Теория равновесных систем

И.А.КВАСНИКОВ

1

# ТЕРМОДИНАМИКА

Издание второе,
существенно переработанное и дополненное

---

*Было допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Физика».*

*Книга удостоена Ломоносовской премии, присужденной Ученым советом МГУ им. М.В.Ломоносова «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике».*

---

Москва • 2002

УРСС

ББК 22.317

*Рецензенты:*

акад. Л. В. Келдыш,
кафедра физики МПГУ им. В. И. Ленина

**Квасников Иридий Александрович**

**Термодинамика и статистическая физика.** Т.1: **Теория равновесных систем: Термодинамика:** Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 240 с. В 3-х т.

ISBN 5–354–00077–7

В основу учебного пособия, написанного в соответствии с программой по теоретической физике, положен курс лекций, читаемый автором на физическом факультете МГУ. Первый том включает в себя материал по аксиоматике макроскопической термодинамики, общим проблемам теории и основным прикладным вопросам.

Пособие разделено на две части: основную, отражающую главным образом материал, включаемый в лекционный курс, и дополнительную — задачи по основному материалу и оформленные в виде задач дополнительные вопросы, не выходящие за рамки тематики, установленной программой.

Для студентов физических специальностей вузов.

Издательство «Едиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 9.
Лицензия ИД №05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 18.02.2002 г.
Формат 70×100/16. Тираж 2100 экз. Печ. л. 15. Зак. №20.

Отпечатано в АООТ «Политех–4». 129110, г. Москва, ул. Б. Переяславская, 46.




**ISBN 5–354–00076–9** (Полное произведение)
**ISBN 5–354–00077–7** (Том 1)

© Едиториал УРСС, 2002

Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, если на то нет письменного разрешения Издательства.

# Оглавление


**Предисловие ко второму изданию** . . . . . 5

**Предисловие к первому изданию** . . . . . 6

**Глава 1. Аксиоматика макроскопической термодинамики и некоторые общие вопросы теории** . . . . . 17

§ 1. Объект исследования . . . . . 17
§ 2. Задание термодинамической системы и ее состояния в макроскопической теории . . . . . 27
§ 3. Физические ограничения термодинамической теории . . . . . 35
§ 4. Начала термодинамики . . . . . 40
а) I начало термодинамики . . . . . 41
б) II начало термодинамики . . . . . 43
в) III начало термодинамики . . . . . 47
г) Замечания к I, II, III началам термодинамики, некоторые общие следствия и немного истории . . . . . 48
д) II начало термодинамики для неравновесных процессов (или вторая часть II начала термодинамики) . . . . . 62
§ 5. Термодинамические потенциалы (общее рассмотрение и два примера их использования в конкретных задачах равновесной теории) . . . . . 64
а) 1-я группа термодинамических потенциалов . . . . . 65
б) 2-я группа термодинамических потенциалов . . . . . 69
в) 3-я группа термодинамических потенциалов . . . . . 70
г) Определение термодинамических потенциалов в рамках макроскопической теории . . . . . 71
д) Аддитивная структура термодинамических потенциалов многокомпонентных систем . . . . . 74
е) Равновесное электромагнитное излучение . . . . . 77
ж) Гальванические и топливные элементы . . . . . 87
§ 6. Экстремальные свойства термодинамических потенциалов, условия термодинамического равновесия и термодинамической устойчивости систем . . . . . 90
а) Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы . . . . . 93
б) Условия равновесия однофазной термодинамической системы во внешнем поле $U(\vec{r})$ . . . . . 99
в) Общие условия равновесия фаз в термодинамических системах . . 104
г) Фазовые переходы 1-го рода . . . . . 106
д) Правило Максвелла . . . . . 110
е) Метастабильные состояния фаз . . . . . 113
ж) Фазовые переходы 2-го рода . . . . . 117
з) Фазовые переходы $\lambda$-типа . . . . . 119
и) Полуфеноменологическая теория фазовых переходов 2-го рода . . . 123
к) Обобщение полуфеноменологической теории. Критические индексы . . . . . 126
§ 7. Обсуждение . . . . . 143

**Задачи и дополнительные вопросы** . . . . . **145**
§ 1. Некоторые математические вопросы . . . . . 145
§ 2. Оценки времен релаксации . . . . . 152
§ 3. Работа в квазистатической термодинамике . . . . . 155
§ 4. Калорические свойства системы, политропические процессы . . . . . 160
§ 5. Термодинамическое задание системы и расчет ее характеристик . . . . 165
§ 6. Условия устойчивости равновесного состояния термодинамической системы . . . . . 174
§ 7. Циклы тепловых установок . . . . . 177
§ 8. Стационарное течение идеального газа . . . . . 182
§ 9. Безэнтропийные методы в термодинамике . . . . . 189
§ 10. Энтропия смешения . . . . . 193
§ 11. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и фазовые переходы 1-го рода . . . 197
§ 12. Фазовый переход в системе Ван-дер-Ваальса . . . . . 201
§ 13. Слабые растворы. Химическое равновесие . . . . . 212
§ 14. Фазовые переходы 2-го рода, поведение систем вблизи критической точки и $\lambda$-переходы . . . . . 221

**Именной указатель** . . . . . **236**

**Предметный указатель** . . . . . **237**

Для ориентировки в общем плане всего учебного пособия и понимания встречающихся ссылок на материал последующих томов, приводим общую схему этих томов (только названия глав, без конкретизации параграфов).

## Том 2. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. Статистическая физика

**Глава 1. Основные положении статистической механики равновесных систем. Распределении Гиббса**

**Глава 2. Идеальные системы в статистической механике**

**Глава 3. Статистическая механика неидеальных равновесиых систем (некоторые вопросы теории)**

## Том 3. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем

**Глава 1. Теория флуктуаций**

**Глава 2. Брауновское движение**

**Глава 3. Некоторые вопросы теории случайных процессов**

**Глава 4. Термодинамическая теория необратимых ироцессов**

**Глава 5. Кинетические уравиения в статистической механике**

(Все главы включают разделы задач и дополнительных вопросов.)

# Предисловие ко второму изданию

Предлагаемое вниманию читателей новое трехтомное издание курса по термодинамике и статистической физике представляет собой полностью переработанный материал двух книг, вышедших в издательстве МГУ в 1987 и 1991 гг.: *И. А. Квасников.* «Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем» (М.: Изд-во МГУ, 1987. 560 с.) и *И. А. Квасников.* «Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем» (М.: Изд-во МГУ, 1991. 800 с.).

Первый том настоящего издания включает в себя первый раздел учебного пособия по теории равновесных систем. Разделение пособия на две части было связано исключительно с решением технических проблем: после исправления в издании 1991 года всех неточностей, неизбежно возникающих при традиционном для того времени ручном наборе, рациональной переработки некоторых фрагментов пособия и включения целого ряда дополнений, объем и без того достаточно толстой книги увеличился бы до неудобных в эксплуатации размеров.

Признавая целесообразность такого решения, следует отметить, что с точки зрения идейных позиций, установившихся в XX веке, такое разделение, мягко говоря, неестественно, так как макроскопическая теория представляет собой неотделимую от статистической физики науку. Хотя она и является предтечей последней и первоначально развивалась как бы автономно, общность исходных положений и задач теории, использование макроскопических понятий в микроскопической теории и проникновение микроскопических представлений о природе теплового движения в макроскопическую термодинамику делает по крайней мере равновесную теорию единым теоретическим разделом современной физики.

В 1992 году Ученый совет Московского государственного университета расширил тематику присуждаемых Ломоносовских премий, включив в состав претендентов также и авторов учебных пособий. Первое издание двухтомного курса по термодинамике и статистической физике стало первым учебным пособием, удостоенным этой премии с формулировкой «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике». Небольшой по тем временам тираж, а также постоянный читательский спрос превратили пособие в букинистическую редкость, что и повлияло на возникновение идеи о его переиздании.

Активную роль в этом мероприятии сыграло издательство УРСС, возглавляемое Доминго Марин Рикой, физиком по образованию, выпускником физического факультета МГУ. Его научный подход к подбору публикуемых материалов обеспечил появление ряда интереснейших изданий по теоретической физике и математике. Автор приносит ему искреннюю благодарность за проведенную работу и то внимание, которое он оказал автору лично и которое было оказано при подготовке данной публикации.

Автор также выражает признательность сотрудникам издательства, успешно доработавшим представленный материал, который и предлагается теперь вниманию заинтересованных читателей.

# Предисловие к первому изданию

Предлагаемая читателям книга[1] образует общий цикл с вышедшим в 1987 г. в Издательстве МГУ учебным пособием автора «Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем», представляя его первую часть. В целом курс «Термодинамика и статистическая физика» является последним из общих разделов теоретической физики (он следует за разделами «механика», «электродинамика» и «квантовая механика») и читается на дневном отделении физического факультета МГУ для студентов IV курса всех специальностей в течение двух семестров. Материал, включаемый в этот раздел теоретической физики, не только обширен, но еще и в известной степени разнороден: за период становления термодинамики и статистической физики как науки, охватывающий наиболее продуктивные в научном плане годы XIX и XX столетий, произошло заметное расслоение первоначально единой «теории теплоты» на отдельные разделы, которые стали развиваться затем как вполне самостоятельные теоретические направления. Предназначенный для общей студенческой аудитории курс включает только самые основные, традиционные и ставшие как бы обязательными и определяющими индекс общей теоретической грамотности разделы статистической физики и не охватывает, к сожалению, целого ряда важных вопросов современной теории, относящихся к квантовой статистике, теории конденсированного состояния, теории твердого тела и другим, которые уже включаются в программы специальных курсов и кандидатских минимумов.

Данная книга посвящена изложению равновесной теории статистических систем. Это отражено в ее подзаголовке. В учебном плане этот материал предшествует неравновесной теории: он читается на физическом факультете МГУ в осеннем семестре, а неравновесная теория — в следующем за ним весеннем. В связи с этим при немногочисленных ссылках на уже вышедшее пособие, имеющее, как мы видели выше, достаточно пространное наименование, мы будем сопровождать его римской цифрой II и писать ТД и СФ-II[2] (это единственное используемое в книге сокращение) с последующим указанием главы и параграфа. Инверсия в последовательности опубликования пособий по первой и второй частям курса, произошедшая не преднамеренно, а в силу обстоятельств, как всегда в подобных случаях весьма далеких от обсуждаемых в книге проблем, не означает, что автор уступил мнению ряда авторитетных специалистов, полагающих, что изучение статистической физики надо начинать именно с неравновесной теории. Предлагают даже выводить распределение Гиббса (см. гл. II[3] данной книги) с помощью $H$-теоремы (см. ТД и СФ-II, гл. V[4], § 5), т. е. деформировать всю аксиоматику теории. Конечно, неравновесные состояния во времени предшествуют равновесным, и это одна из основных аксиом статистической теории, более того, равновесных систем в буквальном понимании в окружающей нас природе вообще нет. Студент IV курса, который уже получил

---

[1] Имеется в виду: *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1991. 800 с.

[2] Том 3 настоящего издания.

[3] Том 2, гл. 1 настоящего издания.

[4] Том 3, гл. 5 настоящего издания.

предварительную подготовку по вопросам молекулярной теории в рамках общего курса физики и представляет предмет в общих чертах, в вопросах методики обычно пассивен, его не удивить примерами показательного строительства, которое начинается с верхнего этажа и крыши. Однако даже при выборе такого варианта нулевой цикл строительства все равно необходим и, главное, ответственен. Принятие высказанных выше соображений в качестве основных при таком построении курса означало бы, что мы сочли целесообразным исследовать возбужденные состояния системы, не установив структуры того состояния, над которым эти возбуждения сформированы. В квантовой механике подобная «инверсия» вряд ли собрала бы большое число сторонников. Исторически развитие науки на первый взгляд как будто следовало этому обратному ходу. И дело здесь не в том, что начиная с древнейших времен рассмотрению движения в окружающей нас природе уделялось больше внимания, чем отдельным ее статическим состояниям, которые, как в механике, полагались частными случаями. Существенно то, что при становлении статистической механики как теоретической науки основные идеи кинетической теории были высказаны Больцманом почти на 30 лет раньше, чем Гиббс сформулировал (как раз на рубеже XX в.) основы равновесной статистической физики. Понятие статистического равновесия системы многих частиц оказалось сложнее, чем первоначальные кинетические представления о ней. Полное осознание парадоксальности этой исторической инверсии произошло уже в XX в.

Тематика первой части курса, достаточно подробно отраженная в оглавлении, естественным образом распадается на два больших раздела[5]: макроскопическую термодинамику и статистическую механику равновесных систем. Благодаря тому что на физическом факультете удалось спланировать учебный процесс так, что часть обязательного материала переносится на семинарские занятия, которые проводятся по единой системе заданий, то, как правило, первые 7–8 лекций этого курса (осенний семестр включает обычно до 22 лекций) посвящены макроскопической термодинамике (ей же посвящается более трети всех семинарских занятий), а затем уже читается равновесная статистическая механика, представляющая основной материал этого семестра. Автор отказался от возможности объединить оба раздела (тома. — *Прим. ред.*), «растворив» материал первого во втором, чтобы не создавать иллюзии, что макроскопическая теория имеет характер предварительного введения, формулировки и положения которого в дальнейшем при рассмотрении микроскопической теории будут переосмысливаться, уточняться и т. д. Напротив, в этой части закладываются те основные и общие представления теории, без понимания которых развитие микроскопической теории было бы просто невозможным. К таким понятиям следует отнести в первую очередь понятие термодинамической системы с ее особенностями, понятие равновесного состояния такой системы и его свойств, понятия температуры, энтропии, химического потенциала (т. е. величин, не имеющих аналогов в механике) и т. д., наконец, основные начала термодинамики, которые и в микроскопической теории сохраняют свое аксиоматическое значение. Следует отметить, что сама аксиоматика макроскопичеекой термодинамики за прошедшие полтораста лет настолько обговорена и продумана, что ее внутренняя органическая взаимосвязанность (речь идет о квазистатической теории) стала служить примером логического построения теории (после, конечно, теоретической механики). Особо отмечая эту ее особенность, Анри Пуанкаре заметил, что «в термодинамике нельзя сделать ни малейшей бреши, не разрушив всего ее здания» (H. Poincare, 1911).

[5] Тома 1 и 2 настоящего издания.

Каждая глава данного пособия разделена на две приблизительно равные части: первая, являющаяся основной, построена главным образом на лекционном материале, а вторая помимо несложных задач в основном представляет дополнительный материал к обсуждаемой в главе теме, частично включаемый автором в лекционный курс без вынесения его на экзамен и предназначенный для самостоятельной его проработки. Это позволило, во-первых, соблюсти известный принцип Ньютона: «При изучении наук примеры полезнее правил». Во-вторых, читатель получил возможность легко дифференцировать, какой материал пособия является основным, а какой дополнительным, в рамках которого можно в соответствии со своими интересами сделать выбор. И, в-третьих, оформление этих дополнительных сюжетов в виде отдельных задач, в которых условие выглядит иногда как развернутый заголовок, или небольших циклов из них может быть при рассмотрении развернутых вопросов и не всегда органично, но это позволило сохранить в целом удобную формальную структуру, принятую в вышедшем ранее пособии ТД и СФ-II [6)].

Имея богатую и достаточно долгую историю, макроскопическая термодинамика и равновесная статистическая механика нашли свое отражение в достаточно большем числе посвященных им книг и различных руководств. Только в библиотеке физического факультета их можно набрать много десятков. И большинство из них по-своему оригинальны и интересны. Напомним, что существовала давняя традиция, бытовавшая в свое время и на физическом факультете, — посвящать термодинамике целых полгода, материал же по равновесной статистической физике, а также по кинетике вместе буквально уминался до размеров, позволявших разместить его в одном учебном семестре. Такой благоприятный для термодинамики вариант чтения курса, естественно, находил отражение в отдельных книгах по термодинамике и отдельных книгах по статистической физике, которые потом уже начинали самостоятельную жизнь. При принятом теперь на физическом факультете МГУ варианте, когда макроскопическая термодинамика читается практически месяц и когда эта глава не является самой трудной для ее понимания аудиторией (в математическом же отношении она откровенно примитивна) и доминирующей в курсе, возникает необходимость в соответствующим образом сбалансированном учебном пособии или списке рекомендованной литературы. Как-то не в духе времени рекомендовать студентам в качестве «дополнительного чтения» в течение семестра или при подготовке к экзаменам объемные руководства (при общей значительной загруженности учебными и не только учебными делами они в основном игнорируют подобные рекомендации или воспринимают их чрезмерность как форму насмешки). В связи с этим в своем обзоре автор ограничивается абсолютным минимумом дополнительной литературы, воспользовавшись для этого рекомендациями программы по данному курсу, ознакомившись с которым читатель поймет, что рассчитанный на семестр суммарный объем литературы только из этого списка превышает разумные нормы восприятия нормального студента даже в случае его исключительного прилежания. Однако следует заметить, что даже беглое знакомство с этими руководствами (просмотренными хотя бы по принципу рекомендованного рекламами ускоренного чтения страниц «наискосок») весьма поучительно с точки зрения расширения кругозора, так как у читателя появляется возможность сравнить предложенные автором подходы к изложению основного материала с бытующим в литературе.

Итак, по первому тому курса — *Базаров И. П.* Термодинамика. М., 1983. 343 с. — это достаточно популярный учебник университетского уровня, выдержавший несколько изданий. Из известного и неоднократно переиздававшегося цикла учебников

[6)] Том 3 настоящего издания.

по теоретической физике Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица к нам непосредственное отношение имеет том V (Статистическая физика. М., 1970. 583 с.) (по второму тому курса), несколько сложный для студентов не теоретиков. Хорошо известны старшему поколению пособия М. А. Леонтовича «Введение в термодинамику» и «Статистическая физика», переизданные в виде одной книги в 1983 г. (первые два тома курса). Из зарубежных переведенных изданий упомянем два прекрасных руководства: *Хуанг К.* Статистическая механика. М., 1966 и *Кубо Р.* Статистическая механика. М., 1967. Автор считает, что огромную пользу приносит знакомство (пусть даже не доскональное) с оригинальным изложением основных вопросов теории, например, желающему полнее разобраться в методе корреляционных функций можно порекомендовать основополагающую работу акад. Н. Н. Боголюбова «Динамические проблемы в статистической физике» (М., 1946; последнее переиздание см.: *Боголюбов Н. Н.* Избранные труды по статистической физике. Изд-во МГУ, 1979), желающему ознакомиться с идеологией и формулировками самого Гиббса — его монографию «Основные принципы статистической механики» (см.: *Гиббс Д.* Термодинамика. Статистическая физика. М., 1982). Эти рекомендации можно было бы, уже выходя за рамки списка, предлагаемого программой, продолжить и далее, так как почти в каждой изданной у нас книге по статистической физике имеются яркие места и интересные находки, но мы условились выше ограничиться обзором лишь минимального их числа.

Покончив в основном с методическими вопросами, скажем несколько слов об истории предмета. Именно об истории термодинамики и статистической физики как научных направлений, а не о развитии представлений человека о тепле, холоде, огне и сырости. Конечно, современному исследователю идея Аристотеля, жившего в IV в. до н. э., о построении мироздания с помощью четырех изначальных стихий представляется, может быть, и образной, но не научной, и общая концепция его — совсем не материалистической. Все так. Но не надо также забывать, что именно он ввел в обиход слово «физика» (два из его научных трактатов назывались «Physica», от греческого $\varphi\upsilon\sigma\iota\varsigma$ — природа, и «Mechanica») и определил понятие движения в природе как изменения вообще. Трудно, конечно, теперь «думать за Аристотеля». Расплывчатость и общность формулировок и идей древних, а подчас и не очень древних мыслителей так и подталкивают использовать отдельные их положения в нужном для нас смысле, чтобы тем самым как бы подкрепить свою аргументацию их высоким авторитетом. Эти идеи высказывались достаточно неупорядоченно, и были притом самыми разнообразными. Про неправдоподобные и откровенно мистические человечество почти что забыло. Те же, которые оказались созвучными физическим представлениям XIX–XX вв., вспомнили, их повторяют, не переставая удивляться «прозорливости» древних философов (при этом в их расплывчатые формы подчас вкладывают смысл, о котором авторы прошедших времен и не подозревали). Вопрос о воздействии на систему и ее реакции (т. е. изменении ее состояния, ее движения в обобщенном понимании) был далеко не тривиальным, пока натурфилософы не додумались рационально разделить общее изменение состояния системы на отдельные виды движений: тело может смещаться (изменение механического состояния), тело может нагреваться (изменение термодинамического состояния) и т. д., включая и любые сочетания отдельных крайних случаев. Следует заметить, кстати, что предложенное Аристотелем смысловое разделение видов движений на естественные (происходящие самопроизвольно) и вынужденные (происходящие под действием сил), если его отнести к термодинамическим системам, не так уж бессмысленно: самопроизвольное изменение состояния в направлении достижения состояния равновесия составляет существо нулевого начала термодинамики, а пропорциональность скорости вынужденного движения приложенной силе характерна для движения тел в вязкой среде (Аристотель не представлял себе

свободного механического движения и не знал закона инерции, эти представления сформировались много позже, лишь в эпоху Галилея (G. Galilei, 1609)). Однако все же следует признать, что в целом, несмотря на образность и яркость отдельных высказываний, никто из натурфилософов античности разумных с современной точки зрения основ теории теплоты не заложил.

Если обратиться к теории теплоты как к дисциплине, которую проходят на IV курсе физического факультета, то это не часть натурфилософии, а раздел теоретической физики, имеющий достаточно определенное и четкое строение. Возникновение же теоретической физики обычно связывают с работами Ньютона. Именно он (I. Newton, 1687) более трехсот лет назад заложил основы первого ее раздела — теоретической механики, причем сформулировал ее как замкнутый аппарат, который позволил решать любые задачи о механическом движении тел на уровне математического расчета. По ньютоновскому образцу в последующее время стали строиться и другие разделы теоретической физики. В идеальном варианте структуру такого раздела можно представить следующим образом:

а) формируются аксиомы (или начала), исходные положения теории. При этом определяется не только условный язык, не только устанавливается определенная договоренность что и как называть и понимать (т. е. своеобразная «конвенция» взаимопонимания Пуанкаре), но и круг явлений, охватываемый этими началами, и общие ограничения данного теоретического направления (т. е. «конвенция» заключается не для удобства осуществления последующих мысленных экспериментов, а в соответствии с объективной реальностью и с полным пониманием области применимости принимаемых аксиом);

б) формируется математический аппарат теории, например принятые в а) аксиомы записываются в виде замкнутой системы уравнений со всеми условиями, необходимыми для получения (в принципе, конечно) однозначных их решений;

в) приложение этого аппарата для расчета конкретных физических задач (не исключено, что при этом будут разрабатываться специальные математические методы аналитического или численного исследования и т. д. и т. п.). Сопоставление получаемых в результате этих расчетов результатов с экспериментом служит той обратной связью, которая подтверждает, а иногда и корректирует систему исходных аксиом теории и ее ограничений.

Заметим, кстати, что при таком идеальном построении теории некоторые из ее выводов могут быть использованы в качестве части аксиом, которые при этом становятся уже «продуктом» теории (разные варианты обратных постановок проблем). Так что иногда бывает, что вопрос о том, какие именно положения следует выбрать в качестве исходных, а какие должны получаться как следствие, не имеет однозначного решения, и разные авторы подходят к вопросу об аксиоматике по-разному в соответствии со своим пониманием предмета, с принадлежностью к определенной школе и т. п.

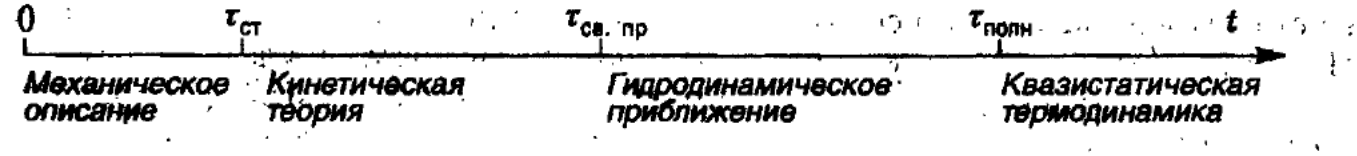
Все сказанное выше относится, естественно, к идеальному варианту воплощения формы построения какой-либо теории. Не надо забывать, однако, что и по отношению к аксиоматике какого-либо из разделов теоретической физики существует своя «проблема Гёделя». Конечно, в связи с развитием машинной техники, методы которой начинают вытеснять аналитический подход, в котором каждый шаг совершается и контролируется исследователем, проблема непротиворечивого построения системы исходных аксиом в математике, которую достаточно остро поставил Курт Гёдель (K. Gödel, 1931) по отношению к исходным ее разделам, становится особенно актуальной.

В теоретической физике дело обстоит все же спокойнее в основном благодаря иному, чем у математиков, подходу к самому процессу исследования. Обычно физики

даже и не обсуждают возможности появления геделевской проблемы (сознательно или делают вид, что не замечают ее) и берут некоторую исходную теоретическую схему (возможно, что и неполную или переопределенную, но освященную авторитетами), называя ее исходными уравнениями, началами или еще как-либо, и если потом по мере развития формализма применительно к конкретным физическим задачам возникает опасность появления нефизических решений, то они не воспринимают это как крах теории или трагедию замысла, а тут же усматривают те дополнительные условия, использование которых исключает появление нефизических результатов, молчаливо полагая, что эти уточнения, реализуемые обычно в виде определенных математических действий или просто рецептов, не имеют, как говорят юристы, обратной силы действия. Особенно ярко это проявляется при использовании физиками полуфеноменологических подходов, так раздражающих математиков, являющихся своеобразным противоядием и против несовершенства исходных позиций, и против непреодолимых трудностей последовательного рассмотрения какой-либо конкретной проблемы, когда считается вполне допустимым по мере ее рассмотрения добавлять необходимые для сохранения общей физической концепции предположения о структуре искомого решения, не всегда даже заботясь о доказательстве того, совместимы ли они с общими исходными положениями теории. И если какое-либо теоретическое построение исследователю с физическим строем мышления кажется достаточно убедительным и воспринимается как доказательство, то это не исключает того, что «математику» оно будет представляться лишь наводящим соображением, — дело в различии подходов: «физик» все время старается не упустить из виду реальность рассматриваемого им явления природы (обычно сложного, так как простые уже давно изучены), проверяя свои выводы на конкретных (иногда модельных) примерах и считая математические трудности по сравнению со смысловыми как бы менее важными, «математик» же, ограничиваясь исследованием даже простой физической ситуации, стремится так сформулировать исходные условия, предположения и аксиомы, чтобы их совокупность позволила бы все дальнейшее рассмотрение представить как последовательность дефиниций, теорем и следствий, т. е. в виде до предела формализованной абстрактной самостоятельно живущей математической схемы.

И еще несколько слов об аксиоматике рассматриваемого нами раздела теоретической физики. Во-первых, это не «один-два-три», где каждый счет — это самостоятельный логический шаг. Основные представления и начала термодинамики и статистической физики воспринимаются лишь в совокупности и целиком, хотя и излагаются в какой-либо последовательности, отвечающей вкусам автора, его опыту и т. д. Во-вторых, стремление математизировать макроскопическую термодинамику вряд ли до конца оправдано и не вызывается какими-либо внутренними заложенными в ней причинами, тем более что эта предпринимаемая некоторыми авторами формализация касается в основном квазистатической теории. Между тем именно квазистатический вариант теории, будучи предельным, физически никогда не реализуется: это самый последний (послегидродинамический) этап эволюции системы, когда фигурирующие в теории интервалы времени $\Delta t$ значительно превышают время релаксации системы к состоянию полного ее равновесия. Небесполезно представить себе заранее (подробно этот вопрос рассматривается во второй части курса, см. ТД и СФ-II, гл. V[7]) последовательность характерных для статистических систем временных масштабов в ее эволюции, которую для системы типа газа из нейтральных частиц можно представить в виде схемы (с.12), на которой указаны характерные временные масштабы: среднее время взаимодействия частиц $\tau_{ст}$, среднее время свободного пробега $\tau_{св.\,пр}$ и время установления

[7] Том 3, гл. 5 настоящего издания.



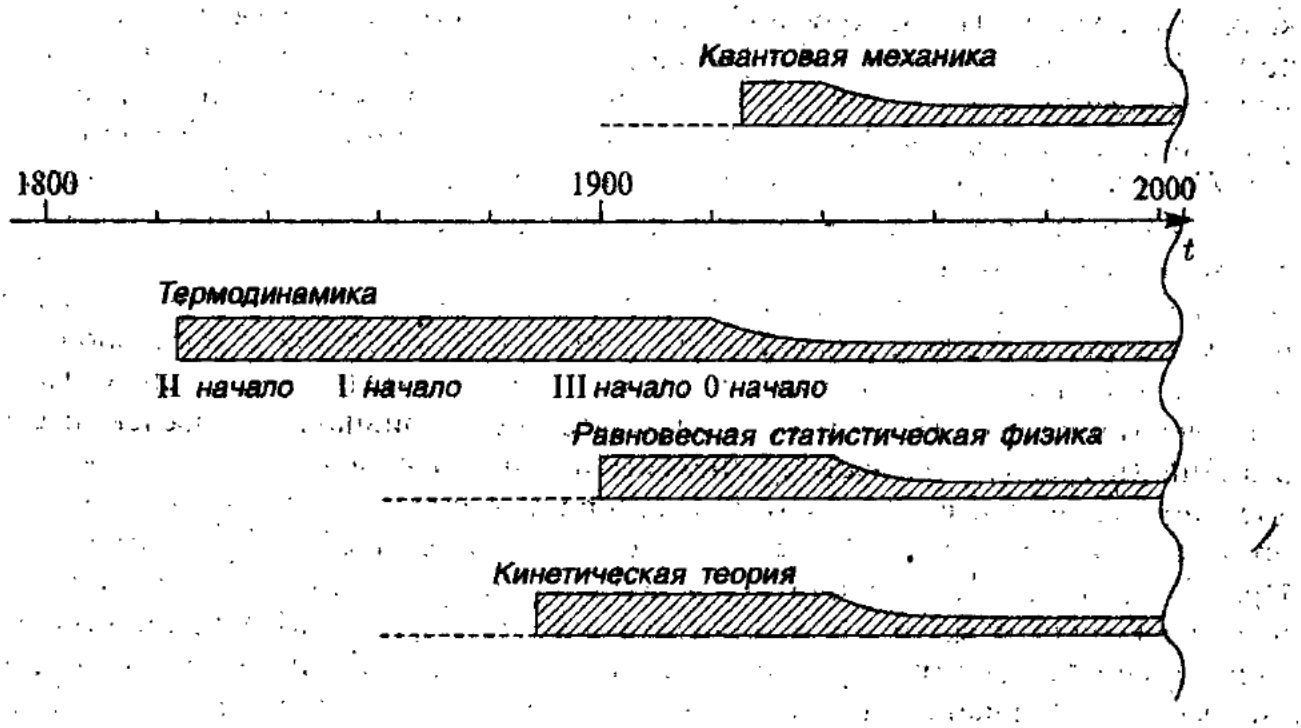

полного состояния термодинамического равновесия $\tau_{полн}$. Соизмеряя необходимые для описания эволюции системы временные интервалы $\Delta t$ с этими масштабами, можно при $\Delta t \lesssim \tau_{ст}$ использовать аппарат механики, при $\Delta t \gg \tau_{ст}$ — кинетической теории, при $\Delta t \gg \tau_{св.\,пр}$ — гидродинамики и только при $\Delta t \gg \tau_{полн}$ — аппарат квазистатической термодинамики и равновесной статистической механики.

Заметим еще, что в термодинамике и статистической теории, рассматривая системы, соразмерные с наблюдателем (мы будем условно называть их системами лабораторных размеров), мы будем фиксировать их состояние не только во времени (т. е. писать $t$ и $t + dt$, где, как уже отмечалось, в случае квазистатической теории $dt \gg \tau_{полн}$), но и в пространстве (или выделять отдельные части системы), т. е. писать $x$ и $x + dx$. И тут следует снова напомнить различие в понимании математической символики в математике и физике. В математике $dx$ и $dt$ — бесконечно малые величины в традиционном идеальном их понимании. В физических теориях (даже в механике) они малы в масштабах, принятых для описания данной системы и происходящих в ней явлений, но при этом всегда остаются значительно больше каких-то характерных «микроскопических» масштабов $\delta x$ и $\delta t$ (в связи с этим величины $dx$ и $dt$ называют иногда физическими или макроскопическими бесконечно малыми величинами). Соответственно переосмысливаются понятия непрерывности функции, ее производной и т. д. Для статистических систем эти масштабы $\delta x$ и $\delta t$ достаточно четко определены, и мы будем об этом своевременно еще говорить.

В связи с проблемой математизации теории отметим еще одну особенность рассматриваемой нами теории. В ее аппарате фигурируют величины, не имеющие аналогов в механике, электродинамике и т. д., которые, так же как $x$ и $t$, прямо или косвенно связаны с нашими ощущениями и показаниями приборов и которые характеризуют те свойства системы, которые появляются в ней в связи с ее многочастичностью. Причем речь идет здесь не о тривиальном введении средних величин (в среднем на частицу системы и т. п.), а о появлении качественно новых (по сравнению с механикой) характеристик системы, использование которых опять же накладывает определенные требования на минимальные масштабы $\delta x$ и $\delta t$. Прежде всего из таких величин, характеризующих особенности систем, состоящих из большого числа частиц, следует отметить температуру $T$. Маленький ребенок, едва научившись говорить, объяснит вам, что такое градусник и что такое температура: ему все это совершенно понятно, и он уже не нуждается в разъяснениях. В зрелом возрасте мы тоже не требуем разъяснений по этому поводу, когда прислушиваемся к прогнозу температуры на завтра. Бытовое осмысление термодинамических понятий, стихийно провоцируемое повседневным общением с окружающим нас миром, притупляет внимание и требовательность по отношению к логическому построению макроскопической теории, к осмысленному выстраиванию в ряд термодинамических понятий. Несмотря на привычную в наше время обиходность температуры как параметра системы, это достаточно сложное понятие, появление которого в физике нового времени обычно связывают с построенным Галилеем (1592) прообразом термометра (не исключено, конечно, что это был не первый термометр на Земле, вспомним, что в древнейших захоронениях были обнаружены даже остатки электрохимических элементов тока явно не внеземного происхождения, появившиеся в Европе лишь в самом конце XVIII в.), а окончательное понимание того, что такое температура на уровне микроскопической теории, связавшей это понятие

со структурой смешанного состояния, произошло лишь в первой четверти XX века. На этом вопросе мы будем еще неоднократно останавливаться в дальнейшем.

При прохождении любого из разделов теоретической физики исторические сведения не только интересны сами по себе, но и необходимы, так как они ориентируют читателя, так сказать, во временном аспекте данной науки, причем тут нужны не только даты. Значительно важнее и поучительнее было бы раскрыть психологию процесса открытия, общую обстановку, остроту дискуссий, характеры отдельных личностей и т. д. Но подобный высокий исторический уровень не вписывается в наши задачи, мы будем излагать наш материал не в его историческом развитии, где что-то запаздывает, что-то опережает, а что-то является вообще заблуждением, а в современном рациональном его построении: последовательность в изложении основополагающих идей — это привилегия учебных пособий. Если же говорить об истории изучаемого предмета в целом, точнее, об общей ее хронологии (собственно история предмета будет раскрываться естественным образом по мере изложения материала), то необходимо заметить, что период становления термодинамики и статистической физики охватывает более столетия (для сравнения: идеология и аппарат нерелятивистской квантовой механики были разработаны за срок в десять раз более короткий). Общая хронология этого процесса представлена на схеме:




Мы видим, что история сложилась так, что в «создании» термодинамики приняло участие не одно (как в случае с квантовой механикой), а несколько поколений ученых-физиков (и среди них — много выдающихся), а отсюда — много точек зрения, различных подходов, формулировок, различных мнений об одних и тех же вопросах, пестрота обозначений и т. д. и т. п. Это объясняет и определенную неоднородность материала, своеобразное смешение микроскопических и макроскопических понятий, молекулярно-кинетических представлений и откровенной феноменологии. Это сказывается и на формальной структуре некоторых разделов изучаемого предмета, в частности термодинамики; в ней устойчиво сохраняется старая традиция (это особенно чувствуется в начальных параграфах гл. I), основывающаяся на использовании словесных логических построений (в данном случае оказывающихся даже более экономными, чем введение математической символики, обозначений, действий и т. п.), а также достаточно примитивный (по сравнению с используемым

в электродинамике и квантовой механике) математический аппарат, оперирующий лишь начальными сведениями из дифференциального и интегрального исчисления. Следует отметить, однако, что эта примитивизация возникает вследствие желания рассмотреть специфически термодинамические эффекты в «маленьком» пространственно однородном кусочке реальной макроскопической системы, и, конечно, сложив эти кусочки (при наличии пространственной неоднородности для учета градиентных эффектов необходимо будет привлечь также и методы неравновесной теории), мы придем к необходимости рассматривать систему уравнений в частных производных типа уравнений гидродинамики с вязкостью, химическими превращениями и т. п., решение которых с соответствующими начальными и граничными условиями в общем случае составит сложнейшую проблему математической физики.

История равновесной статистической механики получилась несколько иной: все основные ее положения и идеи были сформулированы (хотя и на уровне классической теории) одним человеком — Джосайей Гиббсом. Окончательное же оформление равновесной теории как будто бы ждало четверть века до появления квантовой механики, после чего она получила полное свое завершение как современная микроскопическая теория, выводы которой в конечном счете питают те общие проблемы, о которых мы только что говорили. В математическом отношении эта часть теории, использованная даже для рассмотрения пространственно однородного «кусочка» реальной физической системы, практически оказывается очень сложной хотя бы потому, что она должна включать в себя точное решение соответствующей квантовомеханической задачи большого числа частиц (в классической теории этой трудности нет). В связи с этим в статистической механике (и в нашем пособии тоже) уделяется достаточное внимание идеальным системам и моделям, для которых эта квантовомеханическая часть оказывается решенной и на первый план выступают специфические статистические проблемы. Кроме того, результаты рассмотрения точно решаемых моделей психологически воспринимаются как достоверные, так как каждый может воспроизвести самостоятельно все необходимые расчеты (чего нельзя сказать о результатах, получаемых численными методами для гораздо более сложных задач).

Теперь о самом предлагаемом вниманию читателя пособии. Содержание его достаточно подробно отражено в оглавлении, которое предшествует читаемому предисловию, и поэтому в пересказе не нуждается. Хочется сразу отметить, что основной материал всех его четырех глав [8] — это не совсем обработка читаемых лекций (их конспект составил бы тонкую тетрадку), а дополнительные их части — совсем не пособие к семинарским занятиям, так что все в целом — это не развернутая шпаргалка к экзаменам: в этом выпуске содержится больше, чем успевают сказать лектор и показать на доске преподаватель. На сколько материала надо давать больше или меньше — эту меру очень трудно установить в основном из-за того, что она для каждого изучающего данный предмет индивидуальна. Предлагаемый том вместе с ТД и СФ-II [9] — это не энциклопедия «Все о термодинамике и статистической физике от А до Я», а всего лишь учебное пособие, написанное в соответствии с действующей программой. По глубокому убеждению автора любое учебное пособие по профилирующей дисциплине (тем более написанное для студентов-физиков Московского университета) должно не ограничиваться оковами обязательного минимума, а предоставлять определенный простор и право выбора для тех, кто заинтересован не только в получении необходимой записи в зачетной книжке, но и в понимании основ изучаемого раздела теоретической физики и его реальных возможностей (те же, кто заинтересован

[8] Том 1, гл. 1; том 2, гл. 1–3 настоящего издания.

[9] Том 3 настоящего издания.

лишь в первом, могут позволить себе роскошь, имея такое пособие, отмечать [redacted] галочкой, что прочел лектор, а что сократил).

В связи с вышесказанным становится понятным, почему автор пошел по пути подробного (а не конспективного) изложения материала, сопровождая его необходимыми словесными пояснениями и многими рисунками, отказался, как это уже было сделано в пособии ТД и СФ-II [10], от сплошной нумерации формул, столь неуместной в лекционном и учебном курсе, заменив номерные ссылки на предшествующий материал смысловыми, и постарался сделать каждый раздел в какой-то мере автономным (так, чтобы читатель не боялся, пропустив не понравившийся ему кусок текста, не разобраться в дальнейшем материале). Автор не пошел на якобы повышающую информационную емкость изложения систему сокращений типа ТП — термодинамический потенциал, ССР — состояние статистического равновесия и т. п., полагая, что подобное калечение языка себя не оправдывает, так как вводимая «по ходу дела» иероглифическая система записи требует сквозного постраничного чтения книги, и ее уже не раскрыть по мере надобности где-нибудь посередине без переносного вкладыша-словаря-переводчика. Автор полагает, что учебное пособие, используя уже известные примеры последовательных логических построений, должно служить развитию навыков к подобным построениям у студентов как будущих специалистов. Поэтому основное внимание в книге уделено пропаганде регулярных методов исследования, аналитическим построениям и анализу области применимости используемых приближений. В ней нет задач-ребусов и материала для телевикторин. В связи с этим во вторые части некоторых глав включены математические дополнения. Их тематика не выходит за рамки принятых программ по математике, и в общих чертах студенты в ней ориентируются (может быть, в нашем изложении сделаны лишь иные акценты и использованы другие обозначения). Автору не хотелось давать этот материал без вывода (со ссылками на математическую литературу), чтобы не прививать привычку бездумно верить математическим формулам, как это часто делают работники нефизических специальностей. В ходе изложения материала автор указывает имена ученых, которым традиционно приписываются формулировки тех или иных положений, получение соотношений, ставших впоследствии обиходными, и т. д. Вопросам приоритета, которые только в очень немногих случаях оказываются достаточно бесспорными, свойственно не иметь однозначного решения. Большинству из нас, не являющихся специалистами-историками, годами работающими в архивах, располагающими обширными личными картотеками и т. п., удобнее следовать в вопросах авторства установившимся традициям, когда приписывание какому-либо закону или формуле имени определенного исторического лица превратилось уже в терминологию. Вследствие известной человеческой инертности в мышлении исправление «исторических несправедливостей» оказывается очень сложным и часто неэффективным делом, и даже такому авторитетному ученому, как лорд Рэлей, вытащившему из архивного забвения имя Вотерстона (см. гл. II [11], § 6, п. д)), не удалось поколебать «устоявшееся» авторство Максвелла по отношению к известному распределению по скоростям. Трудно представить, как бы видоизменилась история науки, если бы заговорили не только все уцелевшие в разных местах записи, но и не оставившие никаких архивных следов навсегда утраченные материалы, явившиеся вдруг в виде «не сгоревших» рукописей. Автор намеренно (так сказать, «в воспитательных целях») приводит упоминающиеся в тексте фамилии иностранных ученых в оригинальном их написании с целью указать (или хотя бы намекнуть) на правильное их

[10] Том 3 настоящего издания.

[11] Том 2, гл. 1 настоящего издания.

звучание. Искажение фамилий при их «переводах» вошло в традицию, и оно обоюдное. Нас самих всегда коробят образцы «западной» обработки российских имен и фамилий. Конечно, вряд ли кому удастся когда-нибудь заставить, к примеру, литературоведов говорить «Хайне» вместо «Гейне» и т. д. (а уже напечатать «Айнщтайн» вместо «Эйнштейн» ни за что не согласится ни одна редакция), но представителям точных наук, достаточно интенсивно общающимся друг с другом на конференциях и т. п., не к лицу коверкать имена известных зарубежных ученых (можно их и не произносить, если нет к тому расположения, но желательно хотя бы на слух знать правильные фонетические транскрипции).

Задачи высшей школы по подготовке научных кадров всегда были сложны и ответственны. Непрерывно возрастающий поток научной информации неизбежно приводит (даже при ее строгом отборе) к общей интенсификации процесса обучения и неизбежной его рационализации, связанной и с его уплотнением, и с повышением роли индивидуальных видов учебной работы. И если овладение техническими навыками невозможно без практической работы в научных лабораториях соответствующего профиля, то для изучения теоретических разделов, составляющих основы фундаментальных наук, необходимы соответствующие учебные пособия. Освоение студентами III и IV курсов физического факультета теоретических дисциплин (в число которых входит «Термодинамика и статистическая физика») составляет только начало постижения тех основ, без знания которых невозможны ни решения современных технических проблем, ни переход к фундаментальным исследованиям в области самых актуальных разделов современной науки.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность академику А. А. Логунову за внимание к автору и его работе, академику Н. Н. Боголюбову, заведующему кафедрой квантовой статистики, ведущему курс «Термодинамика и статистическая физика» на физическом факультете МГУ, и академику Л. В. Келдышу за рецензирование предлагаемого издания, полезное обсуждение и общую поддержку. Автор искренне признателен доценту В. Д. Кукину, который в течение многих лет являлся лектором параллельного потока. Многочисленные творческие дискуссии с ним способствовали окончательному формированию курса «Термодинамика и статистическая физика», читаемого на физическом факультете, им был предложен целый ряд интересных задач и оригинальных способов рассмотрения отдельных вопросов. С особой признательностью автор хочет отметить роль Р. А. Бунатян, редакционная работа которой послужила несомненному улучшению всего материала пособия в целом.

Глава 1

# Аксиоматика макроскопической термодинамики и некоторые общие вопросы теории

## § 1. Объект исследования

Установим прежде всего, какие системы мы будем рассматривать методами термодинамики и статистической физики и каков круг физических явлений, которые исследуются и описываются методами этих теоретических дисциплин.

Как уже отмечалось в предисловии, термодинамика и статистическая физика — не всеобщая наука. Область ее применимости достаточно четко ограничена исследованием так называемых *термодинамических систем* (или *статистических систем* — равнозначный предыдущему термин, который мы будем использовать наравне с первым). Это в целом достаточно непростое понятие определяется не каким-то одним главным признаком таких систем, а целой совокупностью их основных физических особенностей. При этом они являются не просто характерными чертами, а скорее обязательными признаками тех систем, которые мы называем термодинамическими. Рассмотрим их в удобной для нас последовательности.

**1.** *Это системы большого числа взаимодействующих друг с другом и внешними полями частиц* (а не просто системы «лабораторных размеров», как мы говорили об этом в предисловии). Под словом «частицы» мы в силу сложившейся традиции подразумеваем молекулы, составляющие систему, если она типа газа или жидкости, или группы атомов, располагающиеся по узлам кристаллической решетки в твердом теле. Фигурирующее выше общепринятое и широко используемое словосочетание «большое число» в данном контексте представляет совершенно определенное понятие: это означает, что число частиц $N$ в системе измеряется не штуками, а в масштабе числа Авогадро (A. Avogadro, 1811)

$$N_0 = 6{,}022045\ldots \cdot 10^{23} \approx 6 \cdot 10^{23},$$

т. е. количество вещества и его изменение $dN$ в термодинамических системах определяются в масштабе числа молей $n = N/N_0$ и его долей. В литературе для таких систем часто используется выражение «системы $N$ тел».

Вопрос о том, начиная с какого номера $N$ система начинает проявлять особенности статистической системы, представляется все же не столь схоластическим, как вопрос, с какой по номеру песчинки начинается куча песка. Начиная с 20-х годов нашего века делались опыты со все возрастающим числом шаров, звеньев цепочки и т. д. по выявлению в поведении системы статистических закономерностей. В век ЭВМ бильярдные шары из слоновой кости уже не кидают. Гораздо эффектнее поиграть с ЭВМ, заставив ее решать механическую задачу о движении десятка или сотни упругих шариков. При этом выяснились совершенно поразительные вещи: в системе из сотни упругих «частиц» за время, в течение которого в системе в целом

произойдет сто столкновений (т. е. за время порядка среднего времени свободного пробега), практически полностью устанавливаются равновесное распределение по скоростям и равновесное распределение по координатам. Для систем из десятков частиц для этого требуется, естественно, большее время, но все равно такая система уже проявляет многие характерные для статистических систем свойства.

В этом пункте необходимо отметить также и вторую сторону вопроса — ограничение на $N$ сверху. Так как $10^{23} \gg 1$, то мы при проведении формальных выкладок и обсуждении получающихся результатов будем пренебрегать по сравнению с единицей членами порядка $O(1/N)$, исчезающими при проведении предельной процедуры $\lim\limits_{N\to\infty} f(N)$. Однако с физической точки зрения величина $N$ всегда конечна, т. е. рассматриваемые в термодинамической теории статистические системы — это всегда соизмеримые с исследователем системы лабораторных размеров, для которых отношение $N/N_0$ конечно и которые мы в соответствии со сложившейся традицией называем *макроскопическими системами*.

В связи со сказанным в п. 1 напрашивается естественный вывод: с помощью аппарата механики (классической или квантовой), т. е. методами микроскопической теории, не имеет смысла пытаться целиком описывать поведение систем $N$ тел, причем не только потому, что это технически неосуществимо (в механике аналитически решается задача двух тел; трех — уже в приближениях), но и вследствие того, что для описания макроскопического состояния термодинамической системы естественно использовать и макроскопические параметры, т. е. величины, измеряемые макроскопическими приборами и характеризующие какие-либо из свойств всей системы в целом (или свойства ее макроскопических частей). Чтобы «собрать» такую информацию о системе с микроскопической точки зрения (с точки зрения чисто механического подхода), такой прибор должен успеть за время измерения провзаимодействовать, естественно, с большим числом частиц системы.

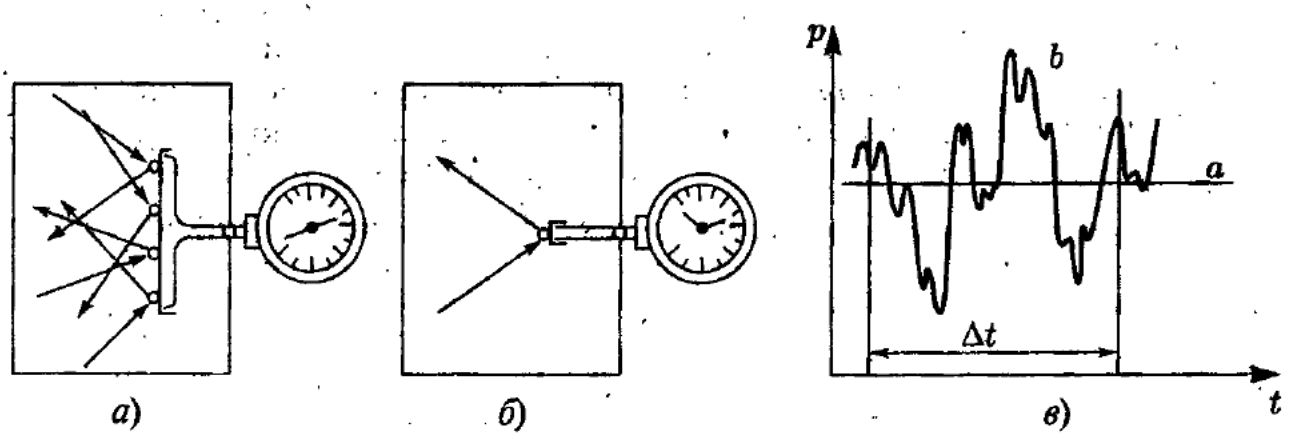



**Рис. 1.** Условные схемы приборов для измерения давления $p$: *а*) «грубого», взаимодействующего с большим числом частиц; *б*) «точного», взаимодействующего с частицами системы по одной. Их показания во времени $t$ схематически представлены на графике *в*)

В качестве примера, поясняющего суть этого вопроса, приведем условную, но достаточно наглядную схему прибора для измерения «механического» параметра $p$ — давления в системе типа газа. На рис. 1, *а*) и *б*) изображены два варианта мембраны некоторого идеального манометра. В «грубом» варианте мембрана большая, она сразу взаимодействует с большим числом частиц, и прибор сразу показывает некоторое среднее значение давления. В более «точном» исполнении мембрана воспринимает удары отдельных молекул, и, чтобы определить давление газа в системе (а не свойства отдельных его частиц), необходимо накопить сведения за многие соударения, т. е. производить измерение достаточно долго с тем, чтобы затем взять сред-

нее за этот промежуток $\Delta t$ (рис. 1, *в*)). Не занимаясь здесь обсуждением вопроса, почему в системах большого числа частиц эти средние имеют одну и ту же величину, мы, во всяком случае с качественной точки зрения, вполне уясняем себе, что или макроскопический прибор, предназначенный для определения какой-либо характеристики всей статистической системы, должен одновременно взаимодействовать с большим числом частиц системы, выдавая соответствующие показания практически сразу, или измерение необходимо производить в течение достаточно долгого (по сравнению с характерной для данного случайного воздействия системы на прибор масштабной единицей времени) интервала времени $\Delta t$ (более подробно эти вопросы обсуждаются в главах, посвященных теории случайных процессов в томе 3).

Кроме макроскопических параметров, имеющих, как, например, давление, механические аналоги, при описании состояний термодинамических систем используются и специфические термодинамические параметры, уже простых механических аналогий не имеющие. К таким параметрам прежде всего относится *температура*. Мы будем обозначать ее символом $T$, если она измеряется в традиционных градусах шкалы Кельвина, и $\theta$, если для этого будут использоваться энергетические единицы,

$$\theta = kT, \quad k = 1{,}380662\ldots \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град} \approx 1{,}38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Равная отношению универсальной газовой постоянной $R_0$ к числу Авогадро постоянная $k = R_0/N_0$ была введена в обиход Максом Планком (M. Planck, 1900), но так как за ним уже числилась постоянная Планка $\hbar = 2\pi\hbar$, то «по понятным причинам» (слова Планка) константа $k$ была названа *постоянной Больцмана*. Иногда удобно выражать температуру в электрон-вольтах. Напомним в связи с этим, что

$$1 \text{ эВ} \approx 1{,}602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \approx 1{,}16 \cdot 10^{4} \text{ К}.$$

Понятие температуры $\theta$ в макроскопической термодинамике вводится, по существу, феноменологически. Мы еще специально остановимся на том, как это делается, в следующем пункте. Природа наградила нас осязанием, и какой предмет «горячее», какой «холоднее» мы часто можем определить просто на ощупь. Привычность этих понятий и повседневная обиходность температуры естественно порождают в нас иллюзию, что по поводу определения, что такое температура, не надо особенно и мудрить — она характеризует «степень нагретости» тел, совершенно бессознательно (или нарочно) забывая при этом, что для определения последней необходимо использовать понятие изменения температуры. Надежды на то, что понятие температуры наиболее последовательно может быть введено не в макроскопической термодинамике, а лишь в статистической механике (т. е. в микроскопической теории), не оправдываются. К примеру, достаточно распространено утверждение, что температура $\theta$ может быть определена с точностью до коэффициента как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу системы, $\varepsilon$. Мало того, что в общем случае такого «совпадения» величин $\theta$ и $\varepsilon$, как мы убедимся в дальнейшем, просто не существует, не надо забывать, что для проведения подобных сопоставлений необходимо полностью проигнорировать (сознательно или нет) тот факт, что операция любого усреднения по равновесному распределению в статистической механике уже включает в себя понятие температуры. О структуре смешанного состояния в равновесной статистической системе мы будем еще говорить в следующих главах данного пособия, посвященных микроскопической теории. Сейчас же, находясь все еще в предварительной стадии обсуждения, заметим, что понятие температуры как макроскопического параметра вводится в макроскопической же теории, а в микроскопическую теорию (в статистическую механику) это понятие переходит, так сказать, по наследству.

**2.** *Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает.* Сформулированный тезис составляет так называемое *нулевое начало термодинамики.* Это свойство специфично для статистических систем и является для них обязательным без всяких исключений. В механике в ряде случаев рассматриваются системы, обладающие тем же свойством (например, маятник в апериодическом режиме, т. е. система с трением), однако в общем случае характерным для механических систем оно не является.

В приведенной формулировке нулевого начала фигурирует термин *состояние термодинамического равновесия.* Мы будем использовать его для обозначения такого состояния, когда *макроскопические параметры системы* (т. е. параметры, измеряемые с помощью макроскопических приборов) *не изменяются с течением времени и когда в системе отсутствуют потоки любого типа.* Заметим, что так как координаты системы, фиксирующие ее положение в пространстве, являются макроскопическими параметрами системы и перемещение системы в пространстве может быть истолковано как наличие макроскопического потока, то приведенное только что определение относится к равновесной системе, неподвижной относительно наблюдателя и его приборов. В простейших случаях обобщение термодинамического рассмотрения равновесных состояний на случай движущихся систем не составляет особого труда: для равномерно перемещающейся системы оно тривиально, а для систем, двигающихся с постоянным ускорением или равномерно вращающихся, проблема сводится к соответствующему введению сил инерции, «потенциал» которых, определенный в масштабах рассматриваемой системы, может быть отнесен к воздействию на систему внешнего статического поля. По поводу использования термодинамического описания состояний локальных областей в целом неоднородной и даже неравновесной системы мы сделаем соответствующее пояснение в конце § 3.

В макроскопической теории нулевое начало — это обобщение повседневного опыта и наблюдений за термодинамическими системами. В конце концов, системы, не удовлетворяющие этому началу, можно просто исключить из претендентов на звание термодинамических и этим «закрыть» вопрос. С микроскопической точки зрения это утверждение далеко не самоочевидно. Было даже доказано (H. Poincare, 1890), что механическое состояние, например, изолированной системы вовсе не переходит с течением времени в некое «устойчивое» состояние, принимаемое за равновесное, а воспроизводится с заранее обусловленной точностью через конечный промежуток времени. Правда, этот промежуток для системы, состоящей из моля вещества, по самым грубым оценкам включает фактор порядка $10^{N_0}$, так что возраст Вселенной ($10^{17}$—$10^{18}$ с) не составляет в этом масштабе даже и мига. Правда и то, что фиксируемые с помощью макроскопических приборов состояния уже не представляют собой чистых механических состояний. И несмотря на это, все же проблема, связанная с теоремой возврата, имеет несомненный теоретический и принципиальный интерес. Обсуждение этой проблемы (как и вывод теоремы Пуанкаре) — это достояние той части курса, которая посвящена неравновесной теории (см. том 3).

Отметим два важных свойства состояния термодинамического равновесия.

а) В отличие от равновесного состояния в механике состояние термодинамического равновесия в общем случае предполагает наличие беспорядочного теплового движения частиц. Состояние термодинамического равновесия — это *подвижное состояние.* С микроскопической точки зрения параметры такого состояния не фиксированы строго во времени — их значения флуктуируют около средних значений. Флуктуируют также и потоки (числа частиц, энергии и т. д.) около своего равного нулю среднего значения. И теперь становится уже более понятным, что ограничение на число $N$ снизу связано с тем, что при малых значениях $N$ флуктуации

в системе становятся столь значительными (в пространственном и во временном смысле), что мы не всегда можем, располагая заданным временем измерения (или наблюдения) $\Delta t$, зафиксировать самоненарушающееся (т. е. удовлетворяющее нулевому началу) равновесное состояние во всей системе (рис. 2) или ее части. При рассмотрении теории флуктуаций во второй части курса (см. том 3) мы покажем, что средняя величина флуктуаций термодинамических параметров в единицах, отнесенных к их средним значениям, оказывается порядка $N^{-1/2}$, т. е. для систем многих тел, когда $N \gg 1$, спонтанных нарушений состояния равновесия и отступлений от нулевого начала термодинамики практически не бывает.

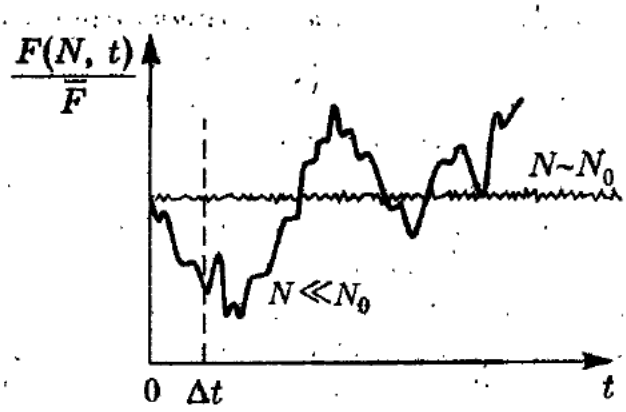



**Рис. 2.** Нарушения нулевого начала термодинамики в системах, состоящих из небольшого числа частиц, в масштабе времени наблюдения $\Delta t$, возникающие вследствие высокого уровня флуктуаций в них

Ограничение на число $N$ сверху в свете обсужденного нами обязательного свойства 2 термодинамических систем естественным образом связывается с тем обстоятельством, что системы существенно больших масштабов, чем лабораторные, т. е. системы макрокосмических масштабов (Вселенная и ее части), не имеют равновесного состояния и хотя бы поэтому (есть и другие причины) в целом термодинамическими системами не являются. Несмотря на то что методы статистической механики используются при рассмотрении некоторых частных задач астрофизики, аппарат статистической механики и термодинамики для таких систем в целом неприменим по самому его построению: все используемые нами термодинамические представления и законы, в частности нулевое начало, установлены на основе многочисленных «земных» экспериментов для систем, которые мы называли макроскопическими, и попытки их экстраполяции на системы совершенно иного рода носят характер скорее «пробного» теоретического эксперимента, чем научного поиска.

б) Состояние термодинамического равновесия имеет своеобразное свойство *термодинамической транзитивности*.

Так как нам сейчас придется говорить о нескольких равновесных термодинамических системах (или частях системы) и их контактах друг с другом, введем несколько условный, но достаточно удобный язык для описания этих контактов. Как уже не раз отмечалось выше, термодинамические системы, являясь «лабораторными» объектами, имеют определенные размеры, которые определяются той емкостью, в которую они заключены. По традиции эту емкость называют сосудом. Сосуд имеет стенки. Возможны и перегородки внутри него, которые делят систему на макроскопические части. Конечно, с физической точки зрения стенка (если она не воображаемая) — это тоже система, состоящая из многих частиц и т. д., т. е. это тоже термодинамическая система, но нас будет интересовать не термодинамика материала, из которого изготовлена стенка, а термодинамика той системы, которая с помощью этих стенок ограничена. В следующем п. 3 обсуждения особенностей термодинамических систем мы специально отметим, что именно многочастичность ($N \sim N_0 \gg 1$) термодинамической системы обеспечивает независимость ее равновесных характеристик от особенностей находящихся с ней в состоянии термодинамического равновесия стенок (от материала, из которого они сделаны, обработки поверхностей, наконец, от формы самого сосуда и т. д.). Поэтому в нашем рассмотрении мы можем сохранить за стенками только их основную функциональную задачу — ограничивать

термодинамические системы пространственно и выделять в них (по мере надобности) макроскопические части. А эту их функцию можно реализовать уже с помощью модельных, с физической точки зрения идеализированных стенок, из которых нам достаточно будет использовать только три простейших варианта.

Вариант стенки $\alpha$ — стенка, не допускающая через себя ни потоков частиц, ни потоков энергии (в знак этого она изображена двойной — как бы стенка идеального дьюаровского сосуда), возможен только механический контакт систем (на рис. 3 $\alpha$ она изображена в связи с этим в виде подвижного поршня). Такую стенку называют адиабатической. Вариант $\beta$ — стенка, не допускающая потока частиц, но допускающая через себя энергетические потоки и механические контакты. Такую стенку называют теплопроводящей, а контакт систем, разделенных этой стенкой, — тепловым контактом. Вариант $\gamma$ — воображаемая стенка (по существу это геометрический объект), через которую проходят и потоки энергии, и потоки частиц, в связи с чем контакт систем (рис. 3 $\gamma$) оказывается и тепловым и материальным.

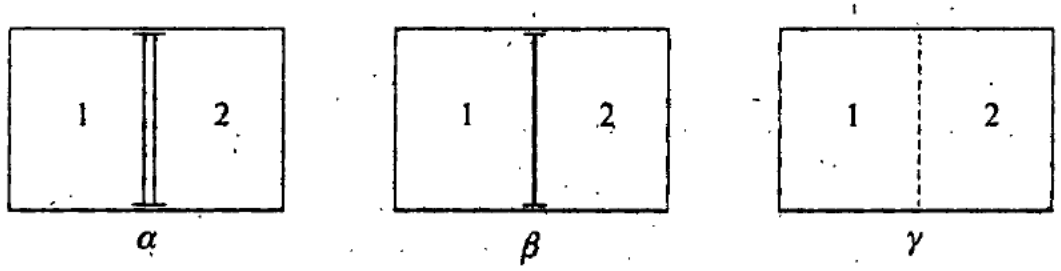



**Рис. 3.** Три основных варианта модельных стенок, наиболее часто используемых в термодинамике: $\alpha$ — адиабатическая; $\beta$ — теплопроводящая; $\gamma$ — воображаемая

С помощью введенных выше понятий свойство транзитивности состояния термодинамического равновесия можно представить уже в конкретной форме: *если равновесная термодинамическая система* 1, *находясь поочередно в тепловом контакте с равновесными же системами* 2 *и* 3, *не изменяет своего состояния термодинамического равновесия, то тепловой контакт систем* 2 *и* 3 *также не нарушит их равновесных состояний*. Эта формулировка условно изображена на рис. 4. Это свойство, имеющее место не только для трех, но и для любого числа систем, позволяет установить общую для всех находящихся в состоянии равновесия друг с другом термодинамических систем единую и не зависящую от места и способа ее измерения характеристику этого равновесного состояния — *температуру*, количественное выражение которой можно определить по величине некоторого механического параметра системы 1, которую по каким-либо соображениям выбирают в качестве термометра.

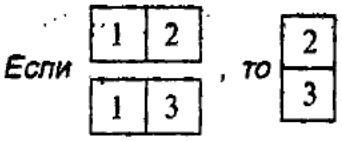



**Рис. 4.** Транзитивность состояния термодинамического равновесия

Рассмотрим несколько подробнее эту проблему, используя немного упрощенный вариант рассуждения, предложенного Максом Борном (M. Born, 1921).

Прежде всего необходимо осознать, что фраза «система находится в состоянии термодинамического равновесия», которую мы обычно достаточно подробно поясняем соответствующими словами, имеет и свое математическое выражение. Положим, что состояние системы фиксируется с помощью некоторого набора макроскопических параметров $(a_1, \ldots, a_n)$. Так как речь идет о состоянии конкретной физической системы, то набор величин $a_i$, (для определенности будем полагать, что он достаточен для фиксации данного равновесного состояния), как показывает практика, никогда не бывает произвольным. Макроскопические характеристики системы связаны друг с друга в том смысле, что изменение (имеется в виду бесконечно малое, виртуальное изменение $\delta a_i$) одного из них вызывает характерное

именно для данной системы бесконечно малое изменение других параметров. Чтобы обеспечить эту взаимообусловленность величин $(a_1, \ldots, a_n)$, достаточно, не вдаваясь в глубины математического анализа этого вопроса, положить, что равновесные значения макроскопических параметров $(a_1, \ldots, a_n)$ связаны некоторым характерным для данной системы соотношением $\Phi(a_1, \ldots, a_n) = 0$.

Пусть теперь ради наглядности системы 1, 2 и 3 суть системы типа газа. Тогда, желая фиксировать их равновесные состояния только с помощью макроскопических параметров механического происхождения (понятие «температура» и другие специфически термодинамические понятия нам как бы вовсе не знакомы), можно в качестве таких параметров использовать объемы этих систем $V_i$ и давления в них $p_i$, $(i = 1, 2, 3)$. Вследствие непроницаемости ограничивающих эти системы стенок числа частиц $N_i$ фиксированы. Равновесие систем 1 и 2 означает, что существует связь между параметрами равновесной термодинамической системы $(1 + 2)$, выражающаяся с помощью некоторой функции $\Phi_{1+2}$:

$$\Phi_{1+2}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0,$$

а равновесие в системе $(1 + 3)$ означает, что при тех же значениях $p_1$, $V_1$ существует некоторая функция $\Phi_{1+3}$, выражающая их связь с величинами $p_3$, $V_3$:

$$\Phi_{1+3}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0.$$

В соответствии с принципом транзитивности (рис. 4) как следствие существования этих соотношений должна существовать также и связь

$$\Phi_{2+3}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0,$$

причем не в каких-то исключительных или специально подобранных случаях, а всегда и автоматически для любых исходных данных и любой тройки взаимно равновесных термодинамических систем. Такая удовлетворяющая этим требованиям структура функции $\Phi_{i+j}$ математикам уже давно известна:

$$\Phi_{i+j}(p_i, V_i; p_j, V_j) = \varphi_i(p_i, V_i) - \varphi_j(p_j, V_j),$$

где $\varphi_i$ — некоторая функция тех аргументов, которые описывают состояние только одной $i$-й системы. Действительно, из условий

$$\Phi_{1+2}(p_1, V_1; p_2, V_2) = \varphi_1(p_1, V_1) - \varphi_2(p_2, V_2) = 0,$$
$$\Phi_{1+3}(p_1, V_1; p_3, V_3) = \varphi_1(p_1, V_1) - \varphi_3(p_3, V_3) = 0$$

автоматически следует

$$\Phi_{2+3}(p_2, V_2; p_3, V_3) = \varphi_2(p_2, V_2) - \varphi_3(p_3, V_3) = 0,$$

а это в свою очередь означает, что в группе равновесных термодинамических систем, которых может быть не три, как в предыдущем рассмотрении, а сколько угодно (более того, в качестве этих систем могут фигурировать разные части одной и той же равновесной системы), равные друг другу функции $\varphi_i(p_i, V_i)$ так зависят от своих аргументов $p_i$, $V_i$, что все оказываются равными некоторой общей постоянной величине

$$\varphi_1(p_1, V_1) = \varphi_2(p_2, V_2) = \varphi_3(p_3, V_3) = \ldots = \varphi_i(p_i, V_i) = \text{const} = \theta,$$

которую и можно принять за меру температуры данного равновесного состояния. Выбирая на роль термометра, например, систему 1, мы можем измерить $\theta$ по показаниям приборов, указывающих величины $p_1$ и $V_1$, например если зафиксировать $V_1$, то манометр $p_1$ можно отградуировать на градусы $\theta$, если зафиксировать $p_1$, то шкала положений поршня $V_1$ может быть использована в качестве шкалы $\theta$ и т. д. Если

система 1 не является системой типа газа, то в роли $p_1$ и $V_1$ будут фигурировать другие физические характеристики, но в конечном счете тоже измеряемые каким-либо макроскопическим прибором типа гальванометра или какого-либо иного электротехнического устройства. Заметим, что у всех находящихся в равновесии друг с другом систем, включая и любые их макроскопические части, одна и та же температура $\theta$, но эмпирические шкалы ее могут быть самыми разнообразными в зависимости от выбора системы, используемой в качестве термометра, способа градуировки шкал и т. п.

Помимо сказанного выше из принципа термодинамической транзитивности следует, что для любой равновесной термодинамической системы существует связь параметров $\{a_i\}$ с температурой $\theta$, в частности для каждой из рассмотренных систем типа газа мы получили

$$\varphi(p, V) = \theta.$$

Это соотношение (и ему подобные тоже) в термодинамике называют *уравнением состояния* данной системы.

Прежде чем перейти к следующему пункту, заметим, что для всех вопросов, обсуждаемых в данном и последующих за ним пунктах, существенно, что силы взаимодействия частиц, составляющих систему, либо короткодействующие с самого начала, либо электромагнитные, которые, как известно, экранируются частицами противоположных знаков и имеют эффективный радиус действия (т. е. те силы, которые на микроскопическом уровне вполне удовлетворительно объясняются и описываются методами квантовой механики и электродинамики). Неэкранируемые силы взаимодействия (имеются в виду гравитационные силы) в наших системах лабораторных размеров (напомним, что моль идеального газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, который умещается в сосуде с линейными размерами порядка 30 см) совершенно несущественны по сравнению с упомянутыми выше, а макроскопические объекты, динамика которых вследствие значительной удаленности отдельных объектов друг от друга практически целиком связана именно с гравитационным взаимодействием, мы уже договорились методами термодинамики не рассматривать.

**3.** По отношению к термодинамическим системам имеет место *термодинамический принцип аддитивности*. Он состоит в утверждении, что все величины, характеризующие или описывающие термодинамические свойства статистических систем, могут принадлежать только к одному из двух классов аддитивности. Сам класс аддитивности определяется в соответствии с тем, как значение данной термодинамической величины реагирует на деление равновесной термодинамической системы на равновесные же макроскопические части. Это деление на части можно осуществить, ставя внутри системы перегородки, изображенные на рис. 3, или еще каким-либо образом, но для определенности все же будем представлять, что оно возникло вследствие вдвигания бесконечно тонкой теплопроводящей стенки $\beta$, разрезавшей исходную равновесную систему на подсистемы 1 и 2. Если исходная система и ее части являются термодинамическими системами, то для их характеристик в соответствии с принципом аддитивности реализуется одна из следующих возможностей.

а) Если значение термодинамической величины при делении системы на части ведет себя как

$$\mathscr{F}_{\text{общ}} = \mathscr{F}_1 + \mathscr{F}_2,$$

то такая величина называется *аддитивной*, или величиной 1-го класса аддитивности (в литературе иногда используют более «заграничное» слово — экстенсивной). Примерами таких величия прежде всего являются число частиц в системе и ее объем:

$$N_{\text{общ}} = N_1 + N_2, \quad V_{\text{общ}} = V_1 + V_2,$$

а также такие величины, как полная энергия системы $\mathscr{E}$, теплоемкость системы $C$, намагничение всей системы $M$ и т. д.

б) Если значение термодинамической величины при делении статистической системы сохраняется для каждой ее части:

$$f_{\text{общ}} = f_1 = f_2,$$

то такую величину мы будем называть *неаддитивной*, или величиной нулевого класса аддитивности (в более «заграничном» варианте — интенсивной). Примером такой величины прежде всего является обсужденная нами в п. 2 температура $\theta$, а также давление $p$ в пространственно однородной системе и все удельные величины, удельная энергия (средняя энергия, приходящаяся на одну частицу системы) $\varepsilon = \mathscr{E}/N$, удельный объем $v = V/N$, удельная теплоемкость $c = C/N$, намагничение (магнитный момент единицы объема) $M/V = mn$, где $m = M/N$ — средний магнитный момент, приходящийся на частицу системы, а $n = N/V = 1/v$ — средняя плотность числа частиц, и т. д. (по возможности мы будем придерживаться правила обозначать величины 1-го класса большими, а нулевого класса — соответствующими маленькими буквами).

Других классов аддитивности в термодинамике просто нет (в нетермодинамических системах вполне допустимы, конечно, и иные варианты).

Прежде всего уясним, какое математическое отражение находит сформулированный нами на словах принцип аддитивности. Придерживаясь идеологии п. 2, мы полагаем, что рассматриваемые нами макроскопические характеристики термодинамических систем определяются как функции параметров $\{a_i\}$, которые фиксируют состояние системы и среди которых есть аддитивные и неаддитивные величины. Из сказанного выше в пп. а) и б) ясно, что величины типа $f$, имеющие одно и то же значение как для всей системы, так и для отдельных ее частей, не должны зависеть от параметров аддитивного типа вообще.

Чтобы представить себе это более конкретно, рассмотрим систему типа газа, для фиксации состояния которой естественно использовать величины $\theta$, $V$, $N$. Для наших целей удобно эти параметры представить в таком виде, чтобы среди них сохранялся только один параметр аддитивного типа, например в виде тройки $\theta$, $v$, $N$, где $v = V/N$. Так как неаддитивная величина $f$ не зависит от того, сколько частиц попало в каждую из подсистем, то число термодинамических параметров, от которых она зависит, не три, а на единицу меньше:

$$f(\theta, V, N) = f(\theta, v).$$

Это не значит, что величина $f$ вообще не зависит от $N$, это значит только, что она зависит от $N$ и $V$ не порознь, а сразу от их отношения $v = V/N$.

Величины типа $\mathscr{F}$ (такие, как $\mathscr{E} = \varepsilon N$, $C = cN$, $M = mN$ и т. д.) пропорциональны числу частиц, попадающих в подсистемы 1 и 2, и их зависимость от выбранной тройки аргументов имеет вид

$$\mathscr{F}(\theta, V, N) = Nf(\theta, v)$$

(отсюда и терминология: величина 1-го класса аддитивности пропорциональна 1-й степени числа частиц, $\mathscr{F} \sim N^1$, а нулевого класса — нулевой степени числа частиц, $f \sim N^0 = 1$).

С микроскопической точки зрения сделанные выше утверждения после всего того, что было сказано в предыдущих пунктах, не представляются неожиданными. Отметим сначала, что форма сосуда, если она не слишком экстравагантна, не является термодинамическим параметром. Действительно, если $L$ — линейный

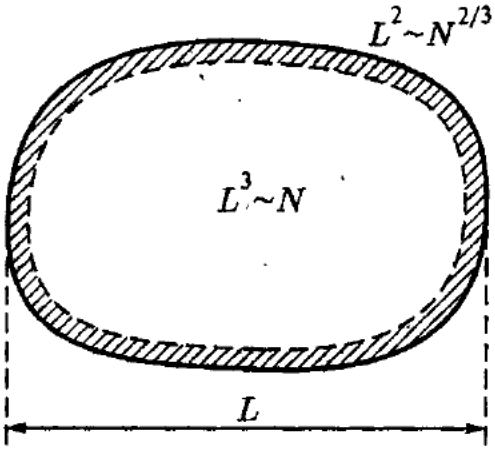



**Рис. 5.** Выделение в термодинамической системе области, в которой частицы начинают реагировать на наличие границы системы

размер системы (отметим сразу, что объем системы $V \sim L^3$), то число частиц, ощущающих наличие стенки или границы системы, определяется величиной области, выстилающей эту границу изнутри. И если площадь этого слоя (совпадающая с площадью стенок сосуда) пропорциональна квадрату линейного размера $L$, то его толщина от геометрии стенки и от $L$ вообще не зависит, а определяется исключительно внутренними причинами (типом взаимодействия частиц, величиной радиуса корреляции, средней длиной свободного пробега и т. п.). Учитывая, что в среднем в единице объема находится $n = N/V$ частиц, получаем, что число частиц, ощущающих стенку, пропорционально числу частиц в степени 2/3 (рис. 5):

$$N_{\text{ст}} \sim L^2 \sim V^{2/3} \sim N^{2/3}.$$

Если учесть, что $N \sim 10^{23}$, то относительная доля частиц, поведение которых хоть как-то связано с границей системы, оказывается величиной порядка

$$N^{2/3}/N = N^{-1/3} \sim 2 \cdot 10^{-8} \ll 1,$$

так что их вклад в общие термодинамические характеристики оказывается ничтожным (в двумерной системе, когда $N \sim L^2$, относительная доля приграничных частиц оказывается порядка $N^{-1/2}$, в одномерной — $N^{-1}$).

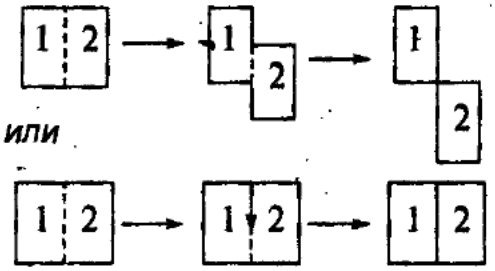



**Рис. 6.** Деление системы на части как следствие изменения формы сосуда

Заметим теперь, что изменение формы сосуда меняет лишь коэффициент при членах типа $N^{-1/3}$. Это относится и к процедуре деления системы на макроскопические части, которую легко представить как следствие изменения формы сосуда (рис. 6) (мы полагаем при этом, что появление стенок не вносит возмущения в те подсистемы, которые эти стенки начинают выделять). Таким образом, при пренебрежении членами порядка $N^{-1/3}$ по сравнению с единицей становится несущественным, производим ли мы это деление реально, мысленно или вообще не производим, какие при этом используются стенки и т. д. Важным оказывается то обстоятельство, что возможность введения в качестве неаддитивных параметров термодинамической системы (помимо температуры $\theta$) удельных величин $f = \mathscr{F}/N$, существование которых как термодинамических параметров системы эквивалентно утверждению термодинамического принципа аддитивности, появилась лишь вследствие того, что мы, учитывая многотельность системы, т. е. полагая $N \gg 1$ и допуская относительную ошибку порядка $N^{-1/3}$, сохранили лишь объемные члены в величинах как типа $\mathscr{F}$, так и типа $f$.

Чтобы автоматически обеспечить появление необходимой аддитивной структуры термодинамических величин, используют специальный прием, называемый *статистической предельной процедурой* (или статистическим предельным переходом). Он заключается в следующем:

а) все выражения, получаемые или используемые в теории (как в макроскопической термодинамике, так и в статистической механике), подвергаются формальной

предельной процедуре:

$$\left.\begin{matrix} N \to \infty, \\ V \to \infty \end{matrix}\right\} \quad \text{при условии} \quad v = V/N = \text{const};$$

б) в качестве гарантированной удерживается только главная по $N$ асимптотика, именно

$$\lim F(\theta, V, N)|_{\substack{N\to\infty \\ v=\text{const}}} = N f(\theta, v)\left(1 + O(N^{-1/3})\right) \overset{\text{as}}{=} N f(\theta, v)$$

для величин аддитивного типа или

$$\lim \Phi(\theta, V, N)|_{\substack{N\to\infty \\ v=\text{const}}} = \varphi(\theta, v)(1 + O(N^{-1/3})) \overset{\text{as}}{=} \varphi(\theta, v)$$

для величин неаддитивного типа.

Отметим еще раз, что статистическая предельная процедура является не двух-, а однопредельной. Не согласованные между собой переходы $N \to \infty$ и $V \to \infty$ не имеют физического смысла, например, произведя сначала переход $N \to \infty$, а лишь затем $V \to \infty$, мы получили бы результаты для сверхплотной системы, наоборот — для пустой, в то время как все реальные физические системы являются системами конечной плотности.

Заметим наконец, что, совершая статистический предельный переход и сохраняя лишь главную по $N$ асимптотику при $N \gg 1$ (что гарантирует выполнение принципа термодинамической аддитивности), мы, естественно, теряем информацию о поверхностных эффектах, и если помимо объемных интересоваться также и ими, то надо будет исследовать и более слабые по $N$ члены, например для величин типа $\mathscr{F}$ не только члены $\sim N^1$, но и члены $\sim N^{2/3}$ (после выделения объемных эффектов эти члены как раз и станут главными).

**4.** *По отношению к термодинамическим системам справедливы I, II и III начала термодинамики.* По традиции их считают основными аксиомами термодинамики (а их выполняемость по отношению к какой-либо системе — признаком ее термодинамичности). Принятие их приводит к формулировке математического аппарата макроскопической термодинамики. Однако для окончательной формализации теории нам не хватает еще хорошо разработанного способа описания самих систем. Мы займемся этим вопросом в следующем параграфе, а затем уже, располагая возможностями математического описания изменений состояния термодинамической системы, сформулируем декларированные в данном пункте все три начала термодинамики.

## § 2. Задание термодинамической системы и ее состояния в макроскопической теории

В наших (т. е. проводимых в термодинамике) исследованиях процедуру задания системы рационально разделить на два момента.

**1.** ***Выбор способа описания системы***, или, что то же, выбор какого-либо определенного набора термодинамических параметров, которые должны характеризовать состояние системы. По существу, этот выбор определяется тем, каким образом мы выделяем (реально или мысленно) исследуемый макроскопический объект из окружающей среды. Эта процедура, естественно, неоднозначна и во многом зависит от тех конкретных задач, которые мы перед собой будем ставить. Рассмотрим наиболее важные для нас и часто используемые способы «выделения» исследуемого нами термодинамического объекта.

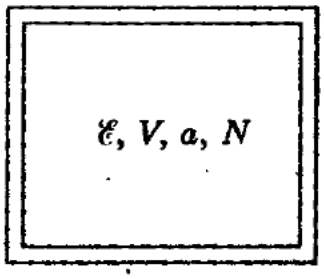



**Рис. 7.** Адиабатически изолированная система

$\alpha$) *Адиабатически изолированная система* (рис. 7): система выделена из окружающего ее мира с помощью адиабатических стенок $\alpha$ (см. § 1, п. 2). Такое выделение системы фиксирует ее объем $V$, число частиц $N$ (или, если система состоит из частиц нескольких сортов, числа частиц каждой из компонент, тогда $N = \{N_i\}$), внешнее поле $a$, проникающее через адиабатические стенки (если этих полей несколько, то $a = \{a_i\}$), и энергию системы $\mathscr{E}$ (энергию всех частиц, составляющих рассматриваемую систему, находящихся внутри адиабатической оболочки). Заметим, что все фиксируемые адиабатическими стенками параметры являются «механическими» величинами, среди них нет ни одного специфического термодинамического параметра.

$\beta$) *Система в термостате* (рис. 8): система выделена с помощью теплопроводящих стенок $\beta$ (см. § 1, п. 2). В рассмотрении участвует уже не одна, а по крайней мере две термодинамические системы: та, которая нас интересует, и система, которая находится с ней в равновесии и которая служит термометром (см. § 1, п. 2). Эту внешнюю (по отношению к интересующему нас объекту исследования) систему мы будем называть термостатом $T$. Свойства его могут быть какими угодно (он может быть большим, маленьким и т. д.), и этим произволом в выборе конкретного устройства термостата мы будем в дальнейшем пользоваться. Главное, что от него пока требуется, — чтобы он показывал свою температуру $\theta_T$, которая согласно условию термодинамического равновесия совпадает с температурой интересующей нас системы $\theta = \theta_T$. Таким образом, этот способ выделения системы фиксирует следующие ее параметры: $\theta$, $V$, $a$, $N$ (вследствие отмеченных ранее свойств теплопроводящих стенок точное (в механическом понимании) значение энергии системы ими не фиксируется).

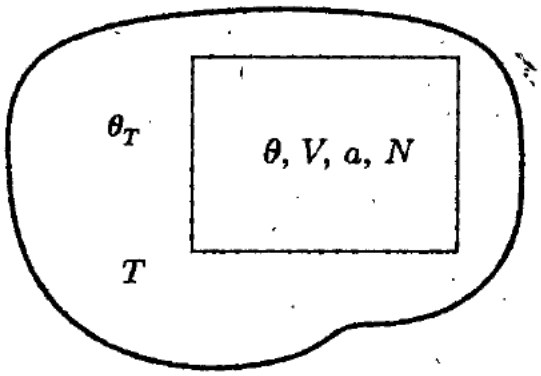



**Рис. 8.** Условное изображение системы в термостате

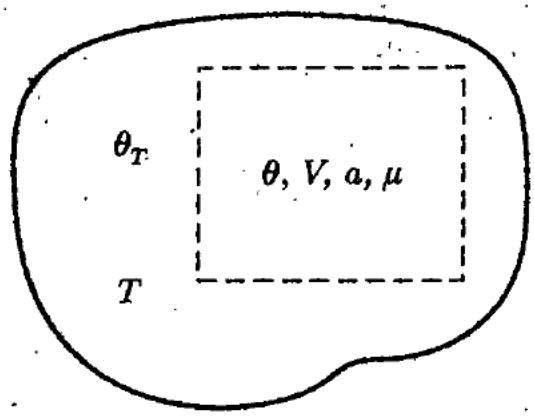



**Рис. 9.** Выделение объекта исследования с помощью воображаемых стенок

$\gamma$) *Система, выделенная воображаемыми стенками* (рис. 9): в некоторой «большой» равновесной термодинамической системе мысленно выделяем некоторую ее часть, которая и является объектом исследования. При этом фиксируются ее объем $V$ (геометрический фактор), температура $\theta$ (совпадающая с температурой остальной части «большой» системы, играющей роль термостата), поля $a = \{a_i\}$. Точное число частиц $N$ пунктирными стенками уже не фиксируется. Однако было бы наивным полагать, что при данном варианте выделения системы для фиксации ее состояния требуется меньшее число термодинамических параметров, чем в случаях $\alpha$ и $\beta$. Да и природа не столь наивна, чтобы ее можно было так просто «обмануть». Вместо параметра $N$ в случае $\gamma$ должен появиться другой параметр, смысл которого нам пока

еще не ясен (он будет установлен несколько позже). Мы обозначим его символом $\mu$ (в случае систем, состоящих из нескольких компонент, $\mu = \{\mu_i\}$).

*б) Система под поршнем* (рис. 10): система отделена от термостата теплопроводящими стенками, как в случае $\beta$, но одна из них подвижна, вследствие чего давление в термостате $p_T$ передается системе. Таким образом, термостат играет по отношению к исследуемой системе роль не только термометра $\theta_T = \theta$, но одновременно и манометра $p_T = p$. Способ $\delta$ фиксирует параметры $\theta$, $p$, $a$, $N$, (точная величина объема системы $V$ не фиксируется вследствие подвижности поршня).

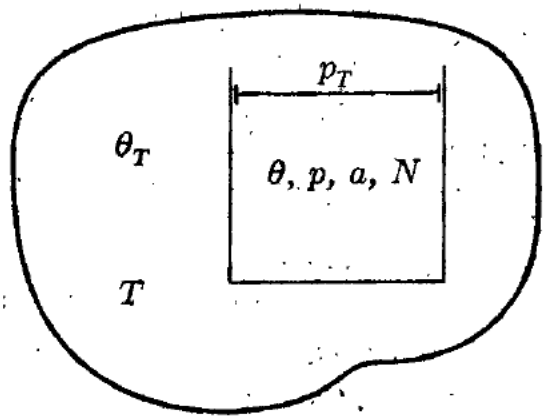



**Рис. 10.** Условное изображение системы, состояние которой фиксируется параметрами $\theta$, $p$, $a$, $N$, как системы под поршнем

Можно, конечно, придумать еще ряд способов выделения системы, но для наших целей будет вполне достаточно этих четырех. Сделаем несколько замечаний по их поводу.

1) Может показаться, что при введении способов $\alpha$, $\beta$ и т. д. мы в отношении фиксации ряда переменных проявили излишнюю строгость, например можно в адиабатически изолированную систему $\alpha$ вставить через стенку очень маленький, практически не возмущающий состояния системы термометр (или соответствующий датчик), и мы будем знать помимо $\mathscr{E}$, $V$, $a$, $N$ еще и температуру $\theta$, в систему, ограниченную теплопроводящими стенками $\beta$, вставить миниатюрный манометр и так измерить еще и давление, и т. п. Однако, как показано на рис. 11, эти может быть «незаметные», и, с точки зрения обывателя, несущественные вставки меняют принцип выделения объекта исследования, сразу переводя один способ в другой (при появлении термометра, приходящего в тепловой контакт с системой $\alpha$, ее энергия $\mathscr{E}$ перестает быть строго фиксированной, появление мембраны манометра в системе $\beta$ переводит ее в класс $\delta$ и т. д.).

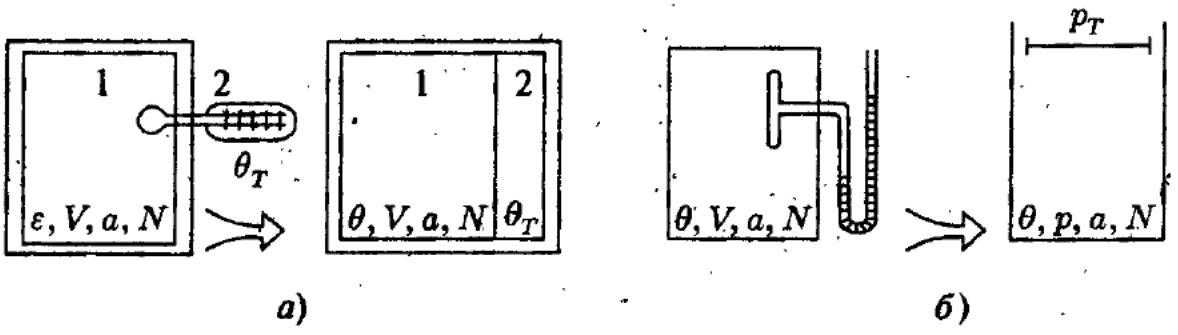



**Рис. 11.** Влияние включения измерительного прибора на способ выделения системы:
*а)* при введении термометра внутрь адиабатически изолированной системы $\alpha$;
*б)* при подсоединении манометра к системе в термостате $\beta$

2) С точки зрения формального механического подхода варианты $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ и $\delta$ соответствуют выбору разных граничных условий, и естественно было бы ожидать, что одна и та же система, помещаемая в сосуды с различными условиями на границах, должна проявлять себя по-разному. Однако специфика термодинамического подхода к исследованию системы $N$ тел состоит в том, что все варианты от $\alpha$ до $\gamma$ и далее совершенно эквивалентны, что соответствующий этим вариантам выбор способа описания системы (который мы делаем по собственному усмотрению) не влияет на ее макроскопические характеристики или какие-либо макроскопические свойства.

Этот вопрос, по существу, нами уже обсужден в предыдущем параграфе (см. п. 3), где мы установили принцип термодинамической аддитивности и сформулировали процедуру статистического предельного перехода: расхождение в результатах, обусловленное различным устройством границ системы, оказывается в относительном выражении порядка $N^{-1/3}$ по сравнению с единицей, предельная статистическая процедура же вообще делает их неразличимыми. И это верно не только для стенок предложенных нами условных моделей, но и любых других, включая вполне «физические» (рис. 12), важно только то, что они выделяют равновесную термодинамическую систему (для неравновесных систем, в которых существуют подпитываемые через стенки внешними источниками энергетические и иные потоки и т. д., такого полного безразличия по отношению к граничным условиям уже, естественно, не возникает).

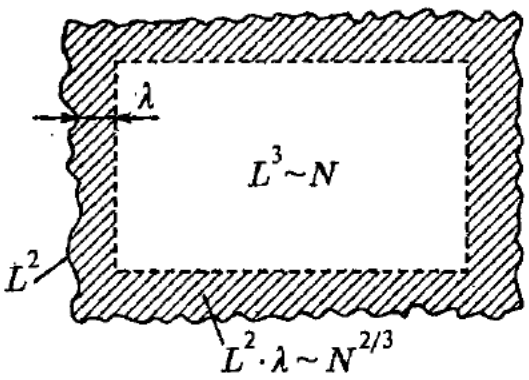



**Рис. 12.** Система многих тел в сосуде со стенками произвольного вида

3) Нечувствительность равновесного состояния термодинамической системы к вариантам выбора граничных условий может быть использована при введении в теоретический обиход целого ряда важных характеристик системы. Приведем только два характерных примера.

В варианте $\alpha$ параметр $\mathscr{E}$ — это энергия системы $N$ тел как она понимается в механике (т. е. это сумма кинетических энергий всех частиц плюс сумма энергий взаимодействия их друг с другом и с внешними полями, включая стенки сосуда). В варианте $\beta$ эта же характеристика системы уже не является независимым термодинамическим параметром, а фигурирует как функция $\theta$, $V$, $a$, $N$, и уже такой простой механической интерпретации не имеет (происходит постоянный обмен энергией с термостатом через стенки), но в главной по $N$ асимптотике эта величина (уже в каком-то смысле средняя) должна совпасть в соответствии с замечанием 2) с величиной $\mathscr{E}$ из варианта $\alpha$:

$$\mathscr{E}^{(\alpha)} \overset{\text{as}}{=} \mathscr{E}(\theta, V, a, N) = N\varepsilon(\theta, v, a).$$

Так понимаемую энергетическую характеристику системы $\mathscr{E}$ в термодинамике называют *внутренней энергией системы*.

В вариантах $\alpha$ и $\beta$ параметр $N$ представляет собой точное число частиц (это звучит несколько парадоксально, но это является издержками идеализации стенок по типу $\alpha$ или $\beta$: никакие реальные стенки обеспечить точность числа частиц $N$ вплоть до единиц не в состоянии в следствии их прилипания к стенкам, проникновения в поры и т. п.). В варианте $\gamma$ в области $V$ находится некоторое уже среднее число частиц (оно выражается как функция $\theta$, $V$, $a$, $\mu$), причем в соответствии с замечанием (2) оно должно совпадать в главной статистической асимптотике с тем, которое фигурировало в случаях $\alpha$ и $\beta$ в качестве независимого аргумента:

$$N^{(\alpha)} = N^{(\beta)} \overset{\text{as}}{=} N(\theta, V, a, \mu) = Vn(\theta, a, \mu),$$

где $n = 1/v = N/V$ — средняя плотность числа частиц.

4) В термодинамике часто говорят о «внешних» и «внутренних» параметрах системы. Мы не будем придерживаться такой терминологии, так как это разделение совершенно условно. Например, внешним параметром (т. е. таким, значение которого определяется расположением внешних по отношению к системе макроскопических объектов, включая стенки и т. п.) в варианте $\beta$ является объем системы $V$

а давление $p = p(\theta, V, a, N)$ является внутренним параметром, а в варианте $\delta$ все наоборот, $p$ — внешний параметр, а $V = V(\theta, p, a, N)$ — внутренний.

5) В соответствии с идеологией нулевого начала термодинамики мы будем полагать, что задание всех параметров состояния равновесной термодинамической системы полностью фиксирует ее макроскопическое состояние. Это в несколько категоричной форме сделанное заявление — не новая аксиома, а само собой разумеющийся вывод: если при одних и тех же значениях выбранного по каким-либо соображениям набора термодинамических параметров две системы (или состояния одной и той же системы) с макроскопической точки зрения чем-то отличаются друг от друга, то это просто означает, что данный набор параметров является неполным и в него надо добавить как раз те величины, которые фиксируют макроскопически обнаруживаемое различие этих систем (этих состояний системы). При этом совершенно не исключается возможность, когда по отношению к некоторым параметрам состояния термодинамические характеристики системы, так сказать, «вырождены», т. е. характеризуются одними и теми же величинами вне зависимости от значений этих параметров (например, вне зависимости от различных пространственных расположений самой системы в случае отсутствия внешних полей, от ее поворотов в случае отсутствия выделенных этими полями направлений и т. д.).

После установления способа описания системы наступает второй момент в процедуре задания статистической системы.

**2.** ***Собственно конкретизация системы.*** И если до сих пор все наши рассуждения и формулируемые положения относились к термодинамическим системам вне зависимости от того, какой подход, макроскопический или микроскопический, будет использоваться для их рассмотрения, то теперь пути этих подходов расходятся принципиально: если в микроскопической теории система задается так же, как в механике и электродинамике, то различие систем в макроскопической теории определяется на феноменологическом уровне (т. е. фиксируется с помощью макроскопических приборов) по их реакции на внешнее макроскопическое же воздействие.

Естественно, что такое воздействие на систему реализуется через стенки (условные или реальные), фиксирующие определенное состояние системы, и так как они тоже являются термодинамическими системами, то их участие в общем энергетическом, материальном и т. д. балансе с практической точки зрения исключить невозможно. Однако, как мы уже договорились в § 1, п. 2б), рассматривая термодинамику только выделенной этими стенками системы, мы совершенно не будем интересоваться, какие энергетические затраты идут на деформацию стенок, каково трение поршня о цилиндр (сухое, мокрое или его вообще нет), какова теплоемкость материала стенок, чем создаются внешние поля и другими чисто внешними по отношению к исследуемой системе аксессуарами. Поэтому вся используемая в термодинамике описательная часть относится именно к выделенной термодинамической системе (или их группе), включая и описание разных типов внешних воздействий и соответствующих этим воздействиям макроскопически фиксируемых характерных реакций самой системы (без учета реакции стенок).

Из всех таких воздействий на систему нас сейчас будут интересовать бесконечно малые возмущения равновесной системы, которые приводят и к бесконечно малым изменениям равновесных значений термодинамических параметров (мы остановимся на обсуждении этого вопроса в следующем параграфе, заметим только, что конечные изменения состояния рассматриваются уже в рамках неравновесной теории) типа виртуальных изменений, рассмотренных в § 1, п. 2б). Так как в феноменологической термодинамике наряду с величинами, имеющими непосредственные аналоги в механике, фигурируют и специфические термодинамические параметры, эти реакции системы на воздействие соответственно разбивают на две группы: реакция

системы по отношению к изменению механических параметров системы, с которой связывают понятие работы термодинамической системы, и реакция системы по отношению к тепловому на нее воздействию — специфически термодинамическое понятие, связанное с возможностью воздействовать на систему через теплопроводящую стенку (механические параметры при этом могут и не изменяться) и понятием количества тепла. Рассмотрим эти возможности по очереди.

а) *Работа термодинамической системы* — это работа в механическом понимании против внешних сил, поддерживающих определенные значения термодинамических параметров системы. Если ради конкретности положить, что система находится в термостате (вариант выделения $\beta$), т. е. состояние фиксируется набором параметров $(\theta, x, N)$, где $x = (V, a) = (x_1, \ldots, x_k)$, то работа системы — это количество энергии, передаваемое системой окружающим ее телам при изменении ее макроскопических параметров $\{x_i\}$. Дифференциальное выражение для работы при бесконечно малом изменении $dx = (dV, da) = (dx_1, \ldots, dx_k)$ записывается по аналогии с соответствующей формулой механики как

$$\delta W = \boldsymbol{X}\, dx = \sum_{i=1}^{k} X_i\, dx_i. \qquad (1)$$

Если, оставаясь под влиянием принятой в механике терминологии, называть величины $x_i$ термодинамическими «координатами», то $X_i$ естественно считать термодинамически сопряженными по отношению к ним «силами». Для бесконечно малого изменения параметра $x$ мы используем математический символ дифференциала $dx$, хотя по отношению к нему справедливы все те замечания, которые были сделаны по этому поводу в предисловии (см. также следующий параграф), т. е. это малое, но измеряемое макроскопическими приборами изменение величины $x$ (мы назвали так понимаемое изменение $dx$ макроскопической бесконечно малой величиной).

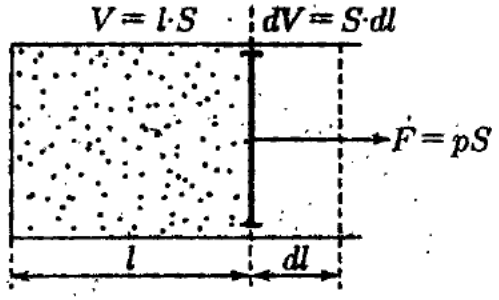



**Рис. 13.** Работа системы по отодвиганию поршня на величину $dl$:
$\delta W = F\, dl = pS\, dl = p\, dV$

В термодинамике сложилось традиционное понимание положительного и отрицательного знака величины работы $\delta W$: если $\delta W > 0$, то система совершает работу, если $\delta W < 0$, то над ней совершается работа

$$\delta W_{\text{внешн}} = -\delta W.$$

Наиболее часто используемый пример (у нас в иллюстративных целях он будет использоваться постоянно) выражения для $\delta W$ — это работа системы, связанная с изменением ее объема (с отодвиганием «поршня», как это изображено на рис. 13, или некоторым более сложным изменением формы сосуда типа выпячивания стенки, которое можно представить как совокупность процессов, изображенных на рис. 13):

$$\delta W = p\, dV.$$

В разделе задач мы введем еще целый ряд выражений для $\delta W$, связанных с изменением электрических, магнитных полей и т. д., имеющих вид аналогичной дифференциальной формы

$$\delta W = \boldsymbol{A}\, da.$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что так как величина $\delta W$ измеряется с помощью макроскопических приборов, то конкретизация системы по ее реакции

на изменение параметров $x = (x_1, \ldots, x_k)$ сводится к заданию величин $X_i = \delta W/dx_i$ как параметров термодинамического состояния

$$X_i = X_i(x_1, \ldots, x_k, \theta, N), \quad i = 1, \ldots, k. \qquad (*)$$

Эти соотношения называются *уравнениями состояния* термодинамической системы (иногда «термическими» уравнениями состояния). Например, для пространственно однородной системы типа газа имеется только одно уравнение состояния

$$p = p(\theta, V, N) = p(\theta, v)$$

(мы учли здесь, что давление является величиной неаддитивного типа).

Заметим, наконец, что конечная работа при переходе ее из равновесного состояния 1 в 2 (рис. 14) определяется суммой величин $\delta W$ или соответствующим ей интегралом, величина которого зависит от пути перехода 1→2, определяемого уравнением кривой $C$, $X_C = X_C(x)$:

$$\Delta W = \int_1^2 \delta W = \int_{x_1}^{x_2} X_C\, dx = \Delta W_C,$$

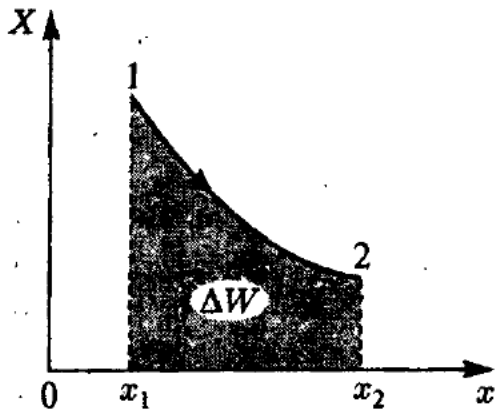



**Рис. 14.** Конечная работа термодинамической системы $\Delta W$ при переходе ее из состояния 1 в состояние 2 вдоль кривой $C$, изображающей промежуточные состояния системы

а это значит, что с математической точки зрения в общем случае величина $\delta W$ не является полным дифференциалом в переменных $(x, \theta, N)$. Зная это заранее, мы использовали для этой бесконечно малой величины символ $\delta W$, а не $dW$.

б) *Тепловое воздействие на систему через теплопроводящие стенки.* Количественно меру этого воздействия (как и в п. а), бесконечно малого) связывают с понятием *количества тепла* $\delta Q$. Это специфически термодинамическое понятие возникло первоначально на основе многочисленных опытов по калориметрированию, во многих случаях достаточно хорошо описываемых уравнениями теплового баланса, которые естественным образом привели к представлениям о некотором «носителе» тепла — *теплороде* — термин, который был введен Антуаном Лавуазье (A. L. Lavoisier, 1770-е годы). В XX в. теплородная идеология терпит полный крах под ударами утверждающегося в науке закона сохранения энергии и молекулярно-кинетических представлений о природе тепла. Мы специально в § 4 остановимся на обсуждении этого всеобщего закона природы в термодинамике, а сейчас, так сказать «авансом», воспользуемся им для определения понятия количества тепла $\delta Q$.

Положим для простоты, что система выделена с помощью непроницаемых для частиц стенок, т. е. $N = \text{const}$. Если это стенки типа $\alpha$, то в соответствии с законом сохранения энергии можно написать, что если система совершает работу $\delta W$, то ее величина точно соответствует убыли энергии этой системы:

$$\delta W = -d\mathscr{E}.$$

Это соотношение выражает известный закон сохранения энергии в механике. Если же для выделения системы используются теплопроводящие стенки $\beta$, то этот баланс величин $\delta W$ и $d\mathscr{E}$ нарушается за счет потоков энергии через такие стенки, и мы получаем в общем случае

$$d\mathscr{E} + \delta W = \delta Q \neq 0.$$

Эта энергия $\delta Q$ и называется количеством тепла, которое система получает (в случае $\delta Q > 0$, или, как говорят, в случае нагревания системы) или отдает (в случае $\delta Q < 0$, т. е. в случае ее охлаждения) через теплопроводящую стенку, соединяющую ее с термостатом.

Количественное определение $\delta Q$ может быть произведено, например, следующим образом: если запретить системе совершать работу $\delta W$, то тепловое воздействие на систему $\delta Q|_{\delta W=0}$ измеряется изменением ее внутренней энергии $d\mathscr{E}$. К примеру, в случае системы типа газа, когда $\delta W = p\,dV$, закрепив поршень, т. е. положив $V = \text{const}$, будем иметь

$$(\delta Q)_V = d\mathscr{E}.$$

Обычно нагревание и охлаждение системы связывают с изменением ее температуры $\theta$ и понятием теплоемкости $C$, введенным в практику еще Джозефом Блэком (J. Black, 1770) (в 1760 г. он ввел калорию как единицу количества тепла, в 1762 — понятие скрытой теплоты фазового перехода):

$$\delta Q = C\,d\theta.$$

Однако задание просто величины $\delta Q/d\theta = C(\theta, V, a, N)$ не имеет особого смысла, так как эта величина зависит не только от значений параметров состояния $(\theta, V, a, N)$, но и от типа процесса, начинающегося из этого состояния. Интересны в этом отношении два случая, которые вообще не характеризуют систему:

- случай $\theta = \text{const}$ — так называемый *изотермический процесс*; если $\delta Q > 0$, то соответствующая теплоемкость $C_\theta = +\infty$, если же $\delta Q < 0$, то соответственно $C_\theta = -\infty$;
- случай $\delta Q = 0$ — так называемый *адиабатический процесс*, для которого ввиду $d\theta \neq 0$ имеем автоматически $C_{\text{ад}} = 0$.

Только из этих примеров становится ясно, что диапазон значений теплоемкости какой-либо термодинамической системы неограничен, $-\infty < C < +\infty$, и, для того чтобы характеризовать ее реакцию по отношению к нагреванию, надо выбрать некоторую определенную процедуру этого нагревания, не совпадающую с приведенными тривиальными возможностями. Естественнее всего (что чаще всего и делается) зафиксировать величины $x = (V, a)$ и $N$. Тогда реакция системы на тепловое воздействие будет определяться величиной теплоемкости

$$C_{VaN} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_{VaN} = C_{VaN}(\theta, V, a, N) = N c_{VaN}(\theta, v, a). \qquad (\text{б})$$

Это так называемое *калорическое уравнение состояния*.

Мы будем полагать, что *термодинамическая система полностью задана, если заданы ее уравнения состояния* (а) *и калорическое уравнение состояния* (б).

Мы покажем в дальнейшем (см. § 4), что этот необходимый минимум — действительно все, что требуется для задания макроскопической системы в термодинамике, т. е. в этом задании, если, конечно, калорическое уравнение (б) совместимо с уравнениями состояния (а) (см. § 4), нет переопределения системы, т. е. нет излишней информации о ней, и что этих уравнений состояния достаточно для расчета с помощью аппарата макроскопической термодинамики всех остальных характеристик термодинамической системы (имеется в виду «прямая» постановка термодинамической задачи; возможны, конечно, и различные «обратные» ее варианты).

Использование удельных термодинамических величин в процедуре задания системы (например, для систем типа газа или жидкости — это два соотношения $p = p(\theta, v)$ и $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$) при проведении термодинамических расчетов

оказывается весьма целесообразным. Если равновесная система пространственно однородна, то преимущества такого приема проблематичны. Однако термодинамическне системы в подавляющем большинстве не свободны, а находятся под действием внешних сил, которые могут быть ответственны за пространственную неоднородность равновесной системы.

Мы будем полагать, что это силовое воздействие на систему можно, как это делается в механике, описать, задавая потенциал внешних сил. Прежде всего, это потенциал, создаваемый стенками, ограничивающими систему. Они «ощущаются» лишь теми частицами, которые находятся от них на расстоянии не более средней длины свободного пробега. Пространственной неоднородности внутри самой системы потенциал стенок не создает, а сам его конкретный вид практически произволен: как мы уже отмечали, особенности взаимодействия частиц со стенкой стираются при проведении предельной статистической процедуры, что позволяет (если в этом появляется необходимость) выбрать наиболее простой и удобный вариант потенциала стенок (см. том 2, гл. 1, § 1).

Пространственную неоднородность вызывают поля, силовое воздействие которых сказывается во всем объеме, занимаемом системой. Это, в частности, сила земного притяжения (если система рассматривается в неинерциальной системе отсчета, то силы инерции, см., например, задачу 20), электрические и магнитные поля, вызывающие поляризационные эффекты в системах, состоящих из заряженных частиц и частиц, обладающих электрическим или магнитным дипольными моментами и т. д. Мы покажем в дальнейшем (см. § 6), что на основе задания уравнений состояния и потенциала внешнего поля можно одними методами термодинамики рассчитать локальные значения плотности числа частиц $n(\vec{r}) = 1/v(\vec{r})$ во всей области внутри системы. Если теперь на основе использования только одних уравнений состояния с фиксированным локальным значением $v(\vec{r})$ (т. е. соотношений $p(\vec{r}) = p(\theta, v(\vec{r}))$ и $c_{VN}(\vec{r}) = c_{VN}(\theta, v(\vec{r}))$) методами термодинамики рассчитать все остальные интересующие нас термодинамические характеристики системы так, как будто этот расчет проводится для «большой» пространственно однородной системы (т. е. определить их как функции всюду одинаковой температуры $\theta$ и заданного значения $v(\vec{r})$), то через зависимость $v = v(\vec{r})$ мы будем знать также и локальные значения этих характеристик.

В связи со сказанным выше становится понятным, что рассмотрение пространственно однородных систем оказывается одной из первоочередных задач макроскопической теории. Вопрос же о допустимых размераз локальных областей в целом равновесной (или квазиравновесно) системы, в которых еще работают методы термодинамики, мы обсудим в следующем параграфе. После решения существенно термодинамической задачи для каждого «кусочка» неоднородной системы определение «интегральных» ее характеристик составит может быть и сложную, но уже чисто техническую проблему.

## § 3. Физические ограничения термодинамической теории

Термодинамика — не всеобщая и не универсальная теория. Сфера ее применимости и ее возможности ограничены. Часть этих ограничений, связанных главным образом с выбором объекта исследования и способа его описания, мы уже отмечали в предыдущих параграфах. Это прежде всего:

а) выбор в качестве объекта исследования только термодинамической системы (т. е. системы, удовлетворяющей всем четырем условиям, сформулированным в п. 1–4 § 1);

б) отказ (только в макроскопической теории) от описания флуктуационных процессов: у нас параметры термодинамического состояния, например, в варианте $\beta$ величины $(\theta, x, N)$ измеряются с помощью макроскопических приборов, т. е. соответствуют средним значениям (см. § 1, п. 1).

Но это еще не все ограничения. Целый класс ограничений связан с тем, что при исследовании термодинамических систем мы в основном рассматриваем лишь простейшие типы происходящих с ними процессов. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Основной тип рассматриваемых в термодинамике процессов — это *квазистатические процессы*. Определяя их как бесконечно медленные процессы, состоящие из бесконечной последовательности равновесных состояний, предельно мало отличающихся друг от друга, мы ясно даем понять: это не реальный процесс, а его специальный предельный случай. Основное преимущество процесса этого типа над другими, в которых может участвовать термодинамическая система — его обратимость, которая обусловлена тем, что согласно определению каждое промежуточное состояние системы, будучи равновесным, безразлично к направлению течения процесса. При этом время $t$ как динамический параметр выпадает из теории, процесс становится как бы безынерционным. Изображая такие процессы графически, мы будем проводить сплошную линию (как это показано на рис. 15 для случая системы типа газа), каждая точка которой представляет собой равновесное состояние системы, и отмечать, если это нужно, стрелкой направление течения этого процесса.

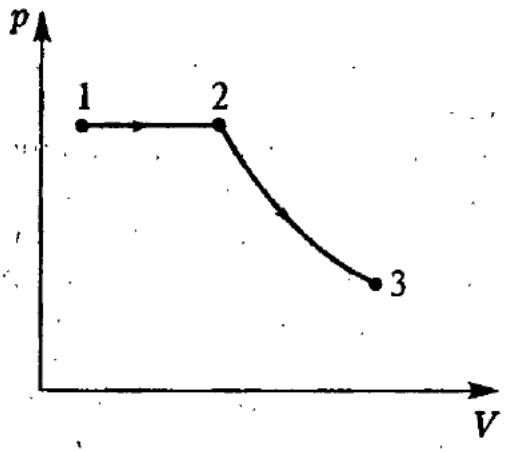



**Рис. 15.** Изображение квазистатического процесса 1→2→3 в виде $p$—$V$-диаграммы

В природе, конечно, таких процессов нет (как и вообще нет ничего идеального). Поэтому необходимо сформулировать критерий квазистатичности термодинамического процесса. Он состоит в требовании, чтобы практически заметные (на используемой нами макроскопической шкале, т. е. определяемые с помощью макроскопических приборов) изменения параметров состояния происходили за время $\Delta t$ (обозначаемое даже как дифференциал $dt$), значительно превышающее время релаксации $\tau$ системы по отношению к изменениям этих параметров:

$$\Delta t \gg \tau.$$

Так как параметры состояния имеют различную физическую природу, то и характерных времен релаксации в общем случае тоже несколько, и они могут заметно отличаться друг от друга по величине. Естественно, что оценка этих параметров хотя бы по порядку величины выходит за рамки термодинамических методов (совершенно так же, как никакой из других существующих ныне теоретических разделов физики сам себя ни оценить, ни обосновать не в состоянии). Примеры таких физических оценок приведены в задаче 6. Остановимся здесь только на окончательных результатах.

Время установления давления или плотности в системе типа газа (волна давления описывается гидродинамическими уравнениями, которые в простейшем случае являются уравнениями гиперболического типа, т. е. второго порядка как по времени, так и по пространственным координатам) связано со скоростью распространения

возмущения в среде — со скоростью звука $c_{зв}$ и линейными размерами системы $L = \sqrt[3]{V}$ соотношением

$$\tau_p \sim \frac{L}{c_{зв}}.$$

Установление равновесных концентраций в двухкомпонентной системе (в смеси газов) — это процесс диффузионного типа, описываемый уравнениями параболического типа (первого порядка по времени и второго по координатам), и если $D$ — коэффициент диффузии частиц одного компонента в другом, то

$$\tau_n \sim \frac{L^2}{D}.$$

Тот же вид имеет оценка для времени установления температуры в системе размеров $L$:

$$\tau_\theta \sim \frac{L^2}{K},$$

где $K$ — коэффициент температуропроводности, значение которого, как и $D$ и $c_{зв}$, можно найти в соответствующих справочниках физических величин.

Порядок этих величин $\tau$ для системы лабораторных размеров может варьироваться от долей секунды до многих часов. В связи с большим различием времен $\tau$ может оказаться, что условия и время проведения эксперимента удовлетворяют условиям квазистатичности по отношению к изменениям какого-либо одного параметра и совершенно не соизмеряются с другим. Тогда последний процесс можно считать как бы вообще не происходящим. Приведем только один пример подобной ситуации: кристалл в «вакууме» (т. е. в сильно разреженной среде) будет испаряться до тех пор, пока вокруг него не образуется насыщенный пар (тогда только наступит равновесие кристалл—пар, если же нет, то он в конце концов испарится целиком), но во многих случаях этот процесс испарения твердого тела протекает настолько медленно, что не только за время лабораторных исследований, но и за время существования человеческой цивилизации никаких заметных изменений в нем обнаружить не удается. Весьма нагляден также пример с системами типа переохлажденной жидкости (стекла, аморфные смолы, сахарная карамель и т. д.), которые при достаточно кратковременном воздействии на них ведут себя как твердые тела, а при длительных — как вязкие жидкости и т. д. Таким образом, условия квазистатичности термодинамического процесса не абсолютны, они определяются свойствами как самой системы, участвующей в этом процессе, так и условиями его проведения.

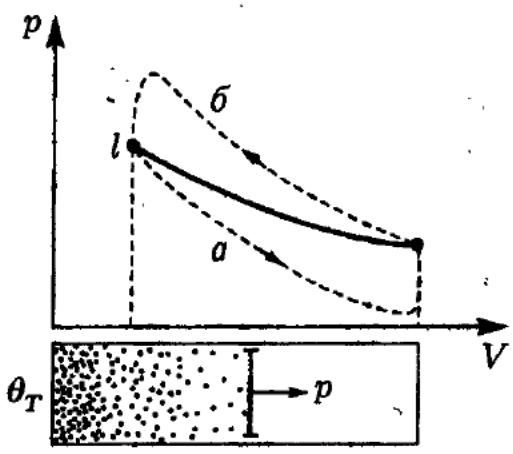



**Рис. 16.** Схема опыта по определению работы системы при нестатическом ее расширении (*а*) и сжатии (*б*)

Остановимся теперь на характере ошибок, вносимых фактической нестатичностью реальных процессов при их аппроксимации квазистатическими. Рассмотрим достаточно наглядный физический пример — расширение газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем и помещенного в термостат (рис. 16). По оси абсцисс отложим координату поршня, указывающую на величину объема газа $V$, а по оси ординат — давление на этот поршень $p'$. При квазистатическом расширении в газе поддерживается всюду одна и та же температура $\theta = \theta_T$ и во всех его точках — одно и то же давление, включая его давление на поршень, $p' = p$. Работа, совершаемая газом при

его квазистатическом расширении, определяется величиной (уравнение состояния $p = p(\theta, V, N)$ газа считается заданным)

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p'(V)\, dV = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V, N)\, dV.$$

Если же поршень отодвигается неквазистатично, т. е. настолько быстро, что этого выравнивания термодинамических параметров не происходит, давление газа на поршень при каком-то промежуточном его положении $V$ оказывается меньшим величины $p(\theta, V, N)$ за счет образования вблизи быстро отодвигающегося поршня своеобразной зоны разрежения:

$$p'_{\text{расш}}(V) \leqslant p(\theta, V, N),$$

и совершенная газом работа при таком расширении $\Delta W'$ оказывается тоже меньшей величины $\Delta W$:

$$\Delta W' \leqslant \Delta W$$

(равенство реализуется в случае квазистатического процесса). При нестатическом сжатии у поршня образуется зона повышенного давления и

$$p'_{\text{сж}}(V) \geqslant p(\theta, V, N),$$

внешняя работа, произведенная над системой, оказывается большей, чем при квазистатическом сжатии, $\Delta W'_{\text{внешн}} \geqslant -\Delta W$, и мы, учитывая, что $\Delta W'_{\text{внешн}} = -\Delta W'$, вновь приходим к заключению, что при реальном сжатии $\Delta W' \leqslant \Delta W$.

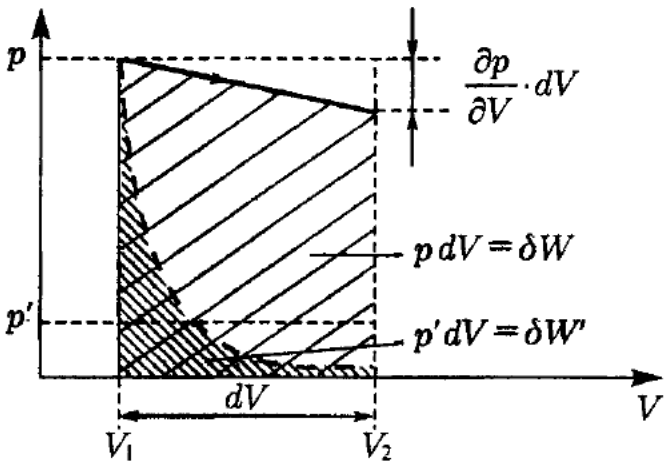



**Рис. 17.** Элементарная работа термодинамической системы при квазистатическом и нестатическом изменении ее объема на макроскопическую бесконечно малую величину

Аналогичное качественное физическое рассмотрение можно провести и для оценки реально совершаемой системой работы, связанной с изменением также и параметров системы $a = (a_1, \ldots, a_k)$.

Обратим теперь внимание на то, что при введении в § 2, п. а) дифференциальной формы для $\delta W$ уже неявно использовалось предположение о квазистатичности «бесконечно малого» изменения объема $dV$ (или какого-либо другого параметра $da$). Действительно, если в математическом анализе при рассмотрении величин типа $\delta W = p\, dV$ с точностью до членов, линейных по $dV$, где $dV = V_2 - V_1$, величину $p$, меняющуюся в диапазоне $dV$ на величину тоже первого порядка $(\partial p/\partial V)\, dV$, можно взять равной исходному ее значению $p = p(V_1)$, то при использовании такого вида дифференциальной формы в термодинамике это можно сделать только в случае квазистатического изменения объема системы, который на рис. 17 обозначен сплошной линией. При очень быстром переходе 1→2 (но таком, что $V_2 - V_1 = dV$ — макроскопическая бесконечно малая величина) о поршень ударится меньшее число частиц, чем при медленном, эффективное давление на него $p'$ будет меньше исходного $p$ уже не на величину первого порядка по $dV$, а существенно меньше:

$$0 < p' < p,$$

и бесконечно малая работа системы $\delta W'$ будет также существенно отличаться от $\delta W$:

$$\delta W' = p'\, dV < \delta W = p\, dV$$

(при сжатии соответственно $dV < 0$ и $p' > p$, и написанное выше неравенство все равно сохраняется).

Обобщая приведенное выше качественное рассмотрение (примеры которого можно лишь умножить) для любых видов производимой системой работы, мы естественным образом приходим к формулировке так называемого термодинамического *принципа максимальной работы*: при переходе термодинамической системы из состояния 1 в близлежащее состояние 2 она может совершить максимально возможную работу только в том случае, если этот переход является квазистатическим:

$$\delta W' \leqslant \delta W. \qquad \text{(а)}$$

Подчеркнем еще раз, что сформулированный принцип является феноменологическим, это не вывод термодинамической теории, а, по существу, обобщение большого числа опытных данных и наблюдений за поведением термодинамических систем.

Аналогичное утверждение можно сделать и по отношению к количеству тепла $\delta Q$. Конечно, такое элементарное и наглядное рассмотрение, в котором все необходимые величины имели бы механический смысл и были непосредственно измеряемы, в данном случае затруднено. Вместо диаграмм процессов перехода 1→2 и 2→1, изображенных на рис. 16, мы должны были бы рассмотреть ситуацию на основе рис. 20 и учесть возникающее при неквазистатическом нагревании расслоение системы на области с разными значениями $\theta$ и т. д. (хотя бы на две области, что сразу вызвало бы необходимость рассмотрения проблем типа тех, которые исследуются в задаче 45). Подобное рассмотрение даже на качественном уровне было бы сейчас преждевременным, так как необходимый для этого параметр $S$ мы еще не вводили даже для квазиравновесных состояний системы. Ограничимся поэтому лишь одним частным случаем. Представим процесс квазистатического нагревания системы (рис. 18) как бесконечно медленный сдвиг системы вдоль источника тепла («термостата»), температура которого растет слева направо. Если же это «скольжение» по термостату происходит с конечной скоростью, то область, в которой температура системы сравняется с температурой находящегося под ней участка термостата, составит только часть системы, а поэтому и тепло $\delta Q'$, сообщенное системе, будет меньше того количества тепла $\delta Q$, которое потребовалось для полного ее прогревания от температуры $\theta_1 = \theta$ до $\theta_2 = \theta + d\theta$, т. е.

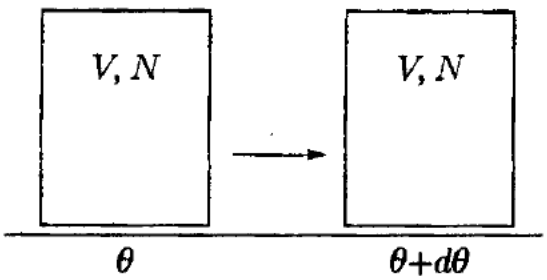



**Рис. 18.** Схема взаимодействия термодинамической системы с термостатом, меняющим свою температуру

$$\delta Q' \leqslant \delta Q. \qquad \text{(б)}$$

Утверждение, составляющее неравенство (б), — это своеобразный *принцип максимального поглощения тепла*, как и принцип максимальной работы (а), он является феноменологическим, обобщающим повседневный опыт. Оба этих утверждения предвосхищают так называемую вторую часть II начала термодинамики, о которой мы будем еще специально говорить в следующем параграфе.

Помимо квазистатических процессов, происходящих с термодинамическими системами в целом, в ряде приложений рассматриваются такие уже неравновесные термодинамические системы, свойства которых можно характеризовать локальными значениями температуры $\theta$, давления $p$, плотности $\rho = mn$ и т. д. Это в первую очередь относится к описанию стационарных явлений переноса методами макроскопической теории (величины $\theta(\vec{r})$, $p(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ и т. д. зависят от координаты $\vec{r} = (x, y, z)$) и явлений, укладывающихся в схему механики сплошных сред, в которой фигурируют те же величины $\theta(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$, $\rho(\vec{r}, t)$ и т. д., но уже зависящие от времени (в уравнениях гидродинамики время $t$ фигурирует уже как динамическая

величина). Более сложных явлений, существенно турбулентных и невоспроизводимых (в отличие от отмеченных выше) многократно во всех своих деталях, мы касаться не будем.

Необходимо в связи с этим четко представлять, как понимаются эти величины и когда вообще можно пользоваться не только понятием локальных термодинамических характеристик, но и установленными для них в макроскопической теории характерными соотношениями.

Итак, условимся понимать локальные термодинамические характеристики в том же смысле, как и для полностью равновесных макроскопических систем, но относить их величины к макроскопически бесконечно малому объекту исследования, имеющему размер $d\vec{r} = dx\,dy\,dz$ и квазистатически меняющему свое состояние за рассматриваемое время $dt$. Это означает, что частиц в объеме $d\vec{r}$ должно быть достаточно много:

$$dx \gg a = \sqrt[3]{V/N}$$

(для системы типа газа при нормальных условиях $a \sim 10^{-7}$ см). Но этого еще недостаточно для того, чтобы область $d\vec{r}$ могла характеризоваться такими же термодинамическими характеристиками, что и большая система. Для этого необходимо, чтобы частицы, находясь в $d\vec{r}$, успевали бы провзаимодействовать друг с другом (а не просто пролетали бы путь $dx$ без столкновений), т. е. размер локальной области должен быть гораздо больше средней длины свободного пробега,

$$dx \gg \lambda_{\text{св. пр}}$$

(для системы типа газа при нормальных условиях $\lambda_{\text{св. пр}} \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см). В соответствии со сказанным выше и фигурирующие в теориях гидродинамического типа интервалы времени $\Delta t$ и $dt$ должны значительно превышать время релаксации $\tau'$, определяющее время образования локальных термодинамических характеристик. Механизм этой релаксации, естественно, совершенно иной природы, чем в большой системе (мы связывали эту релаксацию с распространением волн плотности, диффузией, теплопроводностью и т. д., т. е. с процессами, для описания которых уже используются локальные термодинамические параметры, и поэтому в масштабе $\tau'$ очень медленными), он связан с взаимодействием частиц друг с другом внутри области $d\vec{r}$ и поэтому измеряется в молекулярной шкале времени, в которой масштабной единицей является время свободного пробега:

$$dt \gg \tau' \sim \tau_{\text{св. пр}}$$

(для системы типа газа при нормальных условиях $\tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с). Ограничиваясь здесь лишь качественным обсуждением проблемы локальных термодинамических переменных, заметим, что более подробно она будет освещена во второй части курса, посвященной кинетической теории (см. том 3, гл. 5). И последнее, не выходя в данном курсе за рамки макроскопической теории в ее изначальном понимании, мы не будем в нем обсуждать вопросов, выполняются ли указанные критерии существования локальных термодинамических характеристик в немакроскопических масштабах, используемых или при рассмотрении «газа» из звездных туманностей, или в теории элементарных частиц в субчастичном газе кварков и глюонов, сколь бы соблазнительными эти возможности не представлялись.

## § 4. Начала термодинамики

Перейдем теперь к формулировке основных законов термодинамики, т. е. завершим, наконец, программу, предусмотренную § 1, п. 4.

## а) I начало термодинамики

Это *закон сохранения и превращения энергии* в самом общем его виде, т. е. учитывающий любые формы движения материи. В более образном выражении — это утверждение о невозможности существования вечного двигателя I рода, т. е. такого устройства, которое, воспроизводя свое первоначальное состояние, совершало бы полезную работу, не требуя при этом никаких энергетических затрат (т. е. как бы находясь в адиабатической оболочке $\alpha$).

Непосредственным следствием I начала является вывод об однозначности внутренней энергии $\mathscr{E}$ как функции термодинамического состояния. В соответствии с тем, как мы ввели это понятие в § 2, п. 3 в варианте $\alpha$, величина $\mathscr{E}$ просто является интегралом движения в том смысле, как это понимается в механике, и никаких фантазий относительно «неоднозначности» значения энергии $\mathscr{E}$ не возникает. Если же такая мысль придет в голову при использовании, например, варианта $\beta$, т. е. что при одном и том же наборе переменных $(\theta, V, a, N)$ существуют два макроскопически (т. е. в главной по $N$ асимптотике) различных значения внутренней энергии $\mathscr{E}'(\theta, V, a, N) > \mathscr{E}''(\theta, V, a, N)$, то без изменения термодинамического состояния рассматриваемой системы и окружающих ее тел мы могли бы выделить энергию $\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E}' - \mathscr{E}''$ и использовать ее с какой-либо целью, нарушив тем самым I начало термодинамики.

Однозначность внутренней энергии $\mathscr{E}(\theta, V, a, N)$ означает, что эта величина имеет свойство потенциала в том смысле, что изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 зависит только от начального и конечного состояний системы, сам же процесс перехода 1→2 (рис. 19) может быть любым, даже неквазистатическим (вспомним, что работа системы $\Delta W$ и количество тепла $\Delta Q$ этим свойством не обладают). В связи с этим в случае, когда состояния 1 и 2 «дифференциально» близки друг к другу (т. е. когда $V_2 - V_1 = dV$, $\theta_2 - \theta_1 = d\theta$ и т. д.), это изменение внутренней энергии $\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1$ мы будем обозначать дифференциальным символом $d\mathscr{E}$ (в отличие от $\delta W$ и $\delta Q$).

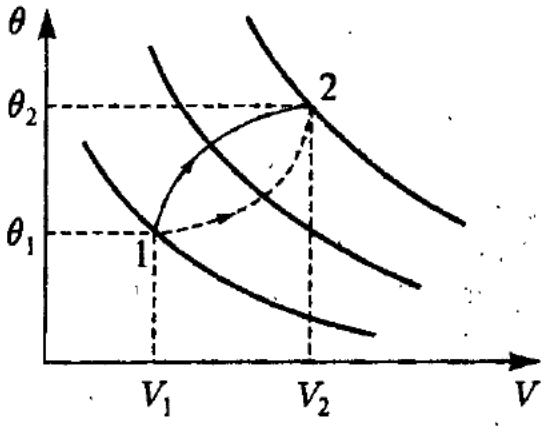



**Рис. 19.** Уровни постоянных значений внутренней энергии газа («эквипотенциальные» поверхности $\mathscr{E}(\theta, V, a, N)$)

Запишем теперь I начало термодинамики для частного случая перехода термодинамической системы из некоторого исходного состояния в близлежащее другое, параметры которого отличаются от исходного на макроскопические бесконечно малые величины. В нашем распоряжении пока три энергетические величины, из них $\delta W$ и $\delta Q$ характеризуют связи системы с окружающими ее телами, а $d\mathscr{E}$ — изменение внутренней энергии самой системы (все величины одинакового аддитивного типа). Итак, I начало применительно к процессу указанного типа представляется в естественной форме баланса энергии: *бесконечно малое изменение внутренней энергии $d\mathscr{E}$ происходит за счет того, что система поглощает количество тепла $\delta Q$, совершает работу $\delta W$ и, если число частиц в системе $N$ не фиксировано, за счет изменения его на величину $dN$*:

$$d\mathscr{E} = \delta Q - \delta W + \mu\, dN. \qquad (1)$$

У нас таким образом появилась новая термодинамическая величина $\mu$, смысл которой достаточно ясен: это изменение внутренней энергии $\mathscr{E}$, связанное с таким способом добавления одной частицы в систему, когда она при этом не совершает

работы и не получает тепла:

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\delta W=0,\, \delta Q=0}$$

(как и в § 2, если $N = (N_1, N_2, \ldots)$, то $\mu = (\mu_1, \mu_2, \ldots)$ и $\mu\, dN = \mu_1\, dN_1 + \mu_2\, dN_2 + \ldots$). Эта величина была названа *химическим потенциалом* (химия тут в общем-то не при чем, изменение может происходить и через проницаемую перегородку типа $\gamma$, а не только в результате химической реакции). Учитывая аддитивный характер внутренней энергии $\mathscr{E}$, можно подумать, что изменение энергии системы, связанное с добавлением в нее одной частицы, совпадает с удельной энергией $\varepsilon = \mathscr{E}/N$. Однако в общем случае это не так. Действительно, согласно виду выражения (I) для дифференциала $d\mathscr{E}$ сама величина $\mathscr{E}$ может быть представлена как функция трех независимых величин аддитивного типа (для простоты мы положили все $a = 0$ и рассматриваем систему типа газа), так как величины $\delta W$, $\delta Q$ и $\mu\, dN$ — совершенно независимые друг от друга воздействия на систему: $N$, $V$ (так как $\delta W = p\, dV$) и некоторого аддитивного параметра, который мы, забегая вперед, обозначим буквой $S$ и приращение которого определяет аддитивную величину $\delta Q = \vartheta(S, V, N)\, dS$. Так как согласно принципу термодинамической аддитивности при выборе этих трех величин в качестве параметров состояния $\mathscr{E}(S, V, N) = N\varepsilon(s, v)$, где $s = S/N$, $v = V/N$, то

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N}\mathscr{E}(S, V, N)\Big|_{\delta W=0,\, \delta Q=0} = \left(\frac{\partial}{\partial N} N\varepsilon\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)\right)_{VS} = \varepsilon - s\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s}\right)_v - v\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_s \neq \varepsilon.$$

Мы ограничимся пока только этим замечанием относительно химического потенциала, в дальнейшем мы будем неоднократно возвращаться к этой важнейшей в термодинамике величине (ближайшая задача — откуда взять ее — будет решена уже в этом параграфе).

Запишем теперь I начало термодинамики (I) для бесконечно малого изменения состояния системы в переменных $(\theta, V, N)$ (параметры $a$ для сокращения формул опускаем), которые и достаточно наглядны, и наиболее часто используются в прикладных задачах. Учтем, что $\delta W = X\, dx = p\, dV + A\, da \to p\, dV$, и что в этих переменных

$$d\mathscr{E}(\theta, V, N) = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} dV + \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} dN.$$

Тогда из (I) будем иметь дифференциальную форму

$$\delta Q = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} - \mu\right] dN. \qquad (\mathrm{I}')$$

Сделаем по ее поводу несколько замечаний.

*Первое* из них — чисто формальное: в термодинамике принято писать частные производные, указывая внизу, какие переменные при этом фиксируются, например

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} = \frac{\partial \mathscr{E}(\theta, V, N)}{\partial V}.$$

Это не роскошь, потому что, как мы уже не раз указывали, для описания термодинамических состояний могут использоваться разные наборы термодинамических переменных, и частная производная, записанная просто как $\partial \mathscr{E}/\partial \theta$, еще не определена, так как могут быть варианты, например

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} = \frac{\partial \mathscr{E}(\theta, V, N)}{\partial \theta}, \qquad \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{pN} = \frac{\partial \mathscr{E}(\theta, p, N)}{\partial \theta}, \qquad \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{V\mu} = \frac{\partial \mathscr{E}(\theta, V, \mu)}{\partial \theta}$$

и т. д. — и все эти величины друг с другом не совпадают.

*Второе:* в правой части (I′) нам кое-что известно, так как термодинамическая система считается заданной с помощью уравнений состояния, известно второе слагаемое первой квадратной скобки $p = p(\theta, v)$. Кроме того, полагая $V = \text{const}$, $N = \text{const}$, имеем

$$(\delta Q)_{VN} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta,$$

откуда следует, что коэффициент при $d\theta$ в правой части (I′)

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} = \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_{VN} = C_{VN}$$

задан как калорическое уравнение состояния $C_{VN} = C_{VN}(\theta, V, N)$. Однако все остальные величины в (I′) уравнениями состояния нам не заданы, что не дает возможности на основе (I′) произвести даже самый простой расчет теплового эффекта какого-нибудь термодинамического процесса.

*Третье:* исключение составляет случай $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ (состав системы неизменен и тепловое расширение системы столь невелико, что работой системы $\delta W$ можно пренебречь). Тогда

$$(\delta Q)_{VN} = C_{VN}\, d\theta = (d\mathscr{E})_{VN}.$$

Условие сохранения энергии $\mathscr{E}$ в процессах $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ дает нам право использовать при расчете тепловых эффектов уравнения теплового баланса, когда для каждой из частей системы

$$\Delta Q_i = C_i \Delta\theta_i = N_i c_i \Delta\theta_i,$$

и в силу закона сохранения энергии для замкнутой системы, составленной из этих частей, будем иметь уравнение теплового баланса

$$\sum_i \Delta Q_i = 0$$

(при учете возможных фазовых переходов этот баланс необходимо дополнить членами вида $\Delta Q_j = q_j \Delta N_j$, где $q_j$ — скрытая теплота фазового перехода в расчете на частицу, $\Delta N_j$ — количество вещества, претерпевшего фазовый переход, химических реакций — членами $\Delta Q_k = \lambda_k \Delta N_k$, где $\lambda_k$ — теплотворная способность соответствующей реакции и т. п.).

## б) II начало термодинамики

Приведем его в аксиоматической формулировке Рудольфа Юлиуса Клаузиуса (R. J. Clausius, 1865): *для любой равновесной* (точнее, квазиравновесной, т. е. участвующей в квазистатическом процессе) *термодинамической системы существует однозначная функция термодинамического состояния* $S = S(\theta, x, N)$, *называемая энтропией, такая, что ее полный дифференциал*

$$dS = \frac{1}{\theta}\,\delta Q, \tag{II}$$

или (с более математической точки зрения): *дифференциальное выражение I начала термодинамики* (I′) *всегда имеет интегрирующий множитель, равный обратной температуре* $1/\theta$.

Физический анализ этого утверждения отложим до раздела обсуждений. Выясним сначала, что дает формула (II) с точки зрения аппарата макроскопической термодинамики.

Прежде всего в квазистатической теории появляется новая термодинамическая величина — однозначная функция термодинамического состояния (т. е. обладающая свойством потенциальности). Это величина аддитивного типа (так как $\delta Q$ — аддитивная величина), т. е. (мы для простоты написания формул, как и ранее, опустим параметры $a$, сохранив из всех переменных $x$ только объем $V$)

$$S(\theta, V, N) = Ns(\theta, v).$$

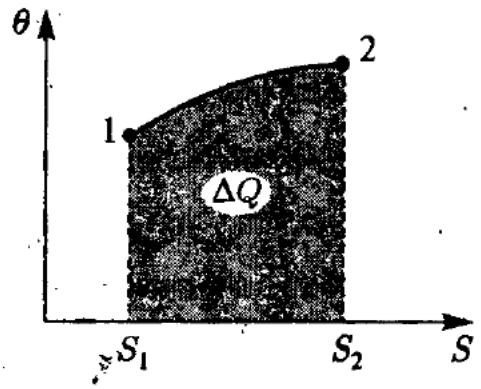



**Рис. 20.** Физический смысл площади, ограничиваемой сверху $\theta$—$S$-диаграммой квазистатического процесса

С появлением величины $S$ в термодинамических формулах можно окончательно исключить символ $\delta$, так как

$$\delta Q = \theta\, dS, \qquad (II')$$

и тогда $S$ будет фигурировать на равных правах с такими параметрами, как $\theta, p, V, \mu, N$ и т. д., в качестве величины, сопряженной в термодинамическом смысле с температурой $\theta$ (появляются пары: $\theta$—$S$, $p$—$V$, $\mu$—$N$ и т. д.), а площадь, ограниченная кривой перехода 1→2 и вертикальными линиями на плоскости $\theta$—$S$ (рис. 20), определяет конечный тепловой эффект этого процесса

$$\Delta Q = \int_1^2 \theta\, dS$$

аналогично тому, как площадь, ограниченная $p$—$V$-диаграммой процесса, определяла работу $\Delta W$.

Но все это — чисто формальные моменты. Главное же значение формулы (II) определяется тем, что величина $dS$ является полным дифференциалом в переменных, определяющих термодинамическое состояние системы: записав эту величину в двух вариантах

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta V} dN =$$

$$= \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \frac{1}{\theta}\left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] dV + \frac{1}{\theta}\left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} - \mu\right] dN$$

и приравнивая смешанные производные

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial \theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial V}\right),$$

получим

$$\frac{1}{\theta}\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial V\, \partial \theta} = -\frac{1}{\theta^2}\left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] + \frac{1}{\theta}\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial \theta\, \partial V} + \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VN},$$

откуда, учитывая, что вследствие потенциальности внутренней энергии

$$\frac{\partial^2 \mathscr{E}(\theta, V, N)}{\partial V\, \partial \theta} = \frac{\partial^2 \mathscr{E}(\theta, V, N)}{\partial \theta\, \partial V},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VN}, \qquad (*)$$

т. е. все квадратные скобки дифференциальной формы (I′) (при восстановлении параметров $a$), кроме последней (с химическим потенциалом), являющиеся коэффициентами при приращениях $dV$ и $da$, выражаются через уравнения состояния $p = p(\theta, V, a, N)$, $A = A(\theta, V, a, N)$:

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial a}\right)_{\theta VN} + A = \theta\left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{VaN}. \qquad (*')$$

Прежде чем обсудить, что дают формулы (*), обратим еще раз внимание на использованное выше при получении (*) равенство смешанных производных от внутренней энергии $\mathscr{E}$. Согласно (*) или (*′) первые производные внутренней энергии по $V$ или $a$ выражаются с помощью уравнений состояния $p = p(\theta, V, a, N)$ или $A = A(\theta, V, a, N)$, а ее производная по температуре определяет калорическое уравнение $(\partial \mathscr{E}/\partial \theta)_{VaN} = C_{VaN}(\theta, V, a, N)$, поэтому равенство ее вторых смешанных производных (или условие потенциальности внутренней энергии $\mathscr{E}(\theta, V, a, N)$) становится условием непротиворечивости уравнений состояния термодинамической системы с ее калорическим уравнением состояния:

$$\frac{\partial C_{VaN}}{\partial V} = \theta\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}\right)_{VaN}, \quad \frac{\partial C_{VaN}}{\partial a} = \theta\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2}\right)_{VaN}. \qquad (*'')$$

Полученные выше как следствие II начала термодинамики в форме (II) соотношения (*) фактически замыкают аппарат макроскопической термодинамики, т. е. позволяют на основе термодинамического задания системы с помощью уравнений состояния рассчитать интересующие нас в макроскопической теории характеристики системы. Покажем это на примере системы типа газа (т. е. в случае $x = V$). Так как зависимость термодинамических величин от $N$ нам заранее известна, то достаточно сформулировать процедуру расчета удельных величин $\varepsilon$, $s$ и т. д. Итак, пусть система задана с помощью двух уравнений состояния

$$p = p(\theta, v), \quad c_{VN} = c_{VN}(\theta, v) = \frac{1}{N} C_{VN}(\theta, V, N).$$

Тогда в соответствии с I и II началами термодинамики имеем следующие следствия, представляющие расчетные программы для определения всех остальных термодинамических характеристик заданной этими уравнениями состояния системы:

а) система уравнений для удельной внутренней энергии

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_{VN}(\theta, v), \\ \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta = \theta\left(\dfrac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p \end{cases}$$

как система дифференциальных уравнений первого порядка в частных производных, правые части которых представляют собой известные (заданные) функции (совместность этих уравнений обеспечивается условием (*″)), определяет эту величину с точностью до не зависящей от $\theta$ и $v$ постоянной $\varepsilon_0$:

$$\varepsilon = \varepsilon(\theta, v) + \varepsilon_0,$$

а всю внутреннюю энергию системы

$$\mathscr{E} = N\varepsilon(\theta, v) + N\varepsilon_0$$

— с точностью до аддитивной (т. е. пропорциональной $N$) постоянной $N\varepsilon_0 = \mathscr{E}_0$. Определение энергии с точностью до постоянной — это общефизическая проблема, не специфическая только для термодинамики. Так как измеряемые физические величины связаны либо с конечными изменениями энергии $\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1$, либо с ее производными, то проблема определения $\mathscr{E}_0$ решается на уровне договоренности о выборе какого-либо рационального начала отсчета энергии (например, энергии основного состояния системы);

б) система уравнений для удельной энтропии

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \dfrac{1}{\theta} c_{VN}(\theta, v), \\ \left(\dfrac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \dfrac{1}{\theta}\left[\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right] = \left(\dfrac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \end{cases}$$

определяет эту величину с точностью до постоянной

$$s = s(\theta, v) + s_0,$$

а всю энтропию системы — с точностью до аддитивной постоянной

$$S = Ns(\theta, v) + Ns_0.$$

Отметим сразу, что по отношению к этой аддитивной постоянной $S_0 = Ns_0$ у нас заранее нет никаких дополнительных соображений, а первых двух начал термодинамики для ее определения явно недостаточно. В тех задачах, для решения которых достаточно знать лишь изменения энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ или ее производные по $\theta$ и $V$, выбор величины $S_0$, естественно, не играет роли. Однако в целом ряде проблем энтропийная константа существенна, и поэтому вопрос об однозначном определении энтропии на уровне I и II начал, которые не дают никаких рекомендаций относительно выбора «начала отсчета» для энтропии, пока остается открытым (вплоть до формулировки III начала термодинамики);

в) химический потенциал системы также может быть рассчитан. После введения этой величины мы получили для него

$$\mu = \varepsilon - s\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s}\right)_v - v\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_s.$$

Нет нужды более скрывать, что введенный нами аддитивный параметр $S$ — это та энтропия, которая определяется соотношением Клаузиуса (II). Если мы теперь запишем соотношение (I) с учетом (II) в виде

$$d\mathscr{E} = \theta\, dS - p\, dV + \mu\, dN,$$

положим $N = \text{const}$ и разделим почленно на $N$, то получим для удельной внутренней энергии $\varepsilon = \mathscr{E}/N$ характерное соотношение $d\varepsilon = \theta\, ds - p\, dv$, из которого сразу следует

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s}\right)_v = \theta, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_s = -p,$$

и мы получаем для химического потенциала формулу

$$\mu = \varepsilon - \theta s + pv,$$

которая позволяет определить его величину в переменных $(\theta, v)$, если, конечно, предварительно выполнены обе программы а) и б) по расчету внутренней энергии $\varepsilon(\theta, v)$ и энтропии $s(\theta, v)$;

г) расчет теплоемкостей любых процессов также несложен. Обозначим буквой $k$ некоторый процесс, заданный, например, в виде линии на поверхности термодинамических состояний, допустимых уравнением состояния $p = p(\theta, v)$. Тогда удельная теплоемкость системы, совершающей этот процесс, запишется как

$$c_k = \frac{1}{N}\left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_k = \theta\left(\frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta}\right)_k = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v + \theta\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_k.$$

Учитывая, что производные $(\partial s/\partial \theta)_v$ и $(\partial s/\partial v)_\theta$ выражаются через уравнения состояния (см. п. б)), получаем

$$c_k = c_{VN}(\theta, v) + \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_k.$$

В частности, если $k$ — это изобарический процесс $p = \text{const}$, то мы приходим к известной формуле

$$c_{pN} - c_{VN} = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2 \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

связывающей разность теплоемкостей $c_p - c_V$ с уравнением состояния $p = p(\theta, v)$. Во втором варианте этой формулы мы учли, что следствием существования связи $p = p(\theta, v)$ является соотношение (см. задачу 1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = -1;$$

д) расчет любых тепловых процессов (включая $N \neq \text{const}$). Для этой цели необходимо использовать полную формулу закона (I′)

$$\delta Q = d\mathscr{E} + p\,dV - \mu\,dN = C_{VN}\,d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} - \mu\right] dN,$$

который с учетом соотношения (*), являющегося следствием II начала термодинамики, можно записать как

$$\delta Q = \theta\,dS = C_{VN}\,d\theta + \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VN} dV - \theta\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{VN} dN.$$

Коэффициенты при $d\theta$ и $dV$ определяются в соответствии с заданными уравнениями состояния, а коэффициент при $dN$ — выражением для химического потенциала, который необходимо рассчитать по программе в). Если помимо $V$ система характеризуется переменными $a$, то в правой части появятся члены $\theta(\partial A/\partial \theta)_{VaN}\,da$, если система многокомпонентна, то последнее слагаемое необходимо заменить на сумму $-\sum_i \theta(\partial \mu_i/\partial \theta)_{VaN}\,dN_i$.

## в) III начало термодинамики

В радикальной формулировке Макса Планка (M. Planck, 1910) имеет вид начального (граничного или предельного) условия для системы дифференциальных уравнений б), определяющих энтропию: полагается, что *при выключении температуры, $\theta \to 0$, энтропия системы также стремится к нулю*:

$$\lim_{\theta \to 0} S(\theta, V, a, N) = 0. \qquad \text{(III)}$$

Тем самым энтропийная константа $S_0 = Ns_0$ в принципе оказывается определенной, а вся формальная схема макроскопической термодинамики — полностью замкнутой.

## г) Замечания к I, II, III началам термодинамики, некоторые общие следствия и немного истории

*I начало* окончательно утвердилось в науке, став основой ее формирования в современном понимании более полутораста лет назад. История сохранила отдельные высказывания натурфилософов прошлого и ученых более позднего времени о сохранении неких свойств «движения» и т. п. Неточность представлений, о каких именно характеристиках этого движения идет речь, и «общность» высказываний позволили даже некоторым современным авторам подтянуть эти явно предварительные соображения, так сказать, задним числом до созвучия с законом сохранения энергии. Между тем закон сохранения энергии — это совершенно конкретное, ясное и не допускающее вариантов истолкования утверждение. Мы привыкли еще со школьной скамьи к понятию энергии и закону ее сохранения, поэтому сейчас, в наше время, трудно себе представить, что вплоть до середины XIX в. человечество (имеется в виду та его часть, которая занималась научными изысканиями) думало по-другому и совершенно искренне полагало, что необходимо еще чуть-чуть хитрости и оно, наконец, придет к созданию вечного двигателя (судя по сохранившимся рисункам, эта проблема волновала даже великого Леонардо).

Утверждение закона сохранения и превращения энергии как всеобщего закона природы явилось этапным моментом в истории познания и сыграло фундаментальную роль не только при формировании теоретического аппарата всей современной физики, но и при установлении материалистического мировоззрения в естествознании и философии.

И дело здесь не в формальном его признании, например, Парижской академией, решившей более не рассматривать проектов вечных двигателей (вспомним, что эта же академия объявила ненаучной идею внеземного происхождения метеоритов на том только основании, что на небе камням просто неоткуда взяться). Всеобщее признание этого закона, обогатившего само понятие материи, охватило к XX в. все отрасли естественных наук и было связано с постоянным его подтверждением в любых, даже на первый взгляд и парадоксальных, ситуациях (вспомним хотя бы историю сделанного на его основе теоретического открытия нейтрино при $\beta$-распаде).

Началось же это признание с довольно частной проблемы определения механического эквивалента теплоты, явившейся на уровне XIX в. ключевой в понимании универсальности понятия энергии в механике и теплотехнике. Решение этой проблемы связывают с работами Юлиуса Роберта Майера (J. R. Mayer, 1842), Джеймса Прескотта Джоуля (J. P. Joule, 1843, правильная фонетическая транскрипция [Dʒu:l] — Джуль) и Германа Людвига Гельмгольца (G. L. F. Helmholtz, 1847, правильнее — Хельмхольц). Именно им обычно и приписывается авторство открытия I начала термодинамики. Следует отметить, что если Джоуль и Гельмгольц, подойдя к этой проблеме с точки зрения физиков-профессионалов, сосредоточили свои усилия на возможно более точном определении величины механического эквивалента, придумывая для этого и затем совершенствуя экспериментальные установки, достаточно хорошо известные из курса общей физики, а также школьного курса, на установлении взаимоотношения исследуемого закона с идеями теоретической механики, достигшей в XVIII в. благодаря работам великих механиков уровня науки в современном понимании этого слова, претендующей в то время на роль всеобщей, то Майер воспринимал эту проблему намного шире. Начав свою трудовую деятельность в качестве корабельного врача, он, естественно, на фоне университетской ученой «элиты» выглядел дилетантом. Будучи целиком без остатка поглощенным проблемой баланса энергии, причем не только в физических, химических, биологических и т. п. системах лабораторных размеров, а в значительно больших масштабах, включающих

нашу планету в целом, Солнце и т. д., он болезненно переживал замалчивание своих работ, представлялся чудаковатым и даже маниакально одержимым, что превратило его в конце концов в мишень для насмешек (включая газетные), а затем привело к нервному расстройству и потере после соответствующего лечения всякого интереса к мучившей его до этого проблеме.

Вряд ли стоит приводить здесь словесные формулировки Майера, Джоуля и Гельмгольца (полученные Майером и Джоулем значения механического эквивалента составляют в кгм/ккал соответственно: 1842 г. — 365; 1845 г. — 425 и 1843 г. — 460; 1849 г. — 424, что близко к принимаемому теперь значению 427 кгм/ккал), их пришлось бы переводить на современный нам научный язык. Термин «энергия» (вместо повсеместно использовавшегося «движущая сила») был введен в научный обиход выдающимся английским (точнее, из Шотландии) теплотехником Вильямом Джоном Ренкиным (W. J. M. Rankine, с 1853 г.), а само это слово, встречающееся еще в трудах Аристотеля (т. е. еще в III в. до н. э.), происходит от греческого $\varepsilon\rho\gamma o\sigma$ — работа и приставки $\varepsilon\nu$, означающей, как говорят, принадлежность корневого слова к чему-то объемному. Дифференциальное выражение I начала в форме (I) (для систем $V = \text{const}$) было также впервые использовано Ренкиным (1849), а затем уже Клаузиусом (1850-е годы) и др. Термин «внутренняя энергия» для величины $\mathscr{E}$ начал использоваться Вильямом Томсоном (1852), Клаузиусом (1876), а затем уже и всеми другими.

*II начало термодинамики* не является всеобщим законом природы, это утверждение справедливо только по отношению к термодинамическим системам. Как подчеркивал Макс Планк, если «принцип сохранения энергии представляется в виде законченного целого... то этого никак нельзя сказать о том принципе, который был введен Клаузиусом под названием второго начала термодинамики».

Если быть исторически точным, то II начало было впервые сформулировано замечательным французским ученым Никола Сади Карно (N. L. S. Carnot, единственная опубликованная им, причем на собственные средства, работа вышла в 1824 г. и называлась «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу»), как это ни парадоксально, почти за двадцать лет до официального появления I начала. Несколько позже мы скажем несколько слов, как это стало возможным, а сейчас обратимся к той форме II начала термодинамики, которую теперь называют *теоремой Карно*, и ее связью с появившейся сорок лет спустя формулировкой Клаузиуса (II) (с помощью этой формы II начала в термодинамике можно построить безэнтропийный формализм, примеры использования которого приведены в задачах 25–32). Так как II начало мы уже сформулировали, то получим сначала теорему Карно как следствие (II). Для этого рассмотрим цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат — в переменных $\theta - S$ это просто прямоугольник (рис. 21).

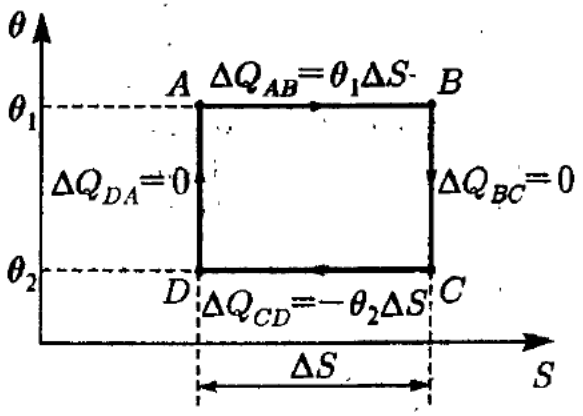



**Рис. 21.** Цикл Карно в переменных температура—энтропия

Этот модельный цикл по традиции называется циклом Карно. Термостат, имеющий температуру $\theta_1$, по традиции называют нагревателем, а второй термостат, имеющий температуру $\theta_2$ ($\theta_2 < \theta_1$), — холодильником. Заставим некоторую термодинамическую систему, называемую рабочим телом, совершать квазистатический процесс, следуя этому циклу в указанном на рис. 21 направлении, и определим коэффициент полезного действия этой тепловой машины как отношение разности полученного от нагревателя во время изотермического процесса $A \to B$ количества

тепла $\Delta Q_{AB} = \theta_1 \Delta S$ и тепла $|\Delta Q_{CD}| = \theta_2 \Delta S$, отданного холодильнику (изотермический переход $C \to D$), к израсходованному его количеству $\Delta Q_{AB}$:

$$\eta_C = \frac{\Delta Q_{AB} - |\Delta Q_{CD}|}{\Delta Q_{AB}} = 1 - \frac{|\Delta Q_{CD}|}{\Delta Q_{AB}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{AB}},$$

где $\Delta W = \Delta Q_{AB} - |\Delta Q_{CD}|$ согласно I началу термодинамики есть та работа, называемая полезной, которую совершает за цикл рабочее тело:

$$\Delta W = \oint \delta W = \oint (\delta Q - d\mathscr{E}) = \oint \delta Q = \Delta Q_{AB} + \Delta Q_{CD} = \Delta Q_{AB} - |\Delta Q_{CD}|.$$

Самое замечательное в полученной формуле состоит в том, что величина $\Delta S$, стоящая в числителе и знаменателе, вообще сокращается, и мы получаем

$$\eta_C = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}, \qquad (II'')$$

т. е. что КПД *замкнутого цикла, составленного из двух изотерм $\theta_1 > \theta_2$, пересекаемых двумя адиабатами, называемого циклом Карно, зависит только от температур нагревателя $\theta_1$ и холодильника $\theta_2$ и совершенно не зависит от природы рабочего тела* (выражение для $\eta_C$ не включает никаких данных о термодинамической системе, совершающей этот цикл). Это и есть знаменитая теорема Карно, которую он, угадав на частном примере, принял как общий постулат теплофизики.

Идеи Карно не были оценены современниками (они просто к этому были не подготовлены, несмотря на то что «век паровой машины» начался за пятьдесят лет до теоретических разработок Карно): работу 1824 г. просто не заметили. Десять лет спустя (Карно уже не было в живых) ее «нашел» Бенуа Поль Клапейрон (B. P. E. Clapeyron, 1834) и в своей работе, в которой он с помощью теоремы Карно исследовал особенности фазовых переходов, подробно прокомментировал ее, и эту громадную его заслугу перед мировой наукой (помимо, конечно, всего остального) нельзя не отметить.

Покажем теперь, как из формулировки Карно следует утверждение Клаузиуса о существовании однозначной функции термодинамического состояния $S$, такой, что $dS = \delta Q/\theta$. Заметим сначала, что, учитывая правило знаков для $\delta Q$ и обозначая $\Delta Q_{AB} = \Delta Q_1$ и $\Delta Q_{CD} = \Delta Q_2$, получим из определения КПД и формулы (II''), что для любого цикла Карно

$$\frac{\Delta Q_1}{\theta_1} + \frac{\Delta Q_2}{\theta_2} = 0.$$

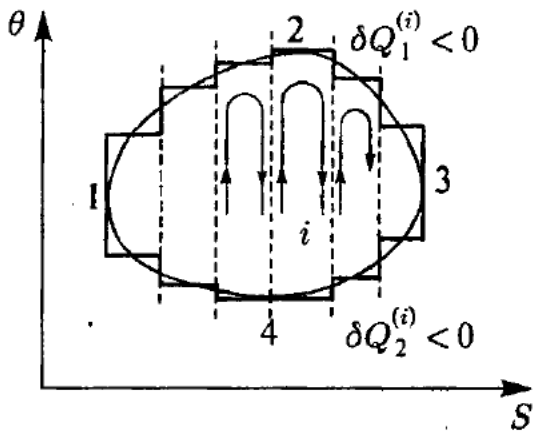



**Рис. 22.** Разбиение произвольного цикла на бесконечно узкие циклы Карно

Предположим теперь, что система совершает квазистатический процесс по произвольному циклу. Его можно изобразить в любых переменных (например, для газа — в переменных $p-V$), но ввиду прямоугольной структуры цикла Карно в координатах $\theta-S$ проще использовать именно их (хотя использование переменной $S$ теперь как бы «незаконно»).

Разрежем этот цикл, как это показано на рис. 22, адиабатами, начиная от адиабаты, касающейся цикла в точке 1, до адиабаты, касающейся его в точке 3, и представим исходный цикл в виде ступенчатого, обозначенного на рис. 22 толстой линией. Чем мельче это разбиение, тем точнее эта ступенчатая аппроксимация. Исходный цикл

теперь можно представить как сумму очень большого (в пределе — бесконечного) числа сложенных друг с другом циклов Карно (проходимые в противоположных направлениях участки внутренних адиабат компенсируют друг друга), для каждого из которых как для цикла Карно

$$\frac{\Delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} + \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} = 0.$$

Суммируя по $i$ и переходя к пределу бесконечного числа циклов, получаем

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{\Delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} + \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} \right) = \int_{123} \frac{\delta Q}{\theta} + \int_{341} \frac{\delta Q}{\theta} = \oint \frac{\delta Q}{\theta} = 0.$$

Последнее соотношение называется *равенством Клаузиуса* (1865). Равенство нулю интеграла по замкнутому контуру (напомним, что этот контур произвольный) означает, что стоящая под этим знаком величина представляет полный дифференциал некоторой однозначной функции, обозначая которую буквой $S$, мы получим $\delta Q/\theta = dS$, что и является формулировкой II начала, данной Клаузиусом (II).

Чтобы не возникало недоразумений по поводу произведенной процедуры, заметим, что интеграл по многоступенчатому замкнутому контуру в пределе $n \to \infty$ представляет собой криволинейный интеграл 2-го рода, записываемый в математических руководствах (см. также задачу 2 и далее) как

$$I = \oint (\mathbf{P}(x, y)dx + \mathbf{Q}(x, y)dy) = 0,$$

где в каждом горизонатальном кусочке $\Delta x_i$ значение $\mathbf{P}_i$ берется ради наглядности, как это показано на рис. 22, в середине кусочка криволинейной дужки исходного контура и комбинация $\mathbf{P}\,dx$ сверху (индекс 1) и снизу (индекс 2) имеет совершенно определенный физический смысл,

$$\mathbf{P}_i \Delta x_i = \begin{cases} \dfrac{\delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} & \text{на пути по дуге 1-2-3,} \\ -\dfrac{\delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} & \text{на пути по дуге 3-4-1,} \end{cases}$$

в то время как все вертикальные кусочки ступенек $\Delta y_i$ ввиду того, что это кусочки адиабат и $\mathbf{Q}_i \Delta y_i = 0$, вклада в интеграл не дают. Обращение же в ноль интеграла $I$ означает, что в данной ситуации функция $\mathbf{P}$ не может зависеть от $y$, а если учесть, что $dx$ — это $dS$, то проще всего считать $\mathbf{P}(x, y) = 1$ (или включить функцию $\mathbf{P}(x)$ в первообразную, $\mathbf{P}(x)dx = d\Phi(x)$ и тогда считать $\Phi(S)$ по-иному отградуированной энтропией), и равенство Клаузиуса возникает само собой (см. более подробно задачу 2).

Стоит остановиться хотя бы вкратце на феномене Карно как исторической личности. Его отец, Лазар Никола Карно, известный инженер и математик (член Парижской академии с 1796 г.), был и выдающимся политическим деятелем. Организатор вооруженных сил Республики, пэр Франции, один из директоров в период Директории, свое неприятие Бонапарта выразил отходом от политики (несмотря на выгодные предложения), в период реставрации эмигрировал в Магдебург. Своего сына Никола Леонара Сади (третье имя дано в честь персидского поэта XIII в. Мослеходдина Саади) шестнадцати лет отдал в Политехническую школу в Париже,

после окончания которой в 1814 г. Никола стал военным инженером. Работа над «Размышлениями» относится к периоду его пребывания у отца в Магдебурге до его кончины в 1823 г. После возвращения в Париж вновь начинается военная служба, которую Никола Карно оставляет в 1827 г. с целью посвятить себя целиком научной работе, которая захватывает его полностью. Однако ничего более не опубликовав, он умирает от холеры в 1832 г. Все его бумаги и личные вещи сжигаются. Единственно, что осталось, — это записная книжка, которая хранилась у его младшего брата Лазара Ипполита Карно, естественно, не подозревавшего о ее истинной ценности (он с переменным успехом занимался политической деятельностью и был далек от научных интересов Никола). Уже после того как работа 1824 г. получила признание, Ипполит Карно в 1878 г. частично опубликовал записи своего брата, и тут выяснились совершенно поразительные вещи.

Прежде всего оказалось, что Никола Сади Карно в своих исследованиях опирался на I начало. Точность и современность его формулировки закона сохранения энергии настолько впечатляют, что ее стоит привести, сохранив некоторую архаичность терминологии: «Тепло есть не что иное, как движущая сила или, вернее движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве, она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает. По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,7 единиц тепла». Вот мнение Анри Пуанкаре (1892) по поводу приведенного выше отрывка: «Можно ли яснее и точнее высказать закон сохранения энергии?! Заметим, что значение эквивалента, определенное Карно в 2,7 ккал на единицу работы, за которую Карно принимает 1000 кгм, соответствует 370 кгм/ккал, что недалеко от истины и совпадает с числом Майера». Не очень ясно, каким образом Карно пришел к этому числу, возможно, он использовал для этого данные по теплоемкостям газов $c_p$ и $c_V$. Отпадают не только прижившиеся в некоторых руководствах обвинения в приверженности Карно концепции теплорода (что соответствовало его уровню 1824 г.), но как-то колеблется первенство Августа Крёнига (A. K. Krönig, 1856) и несколько позже Рудольфа Клаузиуса (1857) в провозглашении на уровне науки XIX в. кинетических представлений о природе тепла (напомним, что в России свой вариант подобных представлений активнейшим образом отстаивал М. В. Ломоносов еще в 1745 г.).

Публикация всех материалов записной книжки Карно, предпринятая Парижской Академией уже в середине XX в., и их смысловая расшифровка, в которой принимали участие многие французские ученые, в том числе Леон Бриллюэн, привела к новым открытиям. Оказалось, Карно понимал, что для описания тепловых явлений помимо традиционно используемого количества тепла необходима еще и другая величина, обладающая свойством однозначности (которую мы теперь называем энтропией), но не склонный к словотворчеству, он использовал для обозначения количества тепла и энтропии слова *chaleur* и *calorique* (в русском переводе означающие «жар», «тепло» — от латинского *calor*), он имел представление о том, что такое абсолютная температура (введена Томсоном лишь в 1841 г.) и т. д. и т. п. Обнаружение всех этих идей, которые буквально в муках рождались трудами многих ведущих ученых на протяжении нескольких десятилетий, поражает до сих пор (невольно вспоминается в связи с этим феномен тмутараканского камня). Конечно, непосредственной роли в утверждении всех основных представлений термодинамики эти записки не сыграли, и не исключено также, что в каком-нибудь древнейшем

кувшине вдруг обнаружится свиток с письменами, современная расшифровка которых обескуражит нас еще больше. Но все же, не будь эпидемии, проживи Карно еще хотя бы два года, и события в научном мире могли бы повернуться по-другому. К сожалению, человеческая история не подвержена повторным экспериментам, кроме того, она полна примеров (и в науке, и в искусстве) поразительных взлетов гения, их бессмысленной гибели, непризнания при жизни и всего того, что последующие поколения с такой охотой окружают мученическим ореолом.

Сделаем теперь краткий обзор формулировок II начала, предшествовавших данной Клаузиусом в 1865 г. и ставших в некотором смысле «историческими». Их словесная форма и откровенная наглядность подкупают, но эта литературная форма требует определенных пояснений и математической конкретизации, без которых их просто невозможно привести к рабочей форме (II). Заметим, что если при формулировке основ целого научного раздела необходимо принять некоторое число исходных (что значит недоказуемых в рамках данного подхода) положений (которые можно назвать аксиомами, началами, законами и т. п.), то с точки зрения дела безразлично, в какой форме это будет сделано, в категорической (как это любят делать математики) или в завуалированной и требующей дополнительных разъяснений. Ведь помимо всем нам известных законов сохранения в физике есть еще и общий исходящий из требований логики (если, конечно, она не «женская») закон сохранения идей исходных положений, и если какое-нибудь научное направление, отображающее определенный круг явлений природы, основывается на конкретных вложенных в него исходных положениях, то «незаметно» протащить хотя бы часть из них просто нельзя: можно обмануть людей, но не природу. Предпринималось много попыток вывести II начало из более общих представлений. Еще в прошлом веке упоминавшийся нами Ренкин потратил много сил, чтобы из I начала и своих представлений о природе теплового движения получить (II). В дальнейшем предпринимались попытки микроскопического подхода к этому вопросу (речь идет пока о равновесной теории и квазистатических переходах), но их действительная стоимость, пожалуй, эквивалентна стоимости попыток микроскопического объяснения, что такое температура. И не случайно поэтому в § 1 в качестве одного из основных признаков термодинамических систем мы поставили их свойство удовлетворять всем трем началам термодинамики.

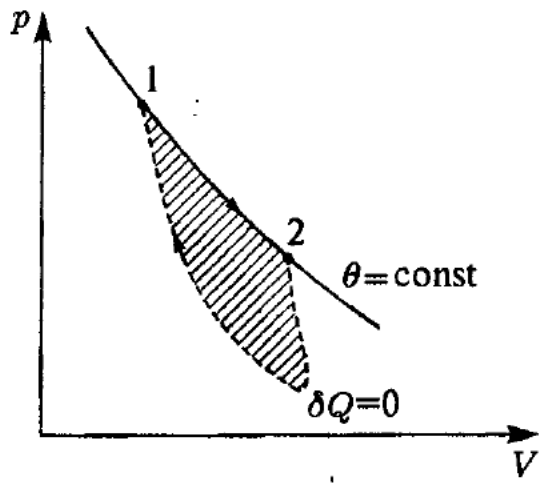



**Рис. 23.** Цикл вечного двигателя II рода

Первая группа таких «литературных» выражений II начала восходит к формулировке Вильяма Томсона (он же лорд Кельвин, W. Thomson, 1851): *невозможно построить периодически действующую машину, которая совершала бы работу за счет охлаждения некоторого источника тепла.* Эта формулировка означает, что в нашем распоряжении имеется только один термостат, с которым рассматриваемая система может находиться в тепловом контакте, совершая, например, переход из состояния 1 в 2, как это показано на рис. 23 (система типа газа). Все процессы предполагаются, конечно, квазистатическими. Чтобы получился цикл ненулевой площади (т. е. чтобы система действительно работала, и $\Delta W \neq 0$), из состояния 2 надо вернуться в состояние 1 уже не по изотерме $\theta = \text{const}$, но так как с другими системами наше рабочее тело в контакт не вступает, то эта замыкающая линия может быть только адиабатой, вдоль которой $\delta Q = 0$. Если бы это было возможно хотя бы в каком-нибудь частном случае, то мы получили бы машину, которая работала бы на нас, черпая энергию от одного

термостата (так сказать, «выкачивала» бы из него энергию). Подобный двигатель был назван Вильгельмом Оствальдом (W. F. Ostwald, 1851) вечным двигателем II рода. Формулировка Томсона запрещает их существование (как I начало запрещает вечные двигатели I рода, черпающие энергию ниоткуда). Так как подобных двигателей никогда никто не создавал и не наблюдал, то формулировка Томсона приобретает характер обобщения экспериментальных данных. С точки зрения формулировки Клаузиуса 1865 г. она является ее непосредственным следствием: энтропия, сохраняющаяся вдоль линии $\delta Q = 0$, как однозначная функция термодинамического состояния не может дважды пересечь одну и ту же изотерму, иначе было бы

$$\Delta Q_{12} = \theta\, \Delta S_{12} = \theta(S(\theta, V_2, N) - S(\theta, V_1, N)) = 0$$

и изотерма $\theta \neq 0$ совпала бы с адиабатой. Это свойство изотерм и адиабат позволило нам использовать их в качестве координатной сетки при построении диаграмм в $\theta$—$S$-переменных (см. рис. 20–22). Обратное рассуждение несколько сложнее: из утверждения, что адиабаты (т. е. линии, вдоль которых $\delta Q = 0$) пересекают каждую изотерму только по одному разу, необходимо показать, что интеграл дифференциального уравнения $\delta Q = 0$ является однозначной функцией термодинамического состояния (т. е. уровни этой функции составляют семейство непересекающихся друг с другом кривых). Доказательство этого положения предоставляется читателю.

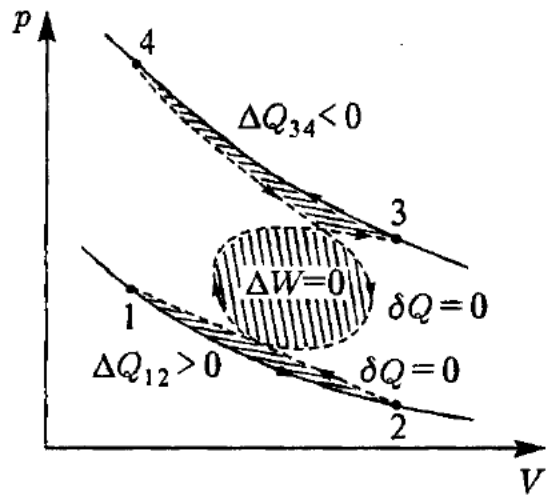



**Рис. 24.** Цикл, совершаемый системой, имеющей контакты с двумя термостатами и не производящей работы

Вторая группа формулировок связана с использованием уже двух термостатов: «*Тепло не может само по себе перейти от тела менее нагретого к более нагретому*» (Клаузиус, 1850). Выражение «само по себе» потребовало сразу же уточнения, которое сделал Томсон: *невозможно перевести тепло от более холодного тела к более нагретому без компенсации* (т. е. не изменив при этом самого рабочего тела и окружающих его систем). Остается, правда, еще договориться, как связать степень нагретости тела с его температурой, что мы сделаем несколько позже, определив понятие абсолютной температуры. И опять, формулировка представляется как обобщение огромного числа наблюдений над термодинамическими системами: действительно, никто и никогда не наблюдал указанного в этих формулировках явления (в отличие от обратных). Итак, два термостата с температурами $\theta_1$ и $\theta_2$ (рис. 24, в качестве модели рабочего тела опять выбран газ), а значит, два отрезка изотерм 1–2 и 3–4, замыкающие же точки 2–3 и 1–4 линии — адиабаты, $\delta Q = 0$. Придадим теперь конкретный математический смысл (как бы «материализуем») выражению «без компенсации». Оно означает, что $\oint \delta W = \Delta W = 0$, т. е. система за цикл перекачивает из термостата $\theta_2$ в $\theta_1$ (причем $\theta_1 > \theta_2$) энергию $\Delta Q_{12} - \Delta Q_{34} > 0$, не изменяя своего состояния и не требуя, чтобы над ней производилась работа. Это могло бы случиться, если адиабаты 2–3 и 1–4 пересекались бы, как это изображено на рис. 24, что сразу привело бы к выводу о неоднозначности энтропии и рассуждениям, фактически повторяющим те, которые мы только что проводили (если же адиабаты не пересекаются, то $\Delta W < 0$, и цикл, перекачивающий энергию из $\theta_2$ в $\theta_1$ будет представлять обычный тепловой насос, функционирующий только тогда, когда внешние системы производят над нашим газом положительную работу, а следовательно, и изменяют свое состояние).

Ограничимся приведенными двумя, так сказать, «базовыми» историческими формулировками II начала и не будем разбирать различных их вариантов. Остановимся только еще на одной (и то, довольно коротко), уже послеклаузиевской, формулировке II начала, данной греческим математиком Константином Каратеодори (C. Caratheodory, 1909) и считающейся многими авторами наиболее совершенной: *вблизи каждого термодинамического состояния всегда есть состояния, перейти в которые с помощью адиабатического квазистатического процесса невозможно* (так называемый принцип *адиабатической недостижимости* Каратеодори). Итак, полагается, что в пространстве, точки которого фиксируют равновесные состояния термодинамической системы (например, $(\theta, a_1, a_2)$ при $N = \text{const}$), адиабатически достижимые состояния (естественно, только с помощью квазистатического процесса $\delta Q = 0$) образуют непересекающиеся множества. Если изобразить каждое из них в виде поверхности в трехмерном пространстве (рис. 25), то адиабатически достижимые состояния образуют множество таких поверхностей, непересекающихся друг с другом и являющихся решением дифференциального уравнения $\delta Q = 0$ с разными значениями сохраняющегося на каждой поверхности интеграла этого уравнения $S(\theta, a_1, a_2) = \text{const}$ (это соотношение представляет уравнение адиабаты в переменных $(\theta, x)$, где $x = (a_1, a_2)$). Нетрудно видеть, что приведенная формулировка сводится к утверждению существования интегрирующего множителя у дифференциальной формы (I) для $\delta Q$:

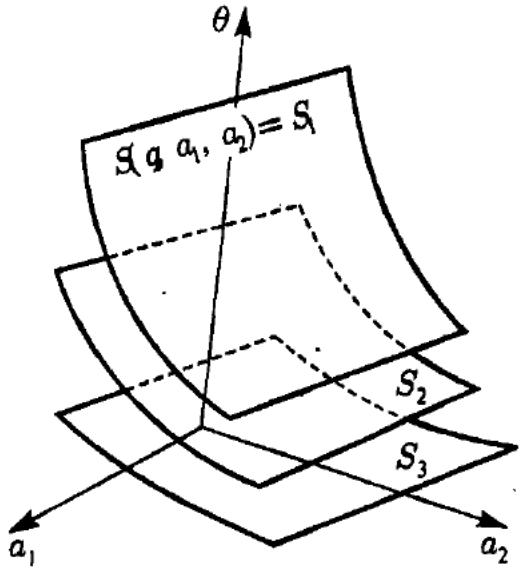



**Рис. 25.** Поверхности адиабатически достижимых состояний

$$\delta Q = \vartheta(\theta, x, N)\, dS. \qquad (\text{II}''')$$

С формальной точки зрения дифференциальная форма (I′) представляет так называемую пфаффову форму

$$\delta Q = \mathrm{P}(x, y, z, \ldots)\, dx + \mathrm{Q}(x, y, z, \ldots)\, dy + \mathrm{R}(x, y, z, \ldots)\, dz + \ldots .$$

Если она определяется только двумя переменными, например $x$ и $y$, то интегрирующий множитель у нее существует всегда, и в принципе Каратеодори нет аксиоматического утверждения (см. задачу 3). Для трех (и тем более при еще большем числе) переменных дело меняется кардинально: существование интегрирующего множителя возможно не при любых функциях **P**, **Q** и **R**, а лишь при выполнении определенных достаточно жестких накладываемых на них условий (см. более подробно задачу 5). Именно поэтому, поясняя формулировку принципа адиабатической недостижимости на рис. 25, мы нарисовали адиабатические поверхности $S(\theta, a_1, a_2) = \text{const}$ в трехмерном пространстве. Поэтому и «вывод» II начала на плоскости состояний (т. е. для случая, когда термодинамическое состояние характеризуется только двумя переменными, например $(\theta, V)$ или $(p, V)$), предпринимаемый иногда в руководствах облегченного типа, не составляет проблемы. Формулировка Каратеодори требует существования интегрирующего множителя у формы (I′) всегда и при любой ее структуре, т. е. это аксиоматическое положение в принципе, и тривиальные случаи одного или двух переменных ни в коей мере не являются оправданием (тем более «доказательством») этого общего утверждения.

Сведем теперь формулировку (II‴) к клаузиевской (II′) $\delta Q = \theta\, dS$, т. е. покажем, что функция $\vartheta(\theta, x, N)$ есть не что иное, как температура системы. Сохраняя

в форме (I′), как и ранее, минимальное количество членов (чтобы излишне не загромождать выкладок), имеем в качестве исходного соотношения

$$\vartheta\, dS = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} - \mu\right] dN.$$

Проанализируем прежде всего, какие аддитивные свойства могут быть у величин $S(\theta, V, N)$ и $\vartheta(\theta, V, N)$. Так как наш выбор ограничен только двумя возможностями, то предположим сначала, что величина $S$ является неаддитивной, т. е. $S = \varphi(\theta, v)$. Тогда дифференциал этой величины имел бы следующую структуру:

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}\, d\theta + \frac{\partial \varphi}{\partial v}\left(\frac{1}{N}\, dV - \frac{V}{N^2}\, dN\right).$$

Однако такого выражения для $dS$ мы не имеем: структура последних двух слагаемых не складывается в конструкцию, пропорциональную дифференциалу удельного объема $dv$. Ввиду того что произведение $\vartheta\, dS$ является величиной аддитивной, остается единственная возможность: $\vartheta$ — неаддитивная величина, т. е. $\vartheta = \vartheta(\theta, v)$. В § 1 мы связывали понятие температуры с транзитивными свойствами состояния термодинамического равновесия. Чтобы показать, что величина $\vartheta(\theta, v)$ не зависит от $v$, достаточно в данном случае использовать искусственное построение, связанное с делением системы всего лишь на две равновесные части. Итак, пусть исходная равновесная система состоит из двух подсистем (рис. 26) типа газа (мы уже положили $a = 0$), разделенных теплопроводящей стенкой. Ее термодинамическое состояние определяется набором параметров $\theta$, $v_1$, $v_2$, $N_1$, $N_2$. В соответствии с принципом аддитивности состояния термодинамического равновесия

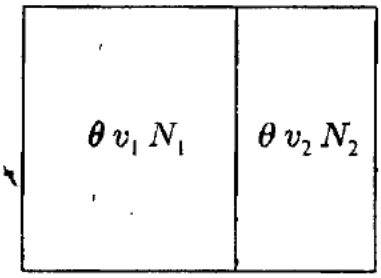



**Рис. 26.** Разделение системы на части (к доказательству существования эмпирической температуры $\vartheta = \vartheta(\theta)$)

$$S(\theta, v_1, v_2, N_1, N_2) = S_1(\theta, v_1, N_1) + S_2(\theta, v_2, N_2).$$

Для бесконечно малого квазистатического процесса имеем

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2,$$
$$\vartheta(\theta, v_1, v_2)(dS_1 + dS_2) = \vartheta_1(\theta, v_1)\, dS_1 + \vartheta_2(\theta, v_2)\, dS_2$$

(мы учли, что как для всей системы, так и ее равновесных частей имеет место соотношение (II‴)), где $\vartheta(\theta, v_1, v_2)$, $\vartheta_1(\theta, v_1)$ и $\vartheta_2(\theta, v_2)$ — некоторые функции неаддитивных параметров. Но приращения $dS_1$ и $dS_2$ независимы (например, мы можем независимо менять $v_1$ и $v_2$, сохраняя неизменной величину $\theta$, т. е. независимо изотермически воздействовать на подсистемы 1 и 2). Поэтому имеем

$$\frac{\vartheta_1(\theta, v_1)}{\vartheta(\theta, v_1, v_2)} = 1 \quad \text{при любых } v_1, \text{ т. е. } \vartheta = \vartheta(\theta, v_1),$$
$$\frac{\vartheta_2(\theta, v_2)}{\vartheta(\theta, v_1, v_2)} = 1 \quad \text{при любых } v_2, \text{ т. е. } \vartheta = \vartheta(\theta, v_2),$$

откуда непосредственно следует, что величина

$$\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta(\theta)$$

является универсальной величиной, зависящей только от температуры $\theta$, для всех подсистем (рассмотрение легко обобщается на любое их число), находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и поэтому она может быть использована

в качестве эмпирической температуры системы, по шкале которой можно определить и *абсолютную температуру* $\theta = \theta(\vartheta)$.

Рассмотрим последний вопрос несколько подробнее. Прежде всего выбранная терминология, «абсолютная» температура, означает признание существования некоторой ее шкалы, не зависящей от эмпирической шкалы $\vartheta(\theta)$, используемой для ее определения, т. е. $\theta = \theta(\vartheta)$ имеет одно и то же значение, каким бы «термометром» $\vartheta$ мы ни пользовались для ее определения. Для того чтобы убедиться в этом, воспользуемся соотношением (*), учитывая, что фиксация $\theta$ означает и фиксацию величины $\vartheta$ и что $\theta = \theta(\vartheta)$ (аргумент $N$ не пишем, полагая $N = \text{const}$),

$$\theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_\theta + p\right] = \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_\vartheta + p(\vartheta, v)\right] = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{d\theta},$$

и запишем его в виде дифференциального уравнения для абсолютной (т. е. «теоретической») температуры $\theta$

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v}{\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_\vartheta + p(\vartheta, v)} = f(\vartheta)\, d\vartheta.$$

Заметим теперь, что величина, стоящая в знаменателе функции $f(\vartheta)$ может быть измерена в экспериментальной шкале $\vartheta$. Действительно, согласно (I′)

$$\frac{1}{N}\left(\frac{\delta Q}{d\vartheta}\right)_{pN} - \frac{1}{N}\left(\frac{\delta Q}{d\vartheta}\right)_{VN} = (c_p - c_V)_{\text{эксп}} = \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_\vartheta + p(\vartheta, v)\right]\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

откуда, учитывая замечание в пункте г) относительно преобразования производной $(\partial v/\partial \vartheta)_p$, получим, что стоящая в правой части дифференциального уравнения для абсолютной температуры функция

$$f(\vartheta) = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v^2}{(c_p - c_V)_{\text{эксп}}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}$$

целиком выражается через определяемые на эксперименте величины (теплоемкости, измеряемые с помощью эмпирической шкалы температуры $\vartheta$, а также упругость и сжимаемость газа), что, собственно, и доказывает, что изменение абсолютной температуры системы не зависит от выбора эмпирической шкалы (не зависит от выбора «термометра», в качестве рабочего тела в котором могут быть использованы разные системы типа газа или другие, для этого в функции $f(\vartheta)$ надо просто заменить $V \to a$, $p \to A$:

$$\int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta} = \ln\frac{\theta_1}{\theta_0} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} f(x)\, dx = \int_{\vartheta_0'}^{\vartheta_1'} f'(x')\, dx' = \ldots .$$

Таким образом, измерение площади, заштрихованной на рис. 27, и определяет величину $\ln(\theta_1/\theta_0)$, т. е. абсолютную температуру (правда, в логарифмической шкале).

Заметим в связи с последней формулой и рис. 27, что для всех, термодинамических систем эксперимент показывает $c_p > c_V$ и $(\partial p/\partial v)_\vartheta < 0$ (мы подробно обсудим это обстоятельство в § 6 в связи с рассмотрением условий устойчивости состояния термодинамических систем), т. е. функция $f(\vartheta)$ всегда положительна, и площадь

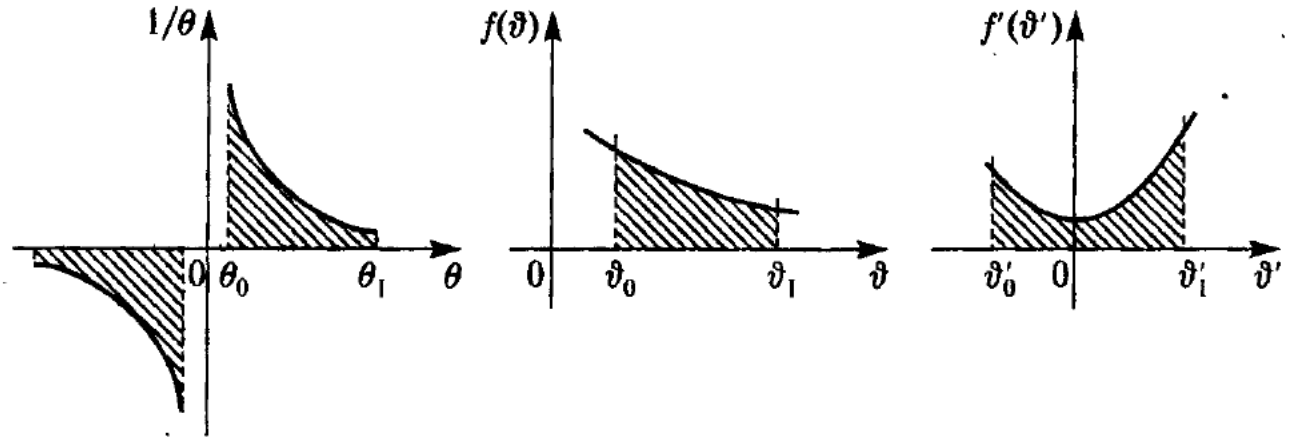



**Рис. 27.** Разные варианты функций $f(x)$, которые могут быть использованы для измерения абсолютной температуры. Площади всех заштрихованных областей одинаковы

заштрихованной на рис. 27 области при $\vartheta_1 > \vartheta_2$ тоже положительна. А это значит, что левая часть, определяющая изменение абсолютной температуры,

$$\int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta} = \ln \left| \frac{\theta_1}{\theta_0} \right| > 0$$

при любых $\theta_1$ и $\theta_0$, что возможно лишь в случае, когда $\theta_1$ и $\theta_0$ всегда одного знака. Мы выбрали совершенно стихийно шкалу, в которой все значения абсолютной температуры положительны (т. е. полуось $\theta > 0$). В ней более «нагретое» (имеющее более высокую эмпирическую температуру) тело имеет более высокую абсолютную температуру (в шкале $\theta < 0$ было бы наоборот). Точка $\theta = 0$ представляется в некотором смысле особой. Заметив это уже сейчас, мы отложим до следующего пункта обсуждение этой проблемы.

Установим теперь связь абсолютной $\theta$-шкалы с $T$-шкалой — шкалой Кельвина (W. Thomson, 1848), связанной с использованием газового термометра, — системы, в которой в качестве рабочего тела используется идеальный газ, характеризуемый уравнением состояния

$$pV = RT.$$

Имеем для него

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{R}{V} - p = 0,$$

ввиду чего $f(T) = 1/T$, и мы получаем

$$\ln \frac{\theta}{\theta_0} = \ln \frac{T}{T_0},$$

откуда следует, что $\theta = \text{const} \cdot T$, т. е. $\theta$-шкала отличается от шкалы Кельвина только выбором размерности температуры и величины ее градуса (т. е. масштаба). В § 1 мы этот масштаб уже выбрали:

$$\theta = kT, \quad k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град},$$

в качестве же реперной точки этой шкалы используется тройная точка для воды, принимаемая за 273,16 К (мы будем для простоты отождествлять 0°С с абсолютной температурой 273 К).

Остановимся в заключение еще на некоторых исторических моментах, связанных со II началом термодинамики. Прежде всего о термине «энтропия» (и ее

обозначении буквой $S$). Он был предложен Клаузиусом в 1865 г., и это не единственный придуманный им и введенный в обиход научный термин. Греческое слово $\tau\rho o\pi\eta$ означает изменение, превращение и даже поворот, а приставку к нему $\varepsilon\nu$ мы уже комментировали ранее. Не следует искать глубокого смыслового совпадения этого термина (как это пытаются делать некоторые авторы) с тем, что им называют (особенно это относится к квазистатической теории, в которой ничего не «поворачивается»). Сам Клаузиус в 1867 г. признавался, что он намеренно подобрал это слово из соображений созвучности со словом «энергия», так как, по его мнению, «обе соответствующие этим выражениям величины настолько близки по своему смыслу (математическому. — *И. К.*), что они требуют однородного обозначения».

Следует заметить, что первым, кто сделал вывод о том, что отношение $\delta Q/\theta$ представляет собой полный дифференциал однозначной функции состояния, был Ренкин (в 1850 г., Клаузиус сделал этот вывод лишь в 1854 г.), который не хотел вкладывать в этот результат смысла новой аксиомы и поэтому в своих работах пытался обосновать его с помощью I начала термодинамики и оригинальной вихревой молекулярно-кинетической теории (1851–1855). После всего сказанного (включая и обзор идей Карно) у читателя, естественно, может возникнуть вопрос о том, каков же научный вклад Клаузиуса в теорию теплоты. Не будем сами по прошествии более чем столетия (т. е. заведомо задним числом) взвешивать заслуги тех или иных основоположников, обратимся лучше к мнению по этому поводу выдающихся деятелей науки рубежа XIX–XX вв.

Клаузиус (1822–1888) построил термодинамику как науку «в основном из материала, который годами был общим достоянием физиков. Но раньше истина и ошибки тесно переплетались». Умение Клаузиуса «вносить порядок в путаницу, широта кругозора... умение тонко отделять истину от заблуждения — все эти качества ставят его в первый ряд деятелей науки» (Джосайя Гиббс, 1889).

Исследование Клаузиуса по термодинамике «стало классическим потому, что в нем впервые был приведен в логическую связь принцип эквивалентности теплоты и работы (I начало) с принципом Карно о переходе теплоты от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой (II начало)» (Макс Планк, 1902).

«Теория Карно в ее первоначальном виде выражала рядом с верными положениями также и другие, которые являлись обломками старых понятий». «Клаузиус просто отклонил эти последние, как срезают засохшие ветви, и в результате появился II закон термодинамики» (Анри Пуанкаре, 1904).

*III начало термодинамики* установлено Вальтером Нернстом (W. F. Nernst, 1906) как обобщение экспериментальных данных по термодинамике гальванических элементов в форме так называемой *тепловой теоремы Нернста*. Она требует, чтобы *всякий термодинамический процесс, протекающий при фиксированной температуре* $\theta$, *сколь угодно близкой к нулю,* $\theta < \theta_0 \to 0$, *не сопровождался бы изменением энтропии* $S$ (иными словами, изотерма $\theta = 0$ совпадает с предельной адиабатой $S_0$). Приведенная нами ранее формулировка Планка является более жесткой (и, конечно, более удобной), она требует, чтобы величина $S_0$ была конечной и $S_0 = 0$. В следующем томе, посвященном равновесной статистической механике, мы покажем, что «мягкая» формулировка Нернста не является собственно аксиомой, как в макроскопической термодинамике, а может быть получена в микроскопическом подходе по существу автоматически.

Остановимся на двух важных общих следствиях III начала термодинамики.

а) *Поведение калорических величин в области низких температур.* Выясним, *какие требования* накладывает III начало на калорическое уравнение состояния.

Интегрируя выражение для удельной теплоемкости (для простоты мы снова положили все $a = 0$)

$$c_{VN} = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \theta\frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta}$$

по температуре с учетом условия $s(\theta, v)|_{\theta=0} = 0$, имеем

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_{VN}(\theta', v)}{\theta'}\, d\theta'.$$

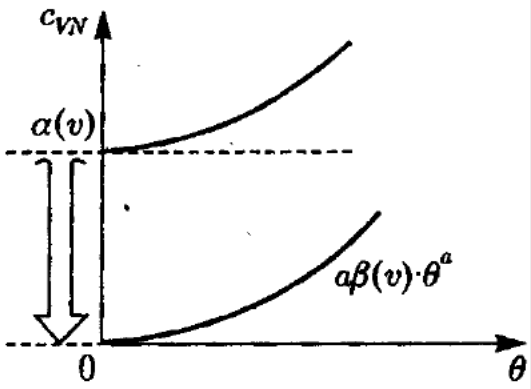



**Рис. 28.** Предполагаемый вид теплоемкости $c_{VN}$ в области низких температур

Предположим теперь, что в области $\theta \approx 0$ теплоемкость $c_{VN}$ имеет вид

$$c_{VN}(\theta, v) = \alpha(v) + a\beta(v)\theta^a + \ldots,$$

где $a > 0$ — не обязательно целое число (рис. 28). Тогда для энтропии сразу имеем

$$s(\theta, v) = \alpha \ln \theta'\Big|_{\theta'=0}^{\theta'=\theta} + \beta\theta^a + \ldots.$$

Но согласно II началу энтропия является однозначной функцией термодинамического состояния, т. е. при конечных $\theta$ — конечной величиной (а не величиной, всюду равной бесконечности), что неизбежно влечет за собой требование $\alpha(v) = 0$, и мы имеем для рассматриваемых термодинамических систем в области низких температур

$$s(\theta, v) = \beta(v)\theta^a + \ldots,$$
$$c_{VN}(\theta, v) = a\beta(v)\theta^a + \ldots$$

с обязательными условиями $a > 0$ (отсутствие особенности в точке $\theta = 0$) и $\beta(v) > 0$ (обязательная положительность теплоемкости $c_{VN}$, см. более подробно § 6). Полученная низкотемпературная форма для $s(\theta, v)$ определяет уже все остальные калорические свойства системы в этой области температур. Так, используя полученное нами в п. г) выражение для $c_{pN}$ и второе уравнение для $s(\theta, v)$ из п. б) $(\partial s/\partial v)_\theta = (\partial p/\partial \theta)_v$, имеем

$$c_{pN} - c_{VN} = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2 \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = \theta^{2a+1}\left(\frac{\partial \beta(v)}{\partial v}\right)_v^2 \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta + \ldots,$$

и низкотемпературное поведение теплоемкости $c_{pN}$ определяется тем, как ведет себя величина $p = p(\theta, v)$. Если при $\theta \to 0$ будем иметь $pv = \text{const}$ (т. е. $p|_{\theta\to 0} \to \text{const}$) то $c_{pN} = c_{VN} + O(\theta^{2a+1}) = a\beta(v)\theta^a + \ldots$, т. е. теплоемкость $c_{pN}$ не отличается от $c_{VN}$ в главном члене по $\theta$. Если же при $\theta \to 0$ будет $pv \sim \theta^k$, $k > 0$, т. е. давление также стремится к нулю по некоторому степенному закону $\theta^k$, то

$$c_{pN} - c_{VN} \approx \text{const} \cdot \theta^{2a+1-k},$$

и температурное поведение $c_{pN}$ зависит от величины $k$ (в случае $k > a + 1$ правая часть этой разности будет определять главный член в $c_{pN}$).

Случаи не целиком степенной зависимости $c_{VN}$ от $\theta$ (например, $c_{VN} \sim \theta \ln \theta$ или еще какая-либо конструкция, обеспечивающая $c_{VN} \to 0$ при $\theta \to 0$) рассматриваются по той же схеме и приводят к результатам, аналогичным полученным выше ($s \sim \theta \ln \theta$ и т. д.).

Отметим еще характерную в рассматриваемой области зависимость энтропии от энергии системы. Так как

$$\varepsilon(\theta, v) - \varepsilon_0(v) = \int_0^\theta c_{VN}(\theta')\, d\theta' = \frac{a}{a+1}\beta(v)\theta^{a+1} + \ldots,$$

то, выражая с помощью этого соотношения температуру $\theta$ через величину $\varepsilon - \varepsilon_0 = (\mathscr{E} - E_0)/N$, где $E_0$ — энергия основного состояния системы, получаем для энтропии $s = \beta\theta^a$ выражение

$$s(\varepsilon, v) = \beta^{1/(a+1)}\left(\frac{a+1}{a}\right)^{a/(a+1)}(\varepsilon - \varepsilon_0)^{a/(a+1)} \sim \left(\frac{\mathscr{E} - E_0}{N}\right)^k,$$

где показатель $k = a/(a+1)$ может принимать значения в интервале $0 < k < 1$.

Сделаем небольшое замечание относительно использования в приложениях (см. задачи §§ 4, 5 и др.) модели идеального газа, уравнения состояния которого

$$pv = \theta, \quad c_{VN} = \text{const}$$

известны еще по средней школе. Его калорическое уравнение $c_{VN} = \text{const}$ явно не удовлетворяет установленному выше следствию III начала. В этом нет трагедии. Просто не надо забывать, что написанные уравнения состояния являются приближенными, и их необходимо дополнить указанием области их применимости. Как это будет показано в томе 2, гл. 1, § 6 и гл. 2, § 2, они справедливы лишь в области температур, превышающих так называемую температуру вырождения, $\theta > \theta_0$, а при $\theta < \theta_0$ теплоемкость идеального газа стремится к нулю (рис. 29) по рассмотренному нами степенному закону ($a = 1$ или $a = 3/2$ в зависимости от того, является этот газ фермиевским или бозевским).

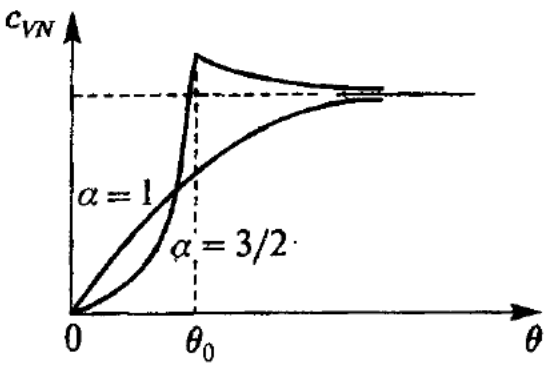



**Рис. 29.** Характер температурной зависимости теплоемкости идеальных газов, стремящейся в области $\theta \gg \theta_0$ к постоянному значению

б) ***Недостижимость абсолютного нуля температур*** $\theta = 0$. Речь идет прежде всего о том, как приготовить такую систему, абсолютная температура которой точно была бы равна нулю. Заготовленного заранее термостата с такой температурой нет, поэтому единственное, что остается, — это заставить систему совершать положительную работу за счет заключенной в ней внутренней энергии $\mathscr{E}$. Если при этом еще и не будет подвода тепла извне, т. е. $\delta Q = 0$, то этот процесс будет наиболее эффективным. Предположим теперь, что в этих явно идеализированных ($\delta Q = 0$) условиях нам удалось спуститься из исходного состояния 1 по адиабате $S = S_1$ до состояния 2, лежащего на изотерме $\theta = 0$ (рис. 30). Но согласно III началу изотерма $\theta = 0$ совпадает с нулевой адиабатой $S = S_0$, и наше предположение о достижимости нуля температуры будет означать, что адиабата $S = S_1$ или имеет общую точку с адиабатой $S_0$ (как это и изображено на рисунке),

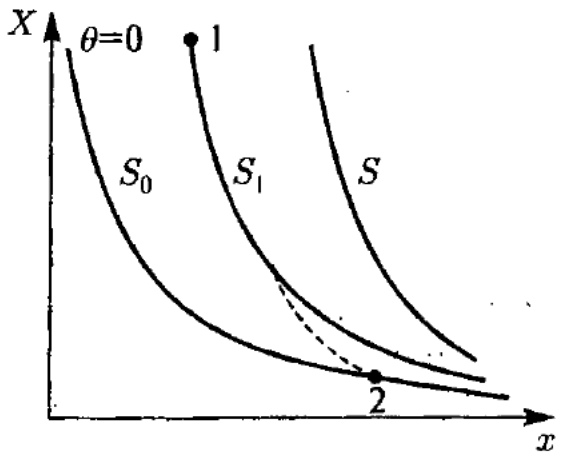



**Рис. 30.** К доказательству недостижимости абсолютного нуля температуры

что запрещается уже II началом (требование однозначности энтропии как функции термодинамического состояния), или произвольная начальная адиабата $S = S_1$ была с самого начала тоже нулевой, что тоже невозможно (мы имели бы всюду $S(\theta, x) = S_0$, что противоречит существованию не адиабатических процессов, для которых $\delta Q = \theta\, dS \neq 0$). Таким образом, предположение о достижимости нулевой изотермы $\theta = 0$ (в самом выгодном варианте процесса $\delta Q = 0$) отпадает ввиду его несовместимости с III и II началами термодинамики.

### д) II начало термодинамики для неравновесных процессов (или вторая часть II начала термодинамики)

Еще раз отметим, что сформулированный выше аппарат макроскопической термодинамики рассчитан на описание только квазистатических процессов. Ко II началу по исторической традиции относят также и утверждение, касающееся неравновесных процессов: *для всякого неквазистатического процесса, происходящего в термодинамической системе*,

$$dS > \frac{\delta Q'}{\theta}, \tag{II-2}$$

где $\delta Q'$ — количество поглощенного системой тепла при неравновесном (неквазистатическом) переходе из одного состояния в близлежащее другое, такое, что $dS = S_2 - S_1$.

Это утверждение, сформулированное одновременно с (II) Рудольфом Клаузиусом в 1865 г., не является для нас совершенно новым. В § 3 нами на основе эмпирических соображений уже были сформулированы принцип максимальной работы и принцип максимального поглощения тепла. II-2 начало термодинамики обобщает оба этих частных феноменологических утверждения, объединяя их в единое выражение (II-2), имеющее место для любых неравновесных процессов. Действительно, пусть 1 и 2 — два равновесных состояния термодинамической системы (рис. 31), таких, что параметры их состояний отличаются друг от друга на величины, которые мы обозначаем дифференциальными символами $d$ и $\delta$. При квазистатическом (т. е. модельном, идеализированном) переходе 1→2 имеем (II′)

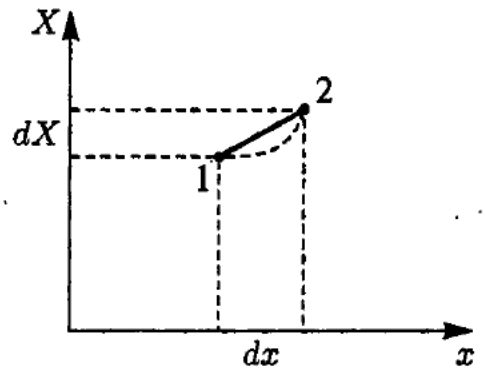



**Рис. 31.** Квазистатический и нестатический переходы между близлежащими состояниями 1 и 2

$$\delta Q = \theta\, dS = d\mathscr{E} + \delta W,$$

где $dS = S_2 - S_1$. При неквазистатическом переходе между теми же состояниями согласно I началу

$$\delta Q' = d\mathscr{E} + \delta W'.$$

Внутренняя энергия $\mathscr{E}$ — однозначная функция термодинамического состояния, поэтому $d\mathscr{E}' = d\mathscr{E} = \mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1$, а величины работ, как мы установили в § 3, связаны неравенствами $\delta W \geqslant \delta W'$, откуда сразу и следует $\delta Q \geqslant \delta Q'$ и неравенство (II-2) (знак равенства предусматривает возможность квазистатического перехода 1→2).

Сделаем несколько замечаний по поводу второй части II начала термодинамики.

а) С учетом (II-2) все термодинамические соотношения равновесной теории приобретают характер оценок, например в случае $N = \text{const}$

$$\theta\, dS \geqslant \delta Q' = d\mathscr{E} + \delta W',$$

а выводы равновесной термодинамики — характер предельных соотношений для реальных процессов.

б) II-2 начало термодинамики определяет не только направление течения реального процесса. Оно позволяет исследовать и целый ряд свойств равновесных состояний как экстремальных. В частности, в изолированной системе, когда система не получает тепла и не производит работы, $\delta Q = \delta W = 0$, неравновесные процессы в соответствии с (II-2) происходят так, что энтропия системы увеличивается:

$$dS > 0$$

(что и определяет направление неравновесного процесса), равновесное же состояние будет соответствовать максимальному значению энтропии при фиксированных стенками $\alpha$ значениях термодинамических параметров системы $(\mathscr{E}, V, a, N)$. С математической точки зрения это условие (максимум по отношению к виртуальным изменениям параметров системы, не связанных с нарушением условий $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$) означает два условия: первое (условие экстремума — равенство) определит нам само состояние термодинамического равновесия, второе (условие максимума — неравенство) определит критерий его устойчивости. Мы рассмотрим эти условия более подробно и конкретно в § 6.

в) Говоря выше о неравновесных системах, мы по-прежнему использовали понятия $S$, $\mathscr{E}$ и т. д. Необходимо осознавать степень обобщения их на неравновесные случаи. В соответствии с § 2 мы ограничиваемся рассмотрением только таких состояний системы и происходящих в ней процессов (если в будущем в этом возникнет необходимость), описание которых можно осуществить с помощью локальных термодинамических характеристик неаддитивного типа: система как бы разбивается на макроскопические части (в модельных задачах этих подсистем может быть и две, но не исключено, что их больше и даже что они имеют размер $d\vec{r}$ — макроскопического дифференциального малого объема $dx\,dy\,dz$), о каждой из которых можно говорить как о термодинамической системе с локальными характеристиками не только неаддитивного типа $\theta(\vec{r})$, $p(\vec{r})$ и т. д., но и удельными величинами $n(\vec{r}) = 1/v(\vec{r})$, $\varepsilon(\vec{r})$, $s(\vec{r})$ и т. д. Аддитивные величины для всей системы определяются как суммы значений этих величин для каждой из макроскопических частей, которую можно записать и в виде интеграла по области, занимаемой системой:

$$N = \sum_k N_k = \int\limits_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})}\, d\vec{r}, \quad \mathscr{E} = \sum_k \mathscr{E}_k = \int\limits_{(V)} \varepsilon(\vec{r}) \frac{1}{v(\vec{r})}\, d\vec{r}, \quad S = \sum_k S_k = \int\limits_{(V)} s(\vec{r}) \frac{1}{v(\vec{r})}\, d\vec{r}$$

и т. д. (мы учли здесь, что $n(\vec{r})\, d\vec{r} = d\vec{r}/v(\vec{r})$ представляет число частиц системы в области $d\vec{r}$).

Заметим для будущего, что число параметров, необходимых для этого уже по существу своему макроскопического (т. е. достаточно огрубленного) описания состояния системы при достижении ею (в соответствии с нулевым началом термодинамики) с течением времени состояния термодинамического равновесия, сокращается до минимума, так как исчезает (в простейшем случае пространственно однородной системы) зависимость от $\vec{r}$ и остаются только те немногие параметры, которые фиксируют это состояние в каком-либо из вариантов, предложенных в § 2.

г) II-2 начало термодинамики является обобщением экспериментального материала, повседневного опыта и наблюдений над термодинамическими системами, и распространять его на нетермодинамические системы мы не имеем никаких оснований. Поэтому мы и оставляем без обсуждения волновавшую научный мир конца прошлого века и ставшую теперь исторической проблему термодинамической

«смерти» Вселенной (Томсон, 1852, а затем Клаузиус и т. д.): теперь, когда представления о Вселенной и ее «устройстве» неимоверно расширились (этот процесс ее постижения, начинавшийся в первой четверти XX в., интенсивно продолжается и поныне), моделировать ее поведение в целом, исходя из аналогии с термодинамической системой (т. е. с системой, поведение которой подчиняется закономерностям, установленным для таких объектов, которые доступны исследованиям в земных лабораторных масштабах), представляется просто несерьезным.

## § 5. Термодинамические потенциалы (общее рассмотрение и два примера их использования в конкретных задачах равновесной теории)

Метод, связанный с использованием термодинамических потенциалов, — это общепринятый в настоящее время язык макроскопической теории, в ряде задач очень удобный, а подчас и элегантный, в идейном отношении полностью эквивалентный «старым» методам, основанным на реализации программ а), б) и т. д., изложенных в § 4, эффективный при рассмотрении проблем равновесия (в том числе фазовых) и устойчивости (см. § 6) и, наконец, перспективный в том смысле, что он нацеливает следующий раздел теории — статистическую механику — именно на расчет соответствующего термодинамического потенциала, а не какой-либо иной величины, получающейся с его помощью по стандартным формулам. В этом параграфе мы изложим сначала общую схему метода, связанного с использованием термодинамических потенциалов в равновесной теории, а затем в качестве иллюстраций рассмотрим две достаточно интересные физические проблемы, перенеся основную часть стандартных задач во вторую часть настоящей главы.

Не занимаясь попытками дать универсальное определение *термодинамических потенциалов*, называемых также *характеристическими функциями*, сразу всех возможных типов, отличающихся друг от друга по своему физическому смыслу, а подчас и по размерности (мы будем поэтому рассматривать их по отдельным группам, начиная с п. а) последующего изложения), отметим только, что их основные свойства, как и их частные определения, основываются на общей для всех дифференциальной форме, выражающей I и II начала термодинамики для квазистатических процессов, и на конкретном для каждого потенциала выборе набора макроскопических параметров, с помощью которых фиксируется термодинамическое состояние равновесной системы. Именно частные производные потенциалов по этим параметрам определяют все интересующие нас в рамках квазистатической теории характеристики системы, а их приращения — работу системы и соответствующие тепловые эффекты. Так как упомянутая дифференциальная форма записана нами в терминах полных дифференциалов используемых величин (см., например, § 4, п. г)), то вводимые с ее помощью характеристические функции автоматически оказываются однозначными функциями термодинамического состояния системы (что и оправдывает использование для них термина «потенциалы»).

Вводя чисто формально в равновесную макроскопическую теорию термодинамические потенциалы, мы покажем, что задание какого-либо из них для данной конкретной системы эквивалентно заданию полной информации о всех ее термодинамических свойствах (включающей решения всех задач, упомянутых в § 4, уравнения состояния данной системы и т. д.).

Вторая часть II начала (II-2) определяет конкретные экстремальные свойства термодинамических потенциалов, которые, будучи сформулированы в виде соответствующих им вариационных задач, широко используются для анализа целого ряда равновесных свойств термодинамических систем (см. § 6), а также находят свое отражение в теории флуктуаций и тепловых шумов (см. том 3).

Следует отметить, наконец, что появление формализма потенциалов в термодинамике было в определенной мере спровоцировано использованием их в механике, где изменение потенциала связывалось непосредственно с производимой работой $X(x)\,dx = d\Phi(x)$, а сам потенциал $\Phi(x)$ являлся энергетической характеристикой системы. Однако, прямой перенос этого понятия в термодинамику состояться не мог, так как в число «координат» $x$, фиксирующих состояние системы, помимо откровенно механических величин (в ряде случаев, как мы это видели в § 1, модифицированных в средние значения) оказалось необходимым включить и специфические термодинамические, такие, как $\theta$, а в ряде случаев также $S$ и $\mu$.

Введение термодинамических потенциалов в определенной степени поддержало тенденцию к созданию более сложных в математическом отношении схем, выражающих исходные положения квазистатической теории (то же самое происходило в XIX в. и в теоретической механике, когда на базе ньютоновской ее схемы произросли лагранжевы, гамильтоновы и вариационные ее модификации). Несмотря на то, что этот процесс в различных вариантах не прекращается и по сей день, мы будем, как всегда, придерживаться самых простых вариантов изложения, тем более, что речь идет не о теории реальных систем и происходящих в них явлениях, а о квазистатичеекой теории, выводы которой являются лишь асимптотическими в пределе медленных изменений состояний термодинамических систем.

Так как исторически первыми были введены термодинамические потенциалы размерности энергии (что и определило их название, по-существу заимствованное из механики), то мы начнем именно с них.

### а) 1-я группа термодинамических потенциалов

Эта группа включает четыре величины, из которых первая, внутренняя энергия $\mathscr{E}$, имеющая, как уже отмечалось ранее, свойство «потенциальности», связанное с ее однозначностью по отношению к переменным, определяющим равновесное состояние системы, является основой введения остальных потенциалов этой группы. Итак,

$\mathscr{E}$ — внутренняя энергия,

$\mathscr{F} = \mathscr{E} - \theta S$ — свободная энергия (или потенциал Гельмгольца),

$G = \mathscr{F} + pV$ — термодинамический потенциал Гиббса,

$H = \mathscr{E} + pV$ — энтальпия (или теплосодержание).

Используемые нами буквенные обозначения этих характеристических функций достаточно понятны: $\mathscr{E}$ — Energy; $\mathscr{F}$ — Free energy; $G$ — Gibbs, в честь Джосайи Вилларда Гиббса (J. W. Gibbs), который ввел в обиход этот (и не только этот) потенциал; $H$ — Heat. То, что последовательность EFGH образует вторую четверку букв латинского алфавита, естественней всего отнести к непреднамеренной «случайности». Почему $\mathscr{F}$ называют «свободной» энергией, а $H$ — «теплосодержанием» (Гиббс использовал термин «тепловая функция»), мы выясним несколько позже.

Метод термодинамических потенциалов был разработан Гиббсом (1873–1876), для них он получил основные соотношения, использовал их при рассмотрении ряда коикретных задач, в теории фазового равновесия (см. § 6), химического равновесия (см. задачу 54) и т. д. Его работы оставались неизвестными в Европе вплоть

до 1891 г., когда Оствальд нашел их и перевел на немецкий язык (в 1899 г. работы, касающиеся химической термодинамики, были переведены Анри Ле Шателье на французский язык). Свободная энергия $\mathscr{F}$ была введена Гельмгольцем (1882), а название потенциала $H$ было придумано известным нидерландским физиком, основателем криогенной техники Гейке Камерлинг-Оннесом (H. Kamerling-Onnes, 1909) по использованному ранее Клаузиусом принципу созвучности: экзотическое слово «энтальпия» происходит от греческого $\varepsilon\nu\theta\alpha\lambda\pi\varepsilon\iota\nu$ ($\varepsilon\nu$ — уже известная нам приставка) — нагреваться.

Выпишем теперь основные группы формул, связанные с введенными выше величинами.

1) *Исходные дифференциальные соотношения*, выражающие I и II начала термодинамики в терминах четырех потенциалов первой группы:

$$d\mathscr{E} = \theta\, dS - p\, dV - A\, da + \mu\, dN,$$
$$d\mathscr{F} = d(\mathscr{E} - \theta S) = -S\, d\theta - p\, dV - A\, da + \mu\, dN,$$
$$dG = d(\mathscr{F} + pV) = -S\, d\theta + V\, dp - A\, da + \mu\, dN,$$
$$dH = d(\mathscr{E} + pV) = \theta\, dS + V\, dp - A\, da + \mu\, dN.$$

2) *Первые производные потенциалов* — только на основе выписанных выше дифференциальных соотношений имеем: если задана внутренняя энергия $\mathscr{E}$ как функция термодинамического состояния, определенного набором параметров состояния $(S, V, a, N)$, дифференциалы которых стоят в правой части выражения для $d\mathscr{E}$, т. е. задана характеристическая функция $\mathscr{E} = \mathscr{E}(S, V, a, N)$, то термодинамически сопряженные к ним параметры системы автоматически выражаются как функции этих переменных с помощью первых производных этой функции:

$$\theta = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial S}\right)_{VaN}, \quad p = \left(-\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{SaN}, \quad A = \left(-\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial a}\right)_{SVN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{SVa}.$$

Если задана свободная энергия $\mathscr{F}$ как функция переменных $(\theta, V, a, N)$, т. е. задана $\mathscr{F} = \mathscr{F}(\theta, V, a, N)$, то в этих же переменных будем иметь выражения для энтропии, давления, обобщенных сил $A$ и химического потенциала:

$$S = \left(-\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \theta}\right)_{VaN}, \quad p = \left(-\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V}\right)_{\theta aN}, \quad A = \left(-\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial a}\right)_{\theta VN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial N}\right)_{\theta Va}.$$

Этот набор термодинамических параметров состояния является одним из наиболее удобных с практической точки зрения и соответствует в терминологии § 2 «системе в термостате» (вариант выделения $\beta$).

Если состояние системы определено в переменных $(\theta, p, a, N)$ («система под поршнем», способ $\delta$ из § 2) и задан потенциал $G = G(\theta, p, a, N)$, то в этих переменных будем иметь

$$S = \left(-\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{paN}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\theta aN}, \quad A = \left(-\frac{\partial G}{\partial a}\right)_{\theta pN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\theta pa}.$$

Наконец, если задана функция $H = H(S, p, a, N)$, то в переменных $(S, p, a, N)$ будут известны и величины

$$\theta = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{paN}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{SaN}, \quad A = \left(-\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{SpN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{Spa}.$$

3) *Термодинамические тождества*, являющиеся следствием потенциальности характеристических функций: так как формулы типа 1) выражают полные дифференциалы величин $\mathscr{E}, \mathscr{F}, G, H$, то, приравнивая смешанные производные и пользуясь значениями первых производных, выписанных в п. 2), получаем соотношения, вообще не содержащие термодинамических потенциалов. Приведем только по одному примеру для каждого случая:

потенциальность $\mathscr{E}$ дает $\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_{SaN} = \left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{VaN}$ и т. д.,

потенциальность $\mathscr{F}$ — $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta aN} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_{VaN}$ и т. д.,

потенциальность $G$ — $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\theta aN} = \left(-\frac{\partial V}{\partial\theta}\right)_{paN}$ и т. д.,

потенциальность $H$ — $\left(\frac{\partial\theta}{\partial p}\right)_{SaN} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{paN}$ и т. д.

Эти (и подобные, оставшиеся невыписанными) соотношения, являющиеся следствием формул типа 1) и 2), в ряде случаев оказываются весьма полезными при проведении конкретных расчетов.

4) *Приращения термодинамических потенциалов* и выражения для работы системы $\delta W$ и теплового эффекта $\delta Q$. Из формул 1) имеем

$$\delta W = p\,dV + A\,da = -(d\mathscr{E})_{SN} = -(d\mathscr{F})_{\theta N}.$$

Первое соотношение достаточно понятно: работа изолированной ($\delta Q = 0$, $S = \text{const}$) системы производится за счет убыли ее внутренней энергии (как в механике). В связи со вторым говорят: свободная энергия $\mathscr{F}$ есть та часть внутренней энергии $\mathscr{E}$, которая при изотермическом процессе $\theta = \text{const}$ целиком переходит в работу, — и в этом находят оправдание термина «свободная» (оставшуюся часть внутренней энергии $\mathscr{E} - \mathscr{F} = \theta S$, естественно, называют «связанной» энергией).

Для количества тепла $\delta Q$ имеем в зависимости от выбора переменных

$$\delta Q = \theta\,dS = \left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial S}\right)_{VaN} dS = \theta\,dS(\theta, V, a, N) = -\theta\,d\left[\left(\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial\theta}\right)_{VaN}\right] =$$

$$= \theta\,dS(\theta, p, a, N) = -\theta\,d\left[\left(\frac{\partial G}{\partial\theta}\right)_{paN}\right] = (dH)_{paN}.$$

Последнее соотношение оправдывает второе наименование энтальпии — теплосодержание, так как тепловыделение в процессах горения и других химических реакциях, происходящих при $p = \text{const}$, целиком связано с изменением энтальпии.

Так как теплоемкость процесса типа $k$ связана с изменением энтропии как

$$C_k = \left(\frac{\delta Q}{\partial\theta}\right)_k = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_k,$$

то мы имеем сразу несколько полезных частных формул:

$$C_{VaN} = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_{VaN} = -\theta\left(\frac{\partial^2\mathscr{F}}{\partial\theta^2}\right)_{VaN},$$

$$C_{paN} = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_{paN} = -\theta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\theta^2}\right)_{paN},$$

а также несколько нестандартную («рассогласованную» по переменным), но удобную формулу

$$C_{paN} = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_{paN},$$

составляющую своеобразную пару с известной уже нам формулой

$$C_{VaN} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VaN}.$$

5) ***Аддитивные свойства термодинамических потенциалов*** первой группы достаточно очевидны (стрелками указаны аддитивные параметры в исходных выражениях):

$$\mathscr{E}(\underset{\uparrow}{S}, \underset{\uparrow}{V}, a, \underset{\uparrow}{N}) = N\varepsilon\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, a\right) = N\varepsilon(s, v, a),$$

$$\mathscr{F}(\theta, \underset{\uparrow}{V}, a, \underset{\uparrow}{N}) = Nf\left(\theta, \frac{V}{N}, a\right) = Nf(\theta, v, a),$$

$$G(\theta, p, a, \underset{\uparrow}{N}) = Ng(\theta, p, a),$$

$$H(\underset{\uparrow}{S}, p, a, \underset{\uparrow}{N}) = Nh\left(\frac{S}{N}, p, a\right) = Nh(s, p, a).$$

В связи с формулой для потенциала Гиббса заметим, что набор переменных $(\theta, p, a, N)$ содержит только один аддитивный параметр — число частиц $N$, и поэтому удельная его величина $g$ (в отличие от $\varepsilon$, $f$ и $h$) от $N$ вообще не зависит. Поэтому в соответствии с формулой типа 2) для потенциала $G$ имеем

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\theta pa} = g(\theta, p, a),$$

т. е. химический потенциал является удельным потенциалом Гиббса, а он сам может быть записан как

$$G = \mu N$$

(в случае нескольких компонент, когда $N = \{N_i\}$, будем иметь $G = \sum_i \mu_i N_i$ см. более подробно п. д) данного параграфа). Этот вывод для нас не нов: в § 4, п. в) мы установили, что

$$\mu = \varepsilon - \theta s + pv,$$

а согласно определению потенциала Гиббса

$$G = \mathscr{F} + pV = \mathscr{E} - \theta S + pV,$$

что сразу и дает установленное выше соотношение химического потенциала с потенциалом $G$.

6) ***Проблема пересчета результатов к другим,*** более удобным по каким-либо причинам *термодинамическим переменным* решается на основе использования формул типа 2). Рассмотрим пока один пример. Пусть задана функция $\mathscr{E} = \mathscr{E}(S, V, a, N)$. Чтобы превратить выражение для давления

$$p = -\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{SaN} = p(S, V, a, N)$$

в уравнение состояния, имеющее форму $p = p(\theta, V, a, N)$, используем соотношение для температуры

$$\theta = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial S}\right)_{VaN} = \theta(S, V, a, N)$$

как «уравнение» относительно $S$. Выразив из него энтропию как функцию стоящей в левой части величины $\theta$ и оставшихся параметров $(V, a, N)$:

$$S = S(\theta, V, a, N),$$

и подставив это «решение» уравнения для $S$ в выражение для давления, получим

$$p = p(S(\theta, V, a, N), V, a, N) = p(\theta, V, a, N)$$

— уравнение состояния в переменных $(\theta, V, a, N)$.

7) *Формулы Гиббса—Гельмгольца.* Термодинамические потенциалы не обособлены друг от друга, они связаны между собой простыми соотношениями. Выразим, к примеру, все термодинамические потенциалы через свободную энергию $\mathscr{F}(\theta, V, a, N)$. Имеем из формул 2) и определений

$$\mathscr{E} = \mathscr{F} + \theta S = \mathscr{F} - \theta\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \theta}\right)_{VaN} = -\theta^2\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\mathscr{F}}{\theta}\right)_{VaN},$$

$$G = \mathscr{F} + pV = \mathscr{F} - V\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V}\right)_{\theta aN},$$

$$H = \mathscr{E} + pV = \mathscr{F} - \theta\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \theta}\right)_{VaN} - V\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V}\right)_{\theta aN}.$$

Первая из этих формул является собственно формулой Гиббса—Гельмгольца, остальные — формулами такого же типа. При этом мы получили все потенциалы как функции $(\theta, V, a, N)$. Если необходимо выразить их в иных переменных, например в тех, относительно которых они являются характеристическими функциями, то надо будет использовать процедуру пересчета б).

## б) 2-я группа термодинамических потенциалов

В термодинамических потенциалах первой группы величина $N$ участвовала, по существу, как параметр системы, а не термодинамическая переменная. Если мы включим в игру величины $N$ и $\mu$, то получим вторую серию потенциалов, имеющих вид $\widetilde{\Pi} = \Pi - \mu N$, где $\Pi$ — один из потенциалов первой группы. При этом у всех потенциалов $\widetilde{\Pi}$ в качестве независимого аргумента фигурирует не $N$ как у потенциалов $\Pi$, а химический потенциал $\mu$, например

$$d\widetilde{\mathscr{E}} = d(\mathscr{E} - \mu N) = \theta\, dS - p\, dV - A\, da - N\, d\mu$$

и

$$\widetilde{\mathscr{E}} = \widetilde{\mathscr{E}}(S, V, a, \mu).$$

Особо важную роль среди этих потенциалов играет термодинамический потенциал, введенный Гиббсом, обозначенный им как $\Omega$ и являющийся аналогом свободной энергии во второй группе потенциалов:

$$\widetilde{\mathscr{F}} = \mathscr{F} - \mu N = \Omega.$$

Так как термин «потенциал Гиббса» уже у нас закрепился за $G$, то будем называть квазисвободную энергию «потенциалом омега». Выпишем для него характерные

соотношения, начиная с основного — дифференциального выражения I и II начал термодинамики:

$$d\Omega = -S\,d\theta - p\,dV - A\,da - N\,d\mu.$$

Таким образом, если известна функция $\Omega = \Omega(\theta, V, a, \mu)$, т. е. состояние системы задается как если бы она была выделена воображаемыми стенками (см. § 2, п. $\gamma$), то в этих переменных будем иметь

$$S = \left(-\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{Va\mu}, \quad p = \left(-\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta a\mu}, \quad A = \left(-\frac{\partial\Omega}{\partial a}\right)_{\theta V\mu}, \quad N = \left(-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta Va}.$$

Далее можно было бы выписать термодинамические тождества, например

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta a\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_{Va\mu} \quad \text{и т. д.}$$

Остановимся на своеобразных аддитивных свойствах $\Omega$. Так как число частиц у потенциалов второй группы не является исходной независимой переменной, то в качестве аддитивного параметра, определяющего макроскопический размер системы, естественно использовать объем $V$ (у потенциала $\Omega$ — это единственный аргумент аддитивного типа):

$$\Omega(\theta, V, a, \mu) = V\omega(\theta, a, \mu),$$

где $\omega$ — удельный потенциал $\Omega$ в расчете на 1 см$^3$. Но так как $(\partial\Omega/\partial V)_{\theta a\mu} = -p$, то мы получаем, что удельный потенциал $\Omega$ есть минус давление, $\omega(\theta, a, \mu) = -p$, и поэтому

$$\Omega = -pV.$$

Эта формула перекликается с полученной ранее $G = \mu N$ и, вообще говоря, прямо из нее следует:

$$\Omega = \mathscr{F} - \mu N = \mathscr{F} - G = \mathscr{F} - (\mathscr{F} + pV) = -pV.$$

Пересчет результатов от переменных $(\theta, V, a, \mu)$ к более удобным с точки зрения приложений $(\theta, V, a, N)$ производится по установленной ранее процедуре: выражение для термодинамического числа частиц в системе, выделенной по способу $\gamma$:

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta Va} = N(\theta, V, a, \mu),$$

разрешается относительно химического потенциала $\mu = \mu(\theta, V, a, N)$ и далее

$$p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta a\mu} = p(\theta, V, a, \mu) = p(\theta, V, a, \mu(\theta, V, a, N)),$$

$$\mathscr{F}(\theta, V, a, N) = \Omega(\theta, V, a, \mu(\theta, V, a, N)) + \mu(\theta, V, a, N)N.$$

### в) 3-я группа термодинамических потенциалов

В роли термодинамических потенциалов могут выступать не только энергетические характеристики системы, но и любые другие, входящие в дифференциальные соотношения типа 1). Рассмотрим только один, но важный для нас пример такого потенциала.

*Энтропия в роли термодинамического потенциала.* Исходное дифференциальное соотношение нам хорошо знакомо:

$$dS = \frac{1}{\theta}\delta Q = \frac{1}{\theta}\,d\mathscr{E} + \frac{p}{\theta}\,dV + \frac{A}{\theta}\,da - \frac{\mu}{\theta}\,dN.$$

Таким образом, если задана функция $S = S(\mathscr{E}, V, a, N)$, т. е. состояние системы определено так, как будто бы она помещена в сосуд с адиабатически изолирующими стенками (вариант $\alpha$ из § 2), то

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_{VaN}, \quad \frac{p}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathscr{E}aN}, \quad \frac{\mu}{\theta} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\mathscr{E}Va}$$

(все величины — как функции переменных $(\mathscr{E}, V, a, N)$). Первое из этих соотношений (для обратной температуры $1/\theta$) можно «обратить» относительно внутренней энергии, а получив $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta, V, a, N)$, можно исключить эту величину из остальных формул, в результате чего получим $p = p(\theta, V, a, N)$; $\mu = \mu(\theta, V, a, N)$ и т. д. Аддитивные свойства энтропии нам известны. В данном случае

$$S(\mathscr{E}, V, a, N) = Ns\left(\frac{\mathscr{E}}{N}, \frac{V}{N}, a\right) = Ns(\varepsilon, v, a).$$

## г) Определение термодинамических потенциалов в рамках макроскопической теории

Положим ради сокращения числа однотипных формул, как и ранее, $a = 0$ и рассмотрим пример: расчет свободной энергии (с ее помощью, как мы показали, можно определить все остальные потенциалы) на основе термодинамического задания системы (т. е. задания в случае $a = 0$ только двух уравнений состояния). Имеем

$$\begin{cases} p = p(\theta, v) = -\left(\dfrac{\partial f}{\partial v}\right)_\theta, \\ c_{VN} = c_{VN}(\theta, v) = -\theta\left(\dfrac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right)_v, \\ \left(\dfrac{\partial f}{\partial \theta}\right)_v\Big|_{\theta \to 0} = s(\theta, v)\big|_{\theta \to 0} \to s(0, v) = 0. \end{cases}$$

Проинтегрировав $c_{VN}/\theta$ по $\theta$ с учетом граничного условия, получим систему двух уравнений уже первого порядка по производным

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial f}{\partial v}\right)_\theta = -p(\theta, v), \\ \left(\dfrac{\partial f}{\partial \theta}\right)_v = -\displaystyle\int_0^\theta \frac{c_{VN}(\theta', v)}{\theta'}\, d\theta', \end{cases}$$

решение которой определяет удельную свободную энергию $f$ с точностью до некоторой постоянной, которая совпадает ввиду исчезновения при $\theta = 0$ разницы между свободной и внутренней энергиями:

$$\mathscr{F}|_{\theta \to 0} = (\mathscr{E} - \theta S)|_{\theta \to 0} = \mathscr{E}|_{\theta \to 0} \to \mathscr{E}_0 = N\varepsilon_0$$

с постоянной $\varepsilon_0$, определяющей начало отсчета удельной внутренней энергии $\varepsilon$ (см. § 4, п. а)):

$$f = f(\theta, v) + \varepsilon_0.$$

Вся свободная энергия системы при этом определяется с точностью до аддитивной постоянной

$$\mathscr{F}(\theta, V, N) = Nf(\theta, v) + N\varepsilon_0.$$

В термодинамике существует наряду с изложенным выше другой, так сказать «альтернативный» вариант постановки общей термодинамической задачи. Он основан не на задании двух уравнений состояния $p = p(\theta, v)$ и $c_{vN} = c_{vN}(\theta, v)$, а на задании только одного калорического уравнения $c_{vN} = c_{vN}(\theta, v)$ — но зато во всем интересующем нас диапазоне температур, начиная с $\theta = 0$, и значения удельной энергии системы при $\theta = 0$ (удельной энергии основного состояния) $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(v)$.

Ввиду того, что

$$c_{vN}(\theta, v) = \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta},$$

имеем, учитывая следствия III начала (см. § 4, п. 2))

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_{vN}(\theta', v)}{\theta'} d\theta', \quad \varepsilon(\theta, v) = \int_0^\theta c_{vN}(\theta', v)\, d\theta' + \varepsilon_0(v), \quad f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v),$$

откуда следует уравнение состояния $p = -\partial f(\theta, v)/\partial v$ и т. д.

Получим дополнительно для удельной свободной энергии еще две удобные формулы. С целью эффективно использовать процедуру взятия интеграла по частям представим теплоемкость $c_{vN}$ как производную от разности $\varepsilon(\theta, v) - \varepsilon_0(v)$. Тогда

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta \int_0^\theta \frac{\partial(\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v))}{\partial \theta'} \frac{d\theta'}{\theta'} =$$

$$= \varepsilon(\theta, v) - \theta \left. \frac{\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'} \right|_{\theta'=0}^{\theta'=\theta} - \theta \int_0^\theta (\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)) \frac{d\theta'}{\theta'^2}.$$

Так как согласно следствию из III начала

$$\left. \frac{\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'} \right|_{\theta' \to 0} = c_{vN}(\theta', v)\big|_{\theta' \to 0} = 0,$$

то мы получаем связь свободной энергии с внутренней энергией системы в виде

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(\theta, v) - \theta \int_0^\theta (\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)) \frac{d\theta'}{\theta'^2}.$$

Эта формула, полученная несколько более сложным путем С. В. Тябликовым (1975) и удобная в тех случаях, когда исследование какой-либо проблемы связано в первую очередь с расчетом внутренней энергии системы, является обращением известной формулы Гиббса—Гельмгольца. Действительно, записывая последнюю в виде

$$\varepsilon(\theta, v) - \varepsilon_0(v) = f(\theta, v) - \varepsilon_0(v) - \theta \frac{\partial(f(\theta, v) - \varepsilon_0(v))}{\partial \theta} = -\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{f(\theta, v) - \varepsilon_0(v)}{\theta}$$

и интегрируя производную

$$\frac{\partial}{\partial \theta'} \frac{f(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'} = -\frac{\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'^2}$$

по температуре от $\theta' = 0$ до $\theta' = \theta$, получаем выписанную выше формулу Тябликова.

Получим, наконец, выражение для свободной энергии через калорическое уравнение состояния. В соответствии с тем, что $s(\theta, v) = -\partial f(\theta, v)/\partial\theta$ и $f(\theta, v)|_{\theta=0} = \varepsilon_0(v)$, имеем

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(v) - \int_0^\theta s(\theta', v)\, d\theta' = \varepsilon_0(v) - \int_0^\theta d\theta' \int_0^{\theta'} d\theta'' \frac{c_{VN}(\theta'', v)}{\theta''}.$$

Учитывая, что

$$\int_0^a dx \int_0^x dy\, f(y) = \int_0^a (a - y) f(y)\, dy,$$

получаем, опуская ненужный второй штрих у переменной интегрирования

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(v) - \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} c_{VN}(\theta', v)\, d\theta'.$$

Отсюда следуют формулы, выражающие через $c_{VN}$ и $\varepsilon_0$ уравнение состояния

$$p(\theta, v) = -\frac{\partial \varepsilon_0(v)}{\partial v} + \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} \frac{\partial c_{VN}(\theta', v)}{\partial v}\, d\theta',$$

химический потенциал

$$\mu = f + pv = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \frac{f(\theta, v)}{v} = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{1}{v} \varepsilon_0(v) - \frac{1}{v} \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} c_{VN}(\theta', v)\, d\theta' \right\},$$

и т. д.

Расчет изменения термодинамических потенциалов, связанного с включением «поля» $a$, можно произвести на основе дифференциальных соотношений

$$(d\mathcal{F})_{\theta VN} = -A\, da = (dG)_{\theta pN}.$$

Если задано уравнение состояния (т. е. реакция системы на включение или изменение поля $a$) в виде

$$A = A(\theta, V, a, N),$$

то изменение свободной энергии, связанное с включением этого поля от нуля до заданной величины, определится с помощью интеграла

$$\Delta\mathcal{F} = \mathcal{F}(\theta, V, a, N) - \mathcal{F}(\theta, V, 0, N) = -\int_0^a A(\theta, V, a', N)\, da'.$$

Если же задано уравнение состояния в переменных $(\theta, p, a, N)$

$$A = A(\theta, p, a, N),$$

то естественнее рассчитать соответствующее изменение потенциала Гиббса

$$\Delta G = G(\theta, p, a, N) - G(\theta, p, 0, N) = -\int_0^a A(\theta, p, a', N)\, da'.$$

Таким образом, мы показали, что расчет термодинамического потенциала (т. е. такой величины, которая содержит, как мы уже отмечали, всю в рамках термодинамического подхода информацию о системе) в макроскопической теории основывается на задании (произведенном извне) макроскопических же уравнений состояния, т. е. соотношений, по идее тоже определяемых с помощью термодинамического потенциала, что сводит эффективность метода термодинамических потенциалов до уровня, не превышающего возможностей переформулированной теории. В следующем томе мы увидим, что основные методы определения термодинамических потенциалов (так сказать, «нетривиальные», т. е. не вращающиеся в кругу однородных макроскопических понятий уравнение состояния→потенциал→уравнение состояния) — это методы статистической механики, в которой система задается не с помощью уравнений состояния, а уже на микроскопическом уровне (т. е. как в механике).

### д) Аддитивная структура термодинамических потенциалов многокомпонентных систем

До сих пор, начиная с пункта а) данного параграфа, мы условно рассматривали как бы однокомпонентную систему, для которой параметр $N$ выражал число составляющих ее одинаковых частиц, а обобщение на случай $N=\{N_i\}$ полагали как бы самим собой разумеющимся. Остановимся теперь на нескольких характерных примерах конкретного макроскопического выражения необходимых аддитивных свойств наиболее часто используемых в приложениях потенциалов $\mathscr{F}$, $G$, $\Omega$, предоставляя читателю по аналогии рассмотреть все остальные возможности.

Положим, что термодинамическое состояние системы фиксируется параметрами $\theta$, $V$, $N_1, \ldots, N_k$ (система в ящике с проницаемыми для частиц стенками, вариант $\beta$, см. § 2), где $N_1, \ldots, N_k$ — числа частиц в каждой из нейтральных по отношению друг к другу или химически прореагировавших друг с другом до достижения состояния динамического равновесия компонент. Тогда, представляя свободную энергию $\mathscr{F}$, являющуюся в этих переменных характеристической функцией, в виде

$$\mathscr{F}(\theta, V, N_1, \ldots, N_k) = \frac{N_1 \ldots N_k}{V^{k-1}} f(\theta, n_1, \ldots, n_k),$$

где плотности чисел частиц отдельных компонент $n_i = N_i/V$, а $f(\theta, n_1, \ldots, n_k)$ — неаддитивная функция неаддитивных же аргументов, мы автоматически гарантируем ее аддитивные свойства: при выделении из системы $\lambda$-й ее части (мы полагаем $\lambda < 1$, хотя это и не обязательно) свободная энергия уменьшается во столько же раз,

$$\mathscr{F}(\theta, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, \lambda N_k) = \lambda \mathscr{F}(\theta, V, N_1, \ldots, N_k).$$

(однородность свободной энергии по отношению к аддитивным ее аргументам 1-й степени).

Общее давление в системе выразится в этих переменных целиком через удельную функцию $f$ и удельные величины $n_i$,

$$p = -\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V} = (k-1)f + n_1 \ldots n_k \sum_{i=1}^{k} n_i \frac{\partial f}{\partial n_i} = p(\theta, n_1, \ldots, n_k),$$

это же имеет место, естественно, и для химических потенциалов отдельных компонент,

$$\mu_i(\theta, n_1, \ldots, n_k) = \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial N_i} = \frac{\mathscr{F}}{N_i} + n_1 \ldots n_k \frac{\partial f}{\partial n_i}.$$

Для потенциала Гиббса $G$, воспользовавшись общей формулой, связывающей этот потенциал со свободной энергией $\mathscr{F}$ (см. п. а)-7 этого параграфа),

$$G = \mathscr{F} + pV = k\mathscr{F} + \frac{N_1 \cdots N_k}{V^{k-1}} \sum_{i=1}^{k} n_i \frac{\partial f}{\partial n_i}$$

получим с учетом написанных выше выражений для $\mu_i$ формулу, обобщающую условно однокомпонентный ее вариант (см. п. а)-5)

$$\sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i = G(\theta, V, n_1, \ldots, n_k).$$

Для пересчета этой величины $G$ к переменным $\theta, p, n_1, \ldots, n_k$ надо согласно процедуре, изложенной в п. а)-6, обратить соотношение $p = p\left(\theta, \frac{N_1}{V}, \ldots, \frac{N_k}{V}\right)$ относительно объема, т. е. получить формулу $V = V(\theta, p, N_1, \ldots, N_k)$ и подставить эту величину в написанные выше выражения для $G$ и $\mu_i$.

Представленная выше возможность выразить аддитивные свойства свободной энергии не является единственной. Например, определив не зависящие от объема системы $V$ относительные плотности чисел частиц каждой из компонент в виде $\tilde{n}_i = \frac{N_i}{N}$, где

$$N = \sum_{i=1}^{k} N_i$$

полное число любых частиц в системе (числа $\tilde{n}_i$ теперь уже не независимы, а связаны дополнительным условием $\sum_i \tilde{n}_i = 1$), мы можем представить свободную энергию в виде

$$\mathscr{F}(\theta, V, N_1, \ldots, N_k) = N\tilde{f}\left(\theta, \frac{V}{N}, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k\right),$$

где $\tilde{f}$ — неаддитивная функция $k+1$ неаддитивных переменных. Вследствие зависимости общего числа $N$ от состава компонент $N_1, \ldots, N_k$, для химического потенциала $\mu_i$ получается более сложная конструкция через функцию $\tilde{f}$,

$$\mu_i\left(\theta, \frac{V}{N}, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k\right) = \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial N_i} = \tilde{f} - \sum_{j=1}^{k} \tilde{n}_j \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{n}_j} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{n}_i} - \frac{V}{N} \frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)},$$

однако, умножив это выражение на $N_i$ и просуммировав по компонентам, мы получим вполне удобоваримое выражение

$$\sum_{i=1}^{k} N_i \mu_i = N\tilde{f} - V\frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)},$$

которое с учетом формулы для давления

$$p = -\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V} = -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)} \mapsto pV = V\frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)}$$

сразу приводит к знакомому соотношению для потенциала Гиббса

$$G = \mathscr{F} + pV = \sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i = G(\theta, V, N_1, \ldots, N_k),$$

который при желании можно, исключив зависимость от $V$ с помощью соотношения

$$p = p\left(\theta, \frac{V}{N}, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k\right) \mapsto V = V(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k),$$

записать как функцию переменных $(\theta, p, N, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k)$ подчиненных дополнительному условию $\sum_{i=1}^{k} \tilde{n}_i = 1$

Положим теперь, что термодинамическое состояние фиксируется с помощью набора параметров $(\theta, p, N_1, \ldots, N_k)$ (вариант $\delta$ — система «под поршнем»). Тогда, представляя потенциал Гиббса $G$, являющийся именно в этих переменных характеристической функцией, в виде

$$G(\theta, p, N_1, \ldots, N_k) = Ng(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k),$$

где неаддитивная функция $g$ является функцией $k+1$ переменных неаддитивного типа, получим с учетом соотношения $\sum_{i=1}^{k} N_i = N$ для каждого из химических потенциалов выражение через эту функцию

$$\mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k) = \frac{\partial G}{\partial N_i} = g - \sum_{j=1}^{k} \tilde{n}_j \frac{\partial g}{\partial \tilde{n}_j} + \frac{\partial g}{\partial \tilde{n}_i},$$

умножив которое на $N_i$ и просуммировав по индексу компонент, сразу получим в естественных для потенциала $G$ переменных

$$\sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i = Ng = G(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k).$$

Наконец, положим, что многокомпонентная равновесная система выделена с помощью воображаемых стенок (вариант $\gamma$), т. е. состояние системы фиксируется с помощью параметров $(\theta, V, \mu_1, \ldots, \mu_k)$. Располагая в данном случае только одним «настоящим», общим для всех компонент аддитивным параметром $V$, можно сразу записать аддитивную структуру потенциала $\Omega$ в виде

$$\Omega = -pV = V\omega(\theta, \mu_1, \ldots, \mu_k) = \Omega(\theta, V, \mu_1, \ldots, \mu_k).$$

Средние величины чисел частиц каждой из компонент определяются для каждого $i$ соотношения

$$N_i = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} = -V\frac{\partial \omega}{\partial \mu_i} = N_i(\theta, V, \mu_1, \ldots, \mu_k),$$

свободная энергия — соотношением

$$\mathscr{F} = \Omega + \sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i = V\left(\omega - \sum_{i=1}^{k} \mu_i \frac{\partial \omega}{\partial \mu_i}\right) = \mathscr{F}(\theta, V, \mu_1, \ldots, \mu_k),$$

а потенциал Гиббса $G$ — стандартным своим видом

$$G = \mathscr{F} + pV = -V\sum_{i=1}^{k} \mu_i \frac{\partial \omega}{\partial \mu_i} = \sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i(\theta, V, \mu_1, \ldots, \mu_k) = G(\theta, V, \mu_1, \ldots, \mu_k)$$

(хотя и в несвойственных для него переменных).

Сделаем еще небольшое математическое замечание по поводу неизменно возникающей формулы $G = \sum \mu_i N_i$. Если нас будет интересовать вариация потенциала $G$, связанная с изменением количественного состава компонент, происходящим при фиксированной температуре и давлении, то мы должны были бы написать

$$\delta G\big|_{\theta p} = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \delta N_i + \sum_{i=1}^{k} \delta \mu_i N_i.$$

Однако, как это следует из основной дифференциальной формы для потенциала Гиббса (формулы типа (1) из пункта а) данного параграфа), вторая сумма обязана равняться нулю. Действительно, учитывая потенциальность величины $G(\theta, V, N_1, \ldots, N_k)$ и то, что $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}$, имеем

$$\sum_{i=1}^{k} N_i \delta \mu_i = \sum_{ij} N_i \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j} \delta N_j = \sum_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\partial G}{\partial N_j} N_i - \delta_{ij} \frac{\partial G}{\partial N_j} \right) \delta N_j =$$

$$= \sum_{j} \frac{\partial}{\partial N_j} \left( \sum_{i} \mu_i N_i - G \right) \delta N_j = 0.$$

### е) Равновесное электромагнитное излучение

В качестве примеров использования изложенного формализма термодинамических потенциалов рассмотрим две несложные физические задачи. Первая из них посвящена равновесному электромагнитному изучению. Эта традиционная задача очень интересна с прикладной точки зрения, там более, что целый ряд термодинамических свойств системы оказывается характерным не только для чистого электромагнитного излучения. Более того, с ее помощью непосредственно проверяются и находят свое подтверждение некоторые общие представления теории и не только термодинамической, но и статистической, для которой она является одним из весьма немногочисленных представителей точно решаемых систем. Вторая задача посвящена термодинамике топливных элементов (эта более простая в теоретическом плане задача, несмотря на свою «стандартность», представляет несомненный прикладной интерес).

Рассматриваемая система представляет собой, конечно, модель: это полость (рис. 32) объема $V$, заполненная только электромагнитными волнами (никаких «газовых» частиц и т. п. в ней нет). Система равновесная, поэтому стенки, ограничивающие объем $V$, как всякая равновесная термодинамическая система имеют температуру $\theta$ и по отношению к находящейся внутри полости тоже термодинамической системе (газ фотонов или соответствующих им плоских электромагнитных волн — мы будем на равных правах использовать обе эти концепции) играют роль термостата (одновременно термометра, а также генератора и поглотителя этих фотонов). В соответствии с принятым нами (см. § 1, п. 2) принципом транзитивности состояния термодинамического равновесия равновесные свойства в данном случае электромагнитного изучения не зависят от того, с какими равновесными же системами оно находится в тепловом контакте. Таким образом, в равновесном случае стенки могут быть любыми (раскрашенными ли в разные цвета, как стены комнаты в соответствии с недавней модой, или в голубую полосочку и т. д. — все эти красоты мы можем заменить лишь в системах, в которых нет равновесия по отношению к электромагнитному излучению).

Исключение составляют идеально зеркальные стенки. Несмотря на то что идеальная зеркальная стенка в теоретических построениях представляется очень

удобной и подкупающе наглядной (а в оптике — просто совершенно необходимой), она не моделирует никакой реальной термодинамической системы. И дело здесь не в том, что при самой тщательной полировке в масштабе, сравнимом с постоянной решетки (т. е. порядка десятка ангстрем), такая стенка даже отдаленно не похожа на плоскость (или какую-либо другую геометрически правильную поверхность). Главное, что идеальная зеркальная стенка по ее определению не меняет вследствие своей абсолютной неподвижности частоту электромагнитной волны при ее отражении, а это значит, что она не участвует в тепловом движении в принципе (как бы вымерожена до абсолютного нуля). Поэтому и электромагнитное излучение, заключенное в полость с такими нетермодинамическими стенками, не представляет термодинамической системы тоже.

Своеобразие рассматриваемой системы заключается в том, что фотоны в достаточно хорошем приближении не рассеиваются друг на друге (в отличие от частиц газа, жидкости и т. д.), и в этом смысле совокупность электромагнитных волн (или газ фотонов) представляет собой чуть ли не единственный пример реально существующей идеальной системы. Иными словами, газ фотонов не располагает внутри себя механизмом, приводящим его к состоянию термодинамического равновесия. На то что в эту систему релаксационный механизм должен быть привнесен извне, впервые обратил внимание Макс Планк. Он в своих рассуждениях сохранил привычные в кругу физиков конца XIX – начала XX в. зеркальные стенки и поместил в полость крохотную (на взгляд обывателя ничего существенно не меняющую, а на деле — это был принципиальный шаг) абсолютно черную «пылинку». Система изменилась кардинально: пылинка поглощала и испускала электромагнитное излучение всех частот, в результате чего в системе устанавливалось равновесие пылинка—излучение и, несмотря на наличие зеркальных стенок, система становилась термодинамической. Такова история (как и раньше, в ней мы отмечаем в основном лишь позитивные моменты, опуская историю великих заблуждений, интриг и всего того, без чего никакая реальная история не обходилась). Понятно, что сейчас уже нет необходимости прибегать к услугам крошечной планковской пылинки. Естественнее из того же материала сделать стенки или хотя бы какую-нибудь их часть.

Итак, отказываясь от нефизических идеальных зеркальных стенок, воспользуемся для выделения полости их антиподом — абсолютно черными стенками. Это термодинамическая система, имеющая определенную температуру $\theta$ и обладающая следующими идеализирующими реальную ситуацию модельными свойствами своей поверхности:

а) она целиком поглощает любое падающее на нее электромагнитное излучение;

б) она испускает электромагнитные колебания любых частот и в любых направлениях (даже если на нее падает только плоская монохроматическая волна).

Такая идеализированная, но физическая модель термодинамических стенок позволяет нам наиболее экономным образом рассмотреть нашу основную задачу — термодинамику самого равновесного электромагнитного излучения, заключенного в полости (термодинамика самих стенок нас не интересует, важно, что они обеспечивают состояние термодинамического равновесия в самом излучении и его равновесность по отношению к стенкам).

Чтобы не заимствовать результатов из других разделов теоретической физики (в частности, из электродинамики), рассмотрим на откровенно элементарном уровне вопрос о механическом воздействии равновесного электромагнитного излучения на стенку. Пусть $n_\omega\, d\omega$ — среднее число фотонов с частотами в диапазоне $(\omega; \omega + d\omega)$, приходящихся на 1 см$^3$ рассматриваемой системы. В силу изотропности

системы в раствор дифференциально малого угла $d\Omega$ в направлении $(\vartheta, \varphi)$ из этих фотонов летит в среднем

$$\frac{n_\omega\, d\omega}{4\pi}\, d\Omega = \frac{n_\omega\, d\omega}{4\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

фотонов ($4\pi$ — в данном случае величина полного телесного угла в трехмерном пространстве). Так как система равновесна, то это изотропно разлетающееся из мысленно выделенного единичного объема излучение все время пополняется поступающим со всех сторон, как это схематически изображено на рис. 32 (при термодинамическом рассмотрении мы, естественно, пренебрегаем флуктуациями рассматриваемых величин, в данном случае — флуктуациями спектральной плотности числа фотонов $n_\omega$).

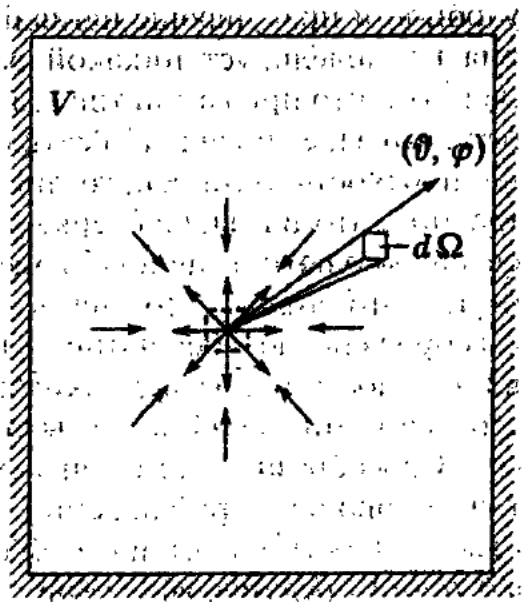



**Рис. 32.** К определению средней плотности числа фотонов, летящих в направлении $(\vartheta, \varphi)$

Подсчитаем теперь давление равновесного излучения на стенку, считая ее абсолютно черной. Нормальное давление, создаваемое фотонами с частотами $(\omega, \omega + d\omega)$, падающими на стенку в направлении угла $(\vartheta, \varphi)$, — это нормальная составляющая импульса, передаваемого этими фотонами при их поглощении единице площади стенки за секунду (рис. 33):

$$[dp_\omega(\vartheta, \varphi)]_{\text{пад}} = \frac{\hbar\omega}{c} \cos\vartheta \cdot 1\ \text{см}^2 \cdot c \cdot \cos\vartheta \frac{n_\omega\, d\omega}{4\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Но так как система равновесна, а стенки абсолютно черные, то в том же направлении $(\vartheta, \varphi)$, в том же спектральном интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ стенка испустит за ту же секунду столько же фотонов, сколько на нее упало и поглотилось. А это значит, что нормальная составляющая отдачи на стенку будет вдвое больше учтенной выше:

$$dp_\omega(\vartheta, \varphi) = 2[dp_\omega(\vartheta, \varphi)]_{\text{пад}},$$

и полное давление на стенку, связанное с фотонами, имеющими частоты в диапазоне $(\omega, \omega + d\omega)$ и падающими на единичную площадку стенки (и излучаемыми ею) по всем возможным направлениям $0 < \vartheta < \pi/2$, $0 < \varphi < 2\pi$, равно

$$dp_\omega = \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot 2\frac{\hbar\omega}{c} \cos\vartheta \cdot c \cdot \cos\vartheta \frac{n_\omega\, d\omega}{4\pi} \sin\vartheta =$$

$$= \frac{1}{3}\hbar\omega n_\omega\, d\omega = \frac{1}{3}\rho_\omega(\theta)\, d\omega,$$

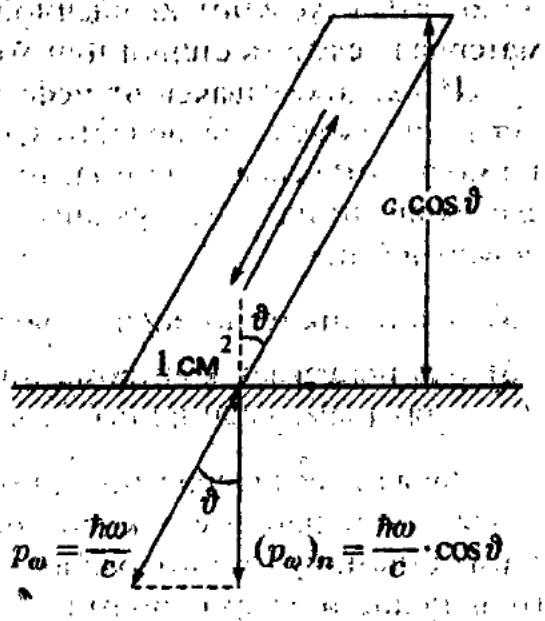



**Рис. 33.** К расчету давления равновесного излучения на стенку

где $\rho_\omega(\theta) = \hbar\omega n_\omega$ — спектральная плотность энергии равновесного излучения. Отметим, что при этом интегрировании каждому косому «столбику» $(\vartheta, \varphi)$ найдется симметричный $(\vartheta, \varphi + \pi)$; вклады от них в нормальную составляющую силы $dp_\omega$ будут совершенно одинаковыми, а в тангенциальную — противоположными по знаку,

поэтому $(dp_\omega)_t = 0$, и механическое воздействие фотонов на стенку в случае, если излучение равновесно, будет иметь только нормальную компоненту (т. е. будет иметь характер только давления).

Заметим теперь, что условие «абсолютной черноты» для получения этого (хотя и промежуточного) результата не так уж существенно: условие термодинамического равновесия (см. § 1, п. 2) налагало требование не только неизменности во времени значений каких-либо характеристик системы, но и отсутствие потоков любого типа, поэтому в равновесном случае полный поток фотонов с частотами $(\omega, \omega + d\omega)$ в любом направлении $(\vartheta, \varphi)$ должен быть скомпенсирован до нуля:

$$dJ_\omega(\vartheta, \varphi) = j_\omega(\vartheta, \varphi)\, d\omega = (dJ_\omega)_{\text{пад}} + (dJ_\omega)_{\text{изл}} = 0.$$

За счет чего образуется обратный поток от стенки

$$(dJ_\omega)_{\text{изл}} = -(dJ_\omega)_{\text{пад}},$$

уже не так существенно: он может, как у нас, целиком испускаться абсолютно черной стенкой, какая-то доля его может возникнуть в результате диффузного отражения падающих на «серую» площадку со всех сторон электромагнитного излучения (для «абсолютно белой» стенки он весь формируется за счет этого диффузного рассеяния), если же выбранный участок стенки зеркальный, то этот обратный в направлении $(\vartheta, \varphi)$ поток создается целиком за счет отражения волн, падающих на него под углом падения $(\vartheta, \varphi + \pi)$, наконец, условия «черноты», «зеркальности» и т. п. могут выполняться для каких-то выделенных частот или спектральных интервалов и т. д.

Интегрируя величину $dp_\omega$ по всем частотам, получим полное давление, создаваемое равновесным излучением:

$$p = \int_0^\infty dp_\omega = \frac{1}{3}\int_0^\infty \rho_\omega(\theta)\, d\omega = \frac{1}{3}u(\theta),$$

где $u(\theta)$ по построению имеет смысл плотности энергии равновесного излучения. Мы получили, таким образом, что воздействие равновесного электромагнитного излучения на стенки имеет характер давления (т. е. всегда нормального к поверхности и всюду одинакового), величина которого является характеристикой самого равновесного излучения (так как не зависит от конкретной природы и расположения стенок — возникает как бы закон Паскаля) и численно равна трети плотности его энергии $u = \mathscr{E}/V$.

После всего сказанного решение собственно термодинамической задачи о равновесном излучении оказывается уже достаточно простым. Отметим своеобразие (по сравнению с газовыми задачами) исходных соотношений. Прежде всего общее число фотонов, формирующих термодинамическое состояние системы, не является независимым переменным, так как

$$\mathscr{N} = Vn(\theta) = \mathscr{N}(\theta, V),$$

где плотность числа фотонов (их среднее число в расчете на 1 см$^3$ системы) является только функцией температуры:

$$n(\theta) = \int_0^\infty n_\omega(\theta)\, d\omega.$$

Если, поддерживая $\theta = \text{const}$, увеличивать объем системы, то число фотонов $\mathscr{N}$ будет расти пропорционально за счет их испускания стенками полости (в этом равновесное излучение похоже на насыщенный пар над испаряющей его жидкостью).

Далее, давление $p = u(\theta)/3$ является функцией только температуры, т. е. изотермы на $p-V$-диаграмме имеют вид горизонтальных параллельных прямых (рис. 34) (тоже как для насыщенного пара), а энергия

$$\mathscr{E} = Vu(\theta) = \mathscr{E}(\theta, V)$$

— функцией только двух переменных, как и $\mathscr{N} = \mathscr{N}(\theta, V)$.

Соотношение (*) (см. § 4), являющееся следствием II начала термодинамики, сразу дает дифференциальное уравнение для функции $u(\theta)$:

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V} = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p \quad \Longrightarrow \quad u = \frac{1}{3}\theta \frac{du}{d\theta} - \frac{1}{3}u,$$

или, приводя подобные члены и разделяя переменные,

$$du/u = 4\, d\theta/\theta,$$

откуда после интегрирования получаем

$$u(\theta) = \sigma\theta^4,$$

где $\sigma$ — константа интегрирования, которая методами макроскопической термодинамики определена быть не может. Этот полученный выше для плотности энергии равновесного излучения результат называется *законом Стефана—Больцмана* (J. Stefan, 1879; L. Boltzmann, 1884). В соответствии с этим законом теплоемкость системы при постоянном объеме (калорическое уравнение состояния) имеет характерную кубическую зависимость от $\theta$ (рис. 35):

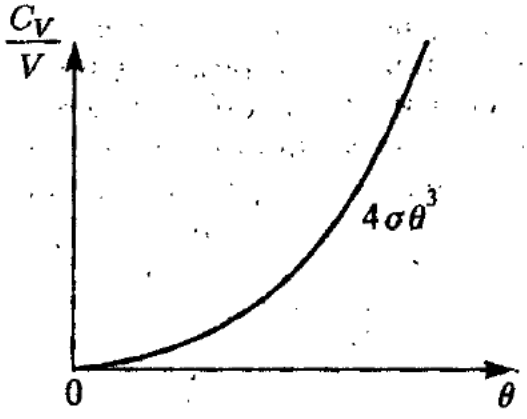



**Рис. 35.** Температурная зависимость удельной теплоемкости $C_V/V$ (а также энтропии $S/V = C_V/3V$) равновесного излучения

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_V = V\frac{du}{d\theta} = V \cdot 4\sigma\theta^3,$$

т. е. как бы «низкотемпературный» характер ($C_V$ ни при каких $\theta$ не выходит на константу). В § 4 мы записывали такое поведение как $C_V = a\beta\theta^a$; поэтому для энтропии системы сразу имеем

$$S = \beta\theta^a = V \cdot \frac{4}{3}\sigma\theta^3.$$

Интересный результат в связи с этим мы получим для потенциала Гиббса равновесного излучения

$$G = \mathscr{E} - \theta S + pV = V\left(u - \frac{4}{3}\sigma\theta^4 + \frac{1}{3}\sigma\theta^4\right) = V(u - \sigma\theta^4) \equiv 0,$$

откуда следует, что для равновесного излучения химический потенциал $\mu = G/\mathscr{N}$ (при $\theta \neq 0$ число фотонов $\mathscr{N} \neq 0$) тождественно равен нулю:

$$\mu \equiv 0.$$

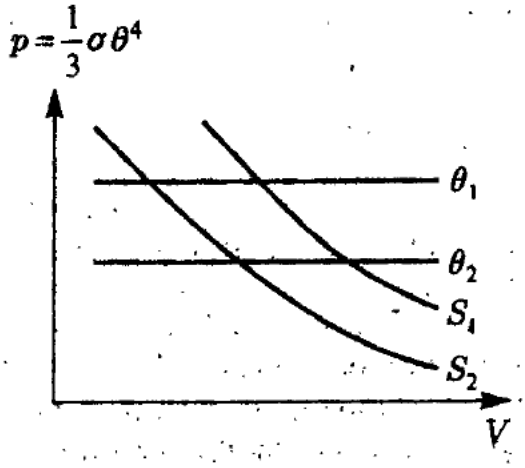



**Рис. 34.** Изотермы $p = \sigma\theta^4/3$ $(\theta_1 > \theta_2)$ и адиабаты равновесного излучения $S = 4(\sigma/3)^{1/3}p^{3/4}V$ $(S_1 > S_2)$

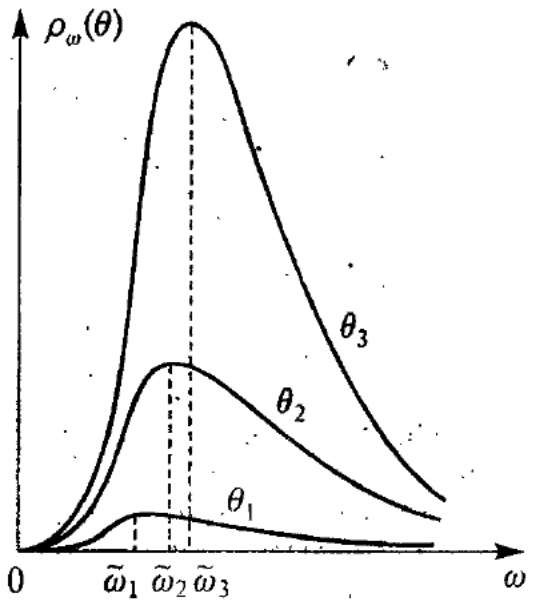



**Рис. 36.** Характер изменения графика спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ равновесного излучения как функции частоты $\omega$ в зависимости от значения температуры системы в случае $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$; соответствующие максимумы функции $\rho_\omega(\theta_i)$ обозначены как $\tilde\omega_i = \tilde\omega_i(\theta_i)$

Отметим еще, что свободная энергия системы $\mathscr{F}(\theta, V)$ совпадает в нашем случае с потенциалом $\Omega(\theta, V)$:

$$\Omega = \mathscr{F} - \mu\mathscr{N} = \mathscr{F} = -pV = -\frac{1}{3}\mathscr{E} = -\frac{1}{3}V\sigma\theta^4.$$

Проведенное нами предварительное рассмотрение позволяет получить несколько больше, чем только термодинамические результаты, приведенные выше. Действительно, обратим внимание на структуру формулы

$$u = \sigma\theta^4 = \int_0^\infty \rho_\omega(\theta)\, d\omega.$$

Если мы перейдем от частоты $\omega$ к безразмерной переменной интегрирования $x = \hbar\omega/\theta$ (т. е. положим $\omega = x\theta/\hbar$), то появление за знаком интеграла по $x$ множителя $\theta^4$ может быть объяснено только следующей структурой спектральной плотности энергии: $\rho_\omega(\theta)\, d\omega \sim f(\hbar\omega/\theta)\omega^3\, d\omega$, где $f(x)$ — некоторая функция безразмерной частоты, про которую мы знаем, что она положительна и интегрируема на полуоси $0 \leqslant x < \infty$. Добавляя множитель $\hbar/c^3$, обеспечивающий правильную размерность всего интеграла (размерность плотности энергии эрг/см$^3$), где в качестве величины $c$ мы взяли скорость света (как единственную относящуюся к электромагнитному излучению в вакууме величину размерности см/с), получим

$$\rho_\omega(\theta) = \frac{\hbar\omega^3}{c^3} f\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right).$$

Из этой формулы сразу следуют два макроскопически наблюдаемых эффекта.

а) *Закон смещения Вина* (W. Wien, 1893).

Определяя точки $\omega = \tilde\omega(\theta)$, в которых спектральная плотность энергии $\rho_\omega(\theta)$ имеет экстремум (рис. 36), имеем

$$\frac{\partial\rho_\omega}{\partial\omega} = 3\frac{\hbar\omega^2}{c^3} f + \frac{\hbar\omega^3}{c^3} f'\frac{\hbar}{\theta} = \frac{\hbar\omega^2}{c^3}\left[3f\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) + f'\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)\frac{\hbar\omega}{\theta}\right] = 0.$$

Отсюда следуют два решения: $\tilde\omega = 0$ — это точка минимума (так как $\rho_\omega \geqslant 0$), общая для всех кривых с разными значениями $\theta$, и решение, определяемое соотношением

$$\left[3f\left(\frac{\hbar\tilde\omega}{\theta}\right) + f'\left(\frac{\hbar\tilde\omega}{\theta}\right)\frac{\hbar\tilde\omega}{\theta}\right] = \Phi\left(\frac{\hbar\tilde\omega(\theta)}{\theta}\right) = 0.$$

Так как это уравнение выполняется при любых $\theta$, то аргумент $\tilde x = \hbar\tilde\omega(\theta)/\theta$ функции $\Phi(\tilde x)$ представляет собой не зависящую от температуры величину, поэтому

$$\tilde\omega(\theta) = \frac{\tilde x\theta}{\hbar} = \text{const}\,\theta,$$

т. е. максимум спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ с ростом температуры $\theta$ линейно смещается в сторону увеличения частоты (рис. 37). Это и есть закон смещения Вина. Он дает возможность использовать равновесное излучение в качестве

радиационного термометра, позволяющего с помощью спектрального анализа определять температуру без непосредственного теплового контакта с системой (например, температуру раскаленных газов и других объектов, удаленных звезд и т. д.).

б) *Температурная зависимость среднего числа фотонов равновесного излучения.*

Для плотности среднего числа фотонов имеем

$$n(\theta) = \frac{\mathcal{N}(\theta)}{V} = \int_0^\infty n_\omega(\theta)\, d\omega = \int_0^\infty \frac{\rho_\omega(\theta)}{\hbar\omega}\, d\omega =$$

$$= \int_0^\infty \frac{1}{c^3} f\left(\frac{\hbar\tilde{\omega}}{\theta}\right)\omega^2\, d\omega = \alpha\theta^3.$$

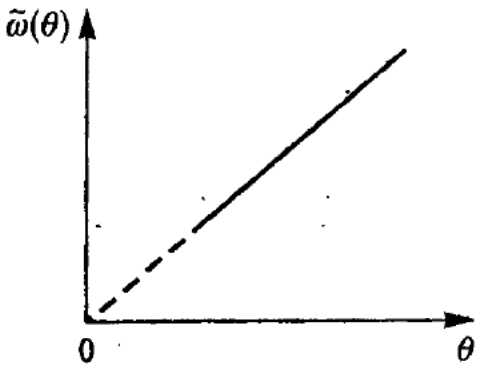



**Рис. 37.** Зависимость частоты максимума спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ от температуры

Для определения коэффициента $\alpha$ (как и постоянной $\sigma$ в законе Стефана—Больцмана и величины $\tilde{x}$ в законе Вина) необходимо располагать функцией $f(x)$, точный вид которой устанавливается уже методами статистической механики (см. том 2, гл. 2, § 4).

Полученные выше характерные для равновесного электромагнитного излучения результаты не замыкаются рамками рассмотренной частной задачи. Они справедливы для системы из частиц, энергия которых, как у фотонов, пропорциональна первой степени их импульса $E_p = pc = \hbar\omega$ (что реализуется точно для частиц с равной нулю массой покоя и приближенно в высокоэнергетической области, когда $pc \gg mc^2$), которые не взаимодействуют друг с другом (или это взаимодействие мало хотя бы в среднем по сравнению со средней энергией поступательного движения $\bar{E}_p$) и в системе которых имеется механизм, обеспечивающий возникновение равновесного состояния за время, меньшее (или хотя бы не превышающее) времени существования такой системы. Подходящие ситуации могут обнаружиться даже в явлениях, относящихся к физике элементарных частиц, где «термодинамическое» рассмотрение (хотя и на качественном уровне) может высветить некоторые особенности происходящих в подобных масштабах явлений (еще в 1950 г. Ферми (E. Fermi) использовал такой подход к рассмотрению промежуточного состояния сталкивающихся частиц очень высоких энергий, в результате чего происходило множественное рождение более легких частиц — $\pi$-мезонов). Не будем, однако, похищать сюжеты из других разделов теоретической физики и рассмотрим в заключение чисто термодинамическую часть проблемы равновесного электромагнитного фона нашей Вселенной, принимая гравитационную ее часть на веру и излагая ее в расчете на тех, кто еще не достиг в этом плане уровня «пешехода».

**Реликтовое излучение.** История этого вопроса вкратце такова: в 1938 г. американский физик Джордж (Георгий Антонович) Гамов, исходя из теоретических соображений, предсказал существование фонового (т. е. исходящего не от звезд, туманностей и т. п., а из «пустого» пространства) электромагнитного излучения во Вселенной; в 1946 г. он выдвинул объяснявшую происхождение этого излучения модель эволюции Вселенной (называемую «горячей Вселенной»). В 1964 г. в лаборатории фирмы «Белл телефон» была создана новая рупорная антенна, предназначавшаяся для работы со спутниками связи. Через год работавшие на ней американские физики Роберт Вилсон и Арно Пензиас обнаружили фоновый электромагнитный шум Вселенной (т. е. просто случайно натолкнулись на реликтовое излучение) и с помощью формулы Вина определили его температуру (знавший теорию Гамова американский

астрофизик Р. Дикке специально строил антенну для обнаружения реликтового излучения, но опоздал на полгода). В дальнейшем их результаты были подтверждены и уточнены с помощью земных и спутниковых установок, а сами они в 1978 г. были удостоены Нобелевской премии.

Остановимся теперь на тех немногих сведениях из теории тяготения, которые нам понадобятся для объяснения явления. В 1922 г. советский физик А. А. Фридман нашел нестационарное решение уравнений Эйнштейна, согласно которому условный радиус Вселенной на ранней стадии ее развития меняется со временем как $R \sim t^{1/2}$ (на более позднем этапе, когда излучение будет обладать лишь малой долей общей энергии системы, закон изменения $R$ изменится на $R \sim t^{2/3}$). Это решение объясняло экспериментально обнаруженную Э. Хабблом в 1929 г. пропорциональность скорости разбегания галактик расстоянию до них и тоже экспериментально установленный в 1922 г. В. Слайфером закон красного смещения, согласно которому длина волны электромагнитного излучения $\lambda$, «свободно» распространяющегося во Вселенной, увеличивается с течением времени пропорционально параметру $R$, $\lambda \sim R$ (т. е. как бы одинаково с ним растягивается). Для того чтобы облегчить неспециалистам понимание всех этих явлений, теоретики придумали весьма наглядную (хотя и двумерную) модель для замкнутой (но «бесконечной», не имеющей границ) Вселенной: она вся как бы располагается на поверхности резинового воздушного шарика, который раздувается с течением времени. Сразу становится понятным, что во Вселенной нет выделенного центра, что закон Хаббла не зависит от точки наблюдения, что реликтовое излучение в любой точке «шарика» изотропно и т. д.

Предположим теперь, что по причинам, которые мы выясним несколько позже, Вселенная была заполнена равновесным электромагнитным излучением, существующим в ней как бы независимо от неравновесных источников: звезд, скоплений масс и т. д. Так как число фотонов при сделанном предположении сохраняется $\mathcal{N} = \text{const}$, то их плотность $n = \mathcal{N}/V \sim R^{-3}$. С другой стороны, мы знаем, что для равновесного излучения эта плотность числа фотонов пропорциональна кубу его температуры $n = \alpha\theta^3$, и мы получаем для нее $\theta \sim R^{-1} \sim t^{-1/2}$ (аккуратный расчет коэффициента дает для температуры $T$, выраженной в единицах МэВ, при измерении времени существования Вселенной в секундах удобную формулу $T$ МэВ $\approx 1 \cdot t^{-1/2}$, перевод которой в шкалу градусов Кельвина дает $T$ К $\approx 10^{10} \cdot t^{-1/2}$). Отметим, что, несмотря на то что общее число фотонов у нас сохраняется, они распространяются не в свободной «полости», а в пространстве с распределенными в ней массами, и передача энергии от фотонного газа веществу происходит не за счет того, что фотоны взаимодействуют с частицами этого вещества (поглощаются, испускаются и т. п.), а за счет того, что они в своем движении преодолевают поле тяготения, при этом, естественно, теряют энергию и все время «стареют», $\hbar\omega \sim t^{-1/2}$.

Так как объем, занимаемый этим излучением $V \sim R^3$, а температура его $\theta \sim R^{-1}$, то мы получаем, что с течением времени $V\theta^3 = \text{const}$. С точки зрения равновесного излучения, находящегося в земных лабораторных условиях, это — уравнение адиабаты. В нашем же случае нет ни поршней, ни стенок, обеспечивающих заданную величину $V$: система поддерживается замкнутой (фотоны из нее не выходят) силами находящихся в ней гравитирующих масс.

Рассмотрим теперь идею эволюции «горячей» Вселенной, предложенную Гамовым. В момент ее «рождения» $t = 0$ решение Фридмана имеет сингулярность. Но это решение получено с позиций неквантовой теории. Если вспомнить идею Планка, возникшую еще в 1899 г. одновременно с введением им постоянной $h = 2\pi\hbar$, о конструировании с помощью постоянной $\hbar$, скорости света $c$ и гравитационной постоянной $\gamma$ некоторых универсальных квантово-гравитационных единиц длины $l_P$

(среднего геометрического от комптоновской длины $\hbar/mc$ и гравитационного радиуса $\gamma m/c^2$), времени $t_P$, плотности $\rho_P$ и т. д.:

$$l_P = \sqrt{\frac{\gamma\hbar}{c^3}} \approx 5{,}11 \cdot 10^{-33} \text{ см}; \quad t_P = l_P/c = \sqrt{\frac{\gamma\hbar}{c^5}} \approx 1{,}7 \cdot 10^{-43} \text{ с};$$

$$\rho_P = \frac{c^5}{\gamma^2\hbar} \approx 0{,}5 \cdot 10^{94} \text{ г/см}^3,$$

и фундаментальное в квантовом мире значение принципа неопределенности Гейзенберга (1927) (в отношении квантовой механики читатель уже должен был, как студент IV курса, овладеть уровнем «пешехода»), то станет ясно, что вряд ли можно говорить что-либо «определенное» в масштабах длины и времени, меньших $l_P$ и $t_P$, т. е. в них само пространство—время в обычном смысле, по-видимому, еще не существует. Неопределенность же энергии (планковская единица энергии, определяющая одновременно и единицу массы $m_P$ и единицу частоты $\omega_P$):

$$\varepsilon_P = \frac{\hbar}{t_P} = \frac{\hbar c}{l_P} = m_P c^2 = \hbar\omega_P = \sqrt{\frac{\hbar c^5}{\gamma}} \approx 0{,}556 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \approx 4{,}03 \cdot 10^{31} \text{ К}$$

может служить оценкой той «начальной» температуры Вселенной, когда характерный радиус $R$ составлял порядок $l_P$, плотность была порядка $\rho_P$ (напомним, что плотность вещества атомных ядер в современном мире $\rho_{\text{яд}} \sim 10^{14}$ г/см$^3$ составляет $\sim 10^{-80}$ часть от планковской), а время $t_P$ — «началом отсчета» классического решения Фридмана.

Остановимся теперь на каком-либо уже классическом этапе эволюции. Пусть, например $t \sim 10^{-34}$ с, радиус $R \sim 10$ см (просто «апельсин»), температура Вселенной составляет $T \sim 10^{27}$ К. «Частиц» в обычном понимании при такой температуре в ней еще нет (даже кварков и т. п.). Эта первичная «плазма» состоит из субвещества, электромагнитного и нейтриного излучений, причем плотность энергии излучения подавляюще велика по сравнению с плотностью энергии протовещества. Согласно существующей теоретической и достаточно условной схеме происходящих в ней процессов (для нас важна лишь идея этой схемы, поэтому никаких относящихся к ней подробностей и т. п. мы не приводим), время релаксации, выравнивания плотностей и т. п. составляет всего лишь $\tau \sim 10^{-36}$ с, т. е. на этом этапе эволюции Вселенная уже существует как термодинамическая квазиравновесная система.

Отметим еще несколько этапных моментов этой модельной эволюции (моменты времени $t$ удобнее фиксировать температурой $T \sim t^{-1/2}$). При $T \sim 10^{15}$ К ($t \sim 10^{-10}$ с) система представляет уже кварк-лептонную плазму; так как $T \gg m_p c^2$ ($m_p$ — масса протона), то протонов и нейтронов в ней еще нет. Адронная стадия эволюции начинается при $T \sim m_p c^2 \sim 10^{13}$ К $\sim 940$ МэВ ($t \sim 10^{-4}$ с, плотность $\rho \sim 10^{14}$ г/см$^3$) — система состоит из протонов, нейтронов, их античастиц и находящегося с ним в равновесии излучения (электромагнитного и нейтринного). К концу этой стадии при $T < m_p c^2$ античастицы в основном саннигилировали (отношение числа нейтронов к числу протонов $C_n/C_p \sim 0{,}15$) и остался избыток протонов (был ли этот избыток, составляющий на ранних стадиях ничтожную долю нуклонной среды, во Вселенной с самого начала или он образовался вследствие обнаруженной недавно асимметрии, составляющей всего лишь 0,3 %, реакций по отношению к замене частиц на античастицы, это для нашей проблемы уже несущественно). Этот избыток и составит потом весь видимый «материальный» мир

Вселенной, а также электрон-позитронный газ и излучение, находящееся с последним в состоянии равновесия. При $T < m_e c^2 \sim 10^{10}$ К $\sim 1$ МэВ ($m_e$ — масса электрона) позитроны в основном аннигилировали с избытком электронов. Эти процессы аннигиляции и рождения пар связаны не только с рождением и поглощением $\gamma$-квантов, но и с взаимодействием с полем нейтрино и антинейтрино. При температуре $T < m_e c^2$ эти процессы прекращаются, и газ нейтрино (который только что был в термодинамическом смысле равновесным) отделяется от остального вещества (Вселенная становится для него прозрачной), образуя в последующем развитии всей системы реликтовый фон, проверить температуру которого, к сожалению, мы не можем вследствие прозрачности наших приборов по отношению к потокам нейтрино. Электромагнитное же излучение все еще не отделилось от вещества, так как система представляет плазму из протонов и электронов, которая для электромагнитных волн непрозрачна. Процессы рекомбинации приводят к появлению нейтрального вещества, кроме того, начиная с $T \sim 10^9$ К ($t \sim 100$ с), начинается синтез атомов гелия и ядер легких элементов. При $T \sim 4000$ К система, состоящая в основном из водорода (70 %), гелия и других элементов, становится, наконец, нейтральной, фотоны получают возможность распространяться свободно, Вселенная для них стала прозрачной — это момент рождения реликтового электромагнитного излучения. Согласно «идеальной» модели Гамова и приведенной выше связи температуры $T$ и времени $t$ оно возникло спустя около $t \sim 300$ тысяч лет после «рождения» самой Вселенной. Вещество, образовавшееся из протонов, нейтронов, электронов и т. д., тоже стало жить «само по себе», но если реликтовое излучение как равновесная пространственно однородная термодинамическая система так и осталась равновесной термодинамической системой, то «вещественная» часть развивалась далее по своим, уже не термодинамическим законам, потеряла пространственную однородность, которая в системе гравитирующих объектов оказалась неустойчивой, и т. д. Кроме того, если в начальной фазе существования Вселенной основная доля общей ее энергии принадлежит излучению, то с течением времени в процессе расширения Вселенной доля энергии «вещества» все более и более возрастает.

Наконец, возьмем «наши дни», т. е. $t \sim 10$ млрд лет (или 18 млрд лет — оценки возраста Вселенной особой стабильностью не отличаются), что соответствует $T \sim 3$ К. Это — температура реликтового излучения, уже прожившего эти миллиарды лет. Плотность фотонного газа составляет в нем $n \sim 500$ см$^{-3} = 0{,}5 \cdot 10^9$ м$^{-3}$ (средняя плотность вещества во Вселенной в наши дни — менее 1 протона/м$^3$, но доля энергии излучения (не считая нейтринного, антинейтринного и т. д.) составляет не более $10^{-4}$ части энергии вещества).

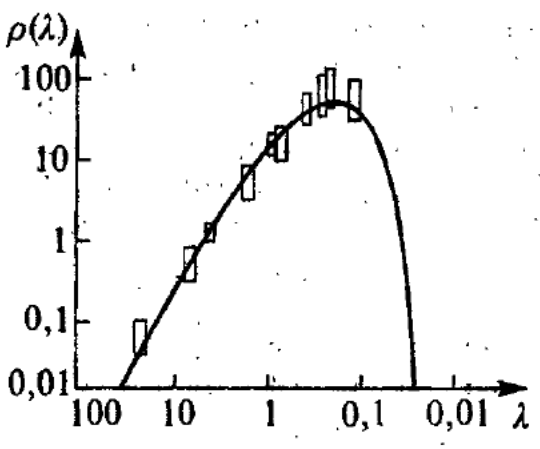



**Рис. 38.** Спектральная плотность (в относительных единицах) реликтового излучения как функция длины волны $\lambda = 2\pi c/\omega$ (масштабы логарифмические). Прямоугольники — результаты эксперимента, кривая соответствует распределению Планка при $T \approx 2{,}7$ К

Теперь остановимся на том, что дал эксперимент. Вилсон и Пензиас зарегистрировали изотропное фоновое излучение из Вселенной и, обнаружив в его спектральной плотности (рис. 38) максимум, с помощью закона Вина $\lambda_{max} T = 0{,}2897$ (в этой формуле $\lambda$ в сантиметрах, $T$ в кельвинах) получили для температуры реликтового излучения величину $T \approx 2{,}7$ К. Это был триумф. Далее было обнаружено, что кривая не совсем совпадает с известным законом Планка (т. е. система фотонов в данной ситуации не так уж идеальна, как это считалось у Гамова) и что это излучение не совсем изотропно: его

температура в направлении зодиакального созвездия Льва (Солнце указывает на это направление в первой половине августа) оказалось больше температуры излучения, исходящего из противоположного ему созвездия Водолея (Солнце находится в этом созвездии в начале февраля), именно $T_{\text{Льва}} - T_{\text{Водолея}} \approx 0{,}1$ K. Если соответствующее этой разности температур смещение частоты $\Delta\omega_{\max} = k\Delta T/\hbar$ приписать эффекту Допплера, то получится, что наша солнечная система летит в направлении Водолей→Лев со скоростью порядка 400 км/с (для сравнения: линейная скорость нашей планеты относительно Солнца порядка 30 км/с). Так как сама солнечная система двигается относительно центра Галактики со скоростью ~220 км/с, составляющей с указанным выше направлением угол 61°, то скорость Галактики относительно реликтового излучения составит величину ~500 км/с.

### ж) Гальванические и топливные элементы

Так обычно называют устройства по преобразованию химической энергии исходных компонент непосредственно а электрическую (без сжигания их друг в друге, получения пара и т. д.). Гальванические элементы (старое название этих устройств) используются уже давно, но в них по причинам технического плана использовалось слишком «малокалорийное топливо» (таких ветеранов, как вольтовый столб (A. Volta, 1799), элементы Даниэля (J. Daniel, 1836) и Лекланше (G. Leclanche, 1868), можно найти разве что в музейных экспозициях). В современных же топливных элементах в качестве активных веществ электродов используют (для анода) $H_2$, CO, $CH_4$, Li и т. д. и (для катода) кислород $O_2$ (чистый или в выделяющих его соединениях) и т. д. (топливные элементы могут включать в себя не только газовые или жидкие компоненты, могут использоваться и твердые смеси). Удачно подобранные «калорийные» смеси позволяют достигать мощности порядка 1 кВт с 20–30 кг веса элемента и КПД $\tilde{\eta}$ работающего с нагрузкой элемента до 70 %.

Не занимаясь здесь разбором проблем инженерного плана, рассмотрим в качестве удобного примера водородно-кислородный элемент. Процессы в этой смеси протекают по схеме

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H^+ + H^+ + O^{--} \to H_2O + \Delta Q.$$

Если избыточная энергия $\Delta Q$ — это выделившееся в результате реакции тепло, то мы имеем дело с процессом горения или работой накоротко замкнутого топливного элемента. Чтобы избежать этого непродуктивного тепловыделения, разделяют пути электронов и ионов: для внешней цепи с потребителем тока используется металл (проводник для электронов и изолятор для ионов), для внутренней (проводник ионов) — электролит (традиционный и далеко не лучший вариант), ионообменные пластины (пропускают $H^+$), пористые материалы, асбестовые мембраны (пропускают $OH^-$ и т. п.) и т. д. (рис. 39).

Остановимся на некоторых характерных термодинамических особенностях таких элементов. Для простоты рассмотрим несколько идеализированный вариант: пусть процесс в топливном элементе протекает при $\theta = \text{const}$, $p = \text{const}$, и $N = \text{const}$, т. е. его температура, давление и химический состав поддерживаются извне на постоянном уровне, и пусть сопротивление внешней цепи $R$ велико настолько, что вследствие малости тока мы можем не учитывать потерь на внутреннем сопротивлении элемента.

Выберем в качестве величины $a$ (обобщенной координаты) протекающий по цепи электрический заряд $e$, тогда в качестве $A$ (соответствующей обобщенной силы) будет фигурировать ЭДС элемента $\mathcal{E}$. Работа элемента по продвижению заряда $de$

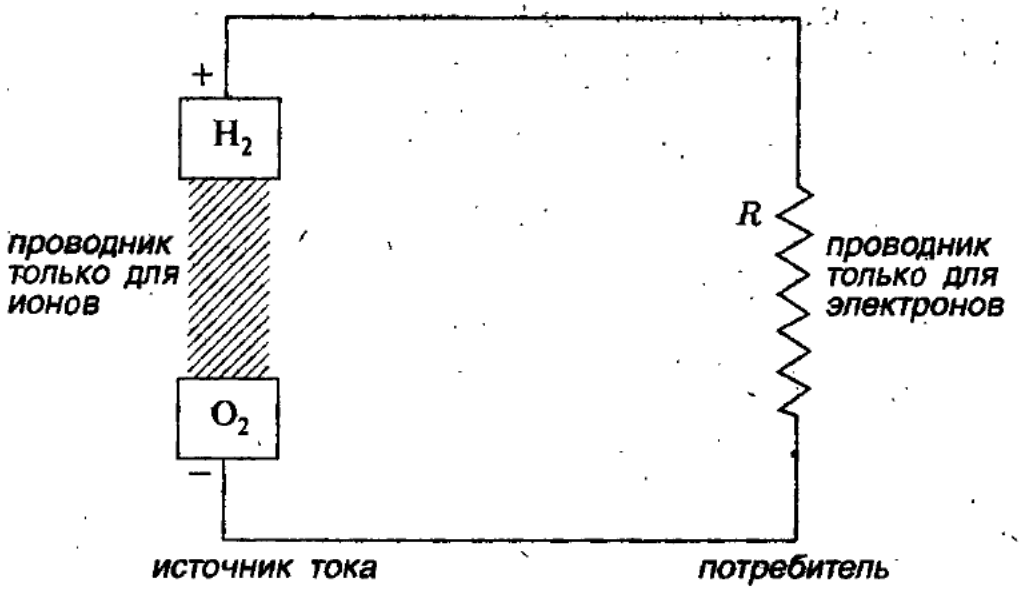



**Рис. 39.** Схема топливного элемента

по замкнутой цепи выразится как $\delta W = A\,da = \mathfrak{E}\,de$, а дифференциальное выражение I и II начал термодинамики в терминах потенциала Гиббса запишется в виде

$$dG = -S\,d\theta + V\,dp - \mathfrak{E}\,de + \mu\,dN.$$

Из него (как соотношение типа 2)) мы получим полезное соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{\theta pN} = \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \theta}\right)_{peN}$$

(фиксация $e = \text{const}$ означает отсутствие тока, т. е. просто разомкнутую цепь). Использование самого выражения для $dG$, однако, при фиксациях трех $(\theta, p, N)$ из четырех переменных ничего, кроме $(dG)_{\theta pN} = -\delta W = -\mathfrak{E}\,de$, не дает. Рассмотрим поэтому энтальпию $H(S, p, e, N)$, в которой при этих условиях останутся две степени свободы. Запишем выражение для ее изменения в виде

$$\left[\delta Q = \theta\,dS = dH + \mathfrak{E}\,de - V\,dp - \mu\,dN = dH + \mathfrak{E}\,de\right]_{\theta pN}.$$

Левая часть — это связь элемента с термостатом, причем

$$[\delta Q]_{\theta pN} = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{\theta pN} de = \theta\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \theta}\right)_{peN} de.$$

Второе слагаемое справа — это работа элемента на внешнюю нагрузку, а первое — в соответствии со смыслом закона сохранения энергии представляет расход химической энергии элемента по выработке $de$. Определим удельный расход этой энергии в расчете на единицу вырабатываемого электричества:

$$q = \left(-\frac{H_2 - H_1}{\Delta e}\right)_{\theta pN} = -\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{\theta pN} > 0,$$

тогда

$$(dH)_{\theta pN} = \left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{\theta pN} de = -q\,de,$$

и мы получаем, переставляя слагаемые, соотношение, называемое уравнением Гиббса—Гельмгольца для топливного элемента:

$$\mathfrak{E} = q + \theta\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \theta}\right)_{peN},$$

т. е. работа топливного элемента по проведению одного кулона по цепи производится за счет расхода его химической энергии («холодного сгорания») и энергии термостата. В инженерной практике в связи с этим соотношением вводится своеобразный КПД топливного элемента $\tilde{\eta}$ (не путать с термодинамическим КПД $\eta = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1$ введенным в § 4) как отношение ЭДС $\mathfrak{E}$ к удельному расходу химической энергии $q$:

$$\tilde{\eta} = \frac{\mathfrak{E}}{q} = 1 + \frac{\theta}{q}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \theta}\right)_{peN} = 1 + \frac{\theta}{q}\left(\frac{\Delta S}{\Delta e}\right)_{\theta pN}.$$

На практике встречаются как случай $\tilde{\eta} < 1$, так и $\tilde{\eta} > 1$ — все зависит от знака второго слагаемого, т. е. от того, уходит ли часть энергии в термостат ($\delta Q < 0$) или, наоборот, он питает элемент ($\delta Q > 0$).

Для газовых топливных элементов знак величины $\delta Q$ можно предсказать заранее (эти газы необязательно должны быть «свободными», они могут быть растворены в твердом теле и т. п.) по изменению энтропии $\Delta S$ их смеси, произошедшему при прохождении заряда $\Delta e$, условно равного числу Фарадея $F = 96\,500$ Кл (т. е. молю прореагировавшего одновалентного газа). Рассмотрим характерные примеры,

а)
$$\left.\begin{array}{l} \underbrace{H_2 + \frac{1}{2}O_2}_{1{,}5\text{ моля газа}} \rightarrow \underbrace{H_2O\ (\text{газ})}_{1\text{ моль газа}} \\ \underbrace{H_2 + \frac{1}{2}O_2}_{1{,}5\text{ моля газа}} \rightarrow \underbrace{H_2O\ (\text{жидк.})}_{0\text{ молей газа}} \end{array}\right\} \quad [(\Delta S)_{p\theta}]_{\text{ж}} < [(\Delta S)_{p\theta}]_{\text{г}} < 0, \quad \tilde{\eta}_{\text{ж}} < \tilde{\eta}_{\text{г}} < 1.$$

Экспериментальные данные при 300 К для КПД водородно-кислородных топливных элементов составляют соответственно 0,83 и 0,94.

б)
$$\left.\begin{array}{l} \underbrace{C}_{\text{не газ}} + O_2 \rightarrow \underbrace{CO_2}_{1\text{ моль}} \\ \qquad\quad 1\text{ моль газа} \end{array}\right\} \quad (\Delta S)_{p\theta} \approx 0, \quad \tilde{\eta} \approx 1.$$

Экспериментальная проверка подтверждает этот результат в широком интервале температур.

в)
$$\left.\begin{array}{l} \underbrace{2C}_{\text{не газ}} + O_2 \rightarrow \underbrace{2CO}_{2\text{ моля}} \\ \qquad\quad 1\text{ моль газа} \end{array}\right\} \quad (\Delta S)_{p\theta} > 0, \quad \tilde{\eta} > 1.$$

Согласно экспериментальным данным при 300 К для этого элемента $\tilde{\eta} \approx 1{,}24$.

Формула Гиббса—Гельмгольца для топливных (гальванических) элементов позволяет определить наивыгоднейший режим работы элемента (естественно, что эти термодинамические соображения надо сочетать и со многими другими): элементы типа а) целесообразно использовать при более низких температурах, типа в) — при высоких, а ЭДС элементов типа б) практически от температуры не зависит. Характерные экспериментальные графики (их линейность по $\theta$ полностью соответствует полученным выше формулам) приведены на рис. 40.

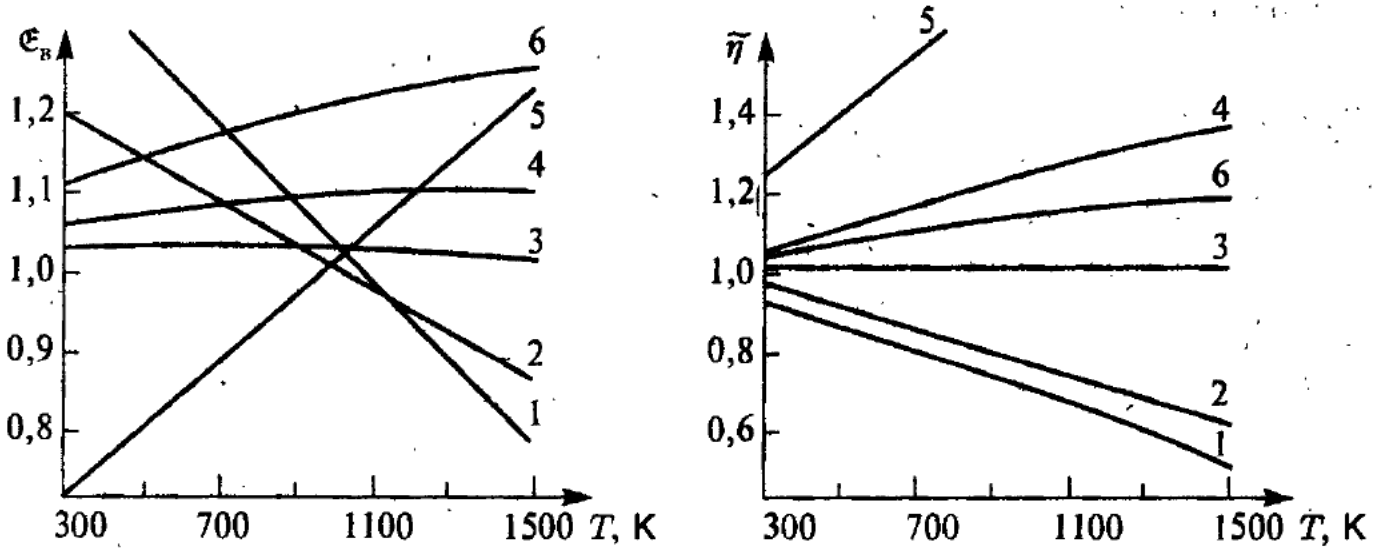



**Рис. 40.** Экспериментальные графики зависимостей ЭДС $\mathfrak{E}$ (в вольтах) и КПД $\tilde{\eta} = \mathfrak{E}/q$ от температуры (в кельвинах) для топливных элементов:
1) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$;
2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$;
3) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$;
4) $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$; $2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$;
5) $2C + O_2 \rightarrow 2CO$;
6) $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$

## § 6. Экстремальные свойства термодинамических потенциалов, условия термодинамического равновесия и термодинамической устойчивости систем

Вернемся теперь ко второй части II начала (см. § 4) и той программе возможных термодинамических исследований, которая следовала из (II-2) и была нами намечена в п. б) обсуждения этого закона термодинамики. Как и в § 4, рассмотрим макроскопическое бесконечно малое изменение термодинамического состояния (т. е. переход системы 1→2), такое, что конечные значения параметров состояния 2 отличаются от начальных 1 на бесконечно малую величину, для обозначения которой мы используем символ дифференциала $d\boldsymbol{X} = \boldsymbol{X}_2 - \boldsymbol{X}_1$:

$$\mathscr{E} \rightarrow \mathscr{E} + d\mathscr{E}, \quad S \rightarrow S + dS, \quad \theta \rightarrow \theta + d\theta, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN \quad \text{и т. д.}$$

Для квазистатического перехода из начального в конечное состояние имеем согласно (II′) и (I)

$$\theta\, dS = \delta Q = d\mathscr{E} + p\, dV + A\, da - \mu\, dN.$$

Для неквазистатического же перехода 1→2, как мы установили в § 3, $\delta Q' < \delta Q$ и $\delta W' < \delta W$. По аналогии с выражением для квазистатической работы $\delta W_V = p\, dV$ мы можем, как это уже делалось в § 3, записать

$$\delta W'_V = p'\, dV,$$

где $p'$ (давление на поршень) — величина, которая может значительно отличаться от $p$ в связи с характером и направлением нестатического расширения $V \rightarrow V + dV$. Вводя аналогичные по смыслу величины $A'$ и $\mu'$, имеем согласно II-2 началу

термодинамики

$$\theta\, dS > \delta Q' = d\mathscr{E} + p'\, dV + A'\, da - \mu'\, dN. \qquad (\text{II}'\text{-}2)$$

Рассмотрим следствия этого неравенства в нескольких частных случаях, связанных с теми различными способами фиксации термодинамического состояния системы, которое мы рассмотрели в § 2.

$\alpha$) *Адиабатически изолированная система*: $d\mathscr{E} = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ — т. е. по каким-либо причинам изменениями параметров $\mathscr{E}$, $V$, $a$ и $N$ можно пренебречь по сравнению с изменениями (реальными, виртуальными или флуктуационными) других величин. Тогда для нестатических процессов в этой системе из соотношения (II′-2) следует

$$(dS)_{\mathscr{E}VaN} > 0.$$

Это означает, что если зафиксировать переменные $\mathscr{E}$, $V$, $a$, $N$, т. е. поместить неравновесную систему в адиабатически изолирующий эту систему ящик, то вследствие $dS > 0$ ее энтропия $S$ с течением времени будет возрастать до тех пор, пока согласно нулевому началу термодинамики в системе не наступит состояние равновесия. Таким образом,

$$S_{\max} = S_{\text{равнов}}(\mathscr{E}, V, a, N).$$

С математической точки зрения этот полученный на основе нулевого и II-2 начал физический результат влечет за собой выполнение следующих условий: необходимое условие экстремума — условие термодинамического равновесия

$$(\delta S)_{\mathscr{E}VaN} = 0$$

и условие максимума в точке экстремума — условие устойчивости равновесного состояния системы

$$(\delta^2 S)_{\mathscr{E}VaN} < 0.$$

Необходимо сразу же уточнить, как понимать эти вариации: *вариации производятся по тем параметрам системы, которые при указанных фиксированных условиях* (их задание фиксирует конечное, равновесное состояние системы) *могут принимать неравновесные значения*. Это могут быть, например, величины $n$, $\theta$ и т. д. в отдельных частях системы, количества веществ в разных фазах, химический состав реагирующей смеси и т. д. и т. п. Допустимы искусственные мысленные построения, перегородки типа ($\beta$) или ($\gamma$) (но не адиабатические типа ($\alpha$)), поршни и т. д. Выбор этих внутренних параметров, по значениям которых производится варьирование, достаточно произволен и может быть сделан по-разному в зависимости от поставленной конкретной задачи, соображений целесообразности и вкусов исследователя.

$\beta$) *Система в термостате*: $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ (т. е. пренебрегаем возможными изменениями параметров $\theta$, $V$, $a$, $N$). Тогда вследствие $\delta W' = 0$ и $\mu'\, dN = 0$ из (II′-2) имеем

$$[\theta\, dS > d\mathscr{E}]_{\theta VaN},$$

откуда, вспоминая определение свободной энергии $\mathscr{F} = \mathscr{E} - \theta S$ и перенося оба выражения в одну часть неравенства, получаем

$$[d(\mathscr{E} - \theta S)]_{\theta VaN} = (d\mathscr{F})_{\theta VaN} < 0,$$

т. е. течение неравновесных процессов в системе, помещенной в термостат, сопровождается уменьшением ее свободной энергии, равновесное значение которой

соответствует ее минимальному (при заданных фиксированных значениях $\theta, V, a, N$) значению

$$\mathscr{F}(\theta, V, a, N) = \mathscr{F}_{\min},$$

определяемому условиями

$$(\delta\mathscr{F})_{\theta V a N} = 0, \quad (\delta^2\mathscr{F})_{\theta V a N} > 0.$$

$\gamma$) *Система, выделенная воображаемыми стенками*: $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $d\mu = 0$. Вследствие последнего условия ($d\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0$), означающего постоянство химического потенциала, штрих у него в формуле (II'-2) можно снять, и мы имеем

$$[\theta\, dS > d\mathscr{E} - \mu\, dN]_{\theta V a \mu},$$

откуда, вспоминая, что $\mathscr{E} - \theta S - \mu N = \mathscr{F} - \mu N = \Omega$, получаем

$$[d(\mathscr{E} - \theta S - \mu N)]_{\theta V a \mu} = (d\Omega)_{\theta V a \mu} < 0,$$

т. е. неравновесные процессы, развивающиеся в системе, ограниченной воображаемыми стенками (т. е. в системе с фиксированными значениями параметров $\theta, V, a, \mu$), направлены в сторону, связанную с уменьшением величины ее термодинамического потенциала $\Omega$. Равновесное состояние определяется условиями

$$\Omega(\theta, V, a, \mu) = \Omega_{\min}, \quad (\delta\Omega)_{\theta V a \mu} = 0, \quad (\delta^2\Omega)_{\theta V a \mu} > 0.$$

$\delta$) *Система под поршнем*: $d\theta = 0$, $dp = 0$, $da = 0$, $dN = 0$, т. е. зафиксированы значения параметров $\theta$, $p$, $a$, $N$. Так как в этом случае давление неизменно, т. е. $p' = p = \text{const}$, то из (II'-2) следует

$$[\theta\, dS > d\mathscr{E} + p\, dV]_{\theta p a N},$$

таким образом, в этих условиях

$$[d(\mathscr{E} - \theta S + pV)]_{\theta p a N} = (dG)_{\theta p a N} < 0,$$

и равновесное состояние наступает при достижении термодинамическим потенциалом Гиббса $G$ своего минимального значения:

$$G(\theta, p, a, N) = G_{\min}, \quad (\delta G)_{\theta p a N} = 0, \quad (\delta^2 G)_{\theta p a N} > 0.$$

Ограничимся только этими четырьмя практически используемыми возможностями. Количество примеров подобного рода можно было бы умножить. Вытекающая из второй части второго и нулевого начал термодинамики общая закономерность, которую мы уже усмотрели выше, заключается в том, что при достижении системой состояния термодинамического равновесия именно тот термодинамический потенциал обладает экстремальными свойствами, который является характеристической функцией относительно переменных, которые были условно зафиксированы как параметры конечного равновесного состояния.

Установленные выше экстремальные свойства потенциалов оказываются весьма ценными с практической точки зрения. Во-первых, условие $(\delta\Pi)_k = 0$ определяет само состояние равновесной термодинамической системы (в случаях многокомпонентных и не однофазных систем эта проблема достаточно интересна), условия же минимума $(\delta^2\Pi)_k > 0$ (или максимума $(\delta^2\Pi)_k < 0$) определяют критерии устойчивости этих равновесных состояний по отношению к самопроизвольным или искусственно создаваемым возмущениям системы, не связанным с нарушением условия фиксации определенных параметров, совокупность которых мы условно обозначили буквой $k$.

Во-вторых, наличие у потенциалов экстремальных свойств позволяет разрабатывать для расчета или оценки их равновесных величин вариационные методы (речь

здесь идет не об определении потенциала на основе уравнений состояния в рамках термодинамического подхода, а о его расчете уже методами статистической механики), аналогичные по идее известной вариационной процедуре в механике, основывающейся на принципе минимума энергии системы $\mathscr{E}$ (заметим, что в нашем термодинамическом случае ($\theta \neq 0$) минимальными свойствами энергия $\mathscr{E}$ обладает только при фиксации энтропии $S$ и переменных $V$, $a$, $N$, что с практической точки зрения представляется не очень удобным, кроме случая $\theta = 0$, когда согласно (III) $S = 0$ и $\mathscr{F}(0, V, a, N) = \mathscr{E}(0, V, a, N) = \min$).

В томе, посвященном термодинамике, мы, естественно, ограничимся использованием только первой возможности. Так как свойства самих термодинамических систем, которые мы собираемся выявлять на основе написанных выше условий, не зависят от того, каким из способов мы будем выполнять это исследование, мы можем каждый раз выбирать тот из вариантов, который в данном конкретном случае оказывается наиболее эффективным.

Перейдем теперь к рассмотрению несложных, но достаточно характерных примеров использования экстремальных свойств термодинамических потенциалов в задачах макроскопической термодинамики.

## а) Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы

В качестве примера пространственно однородной системы рассмотрим систему типа газа (т. е. положим $a = 0$), которую поместим в цилиндр под поршнем, т. е. зафиксируем переменные $\theta, p, a, N$ и реализуем возможность ($\delta$) (рис. 41). В соответствии с произведенным в § 2 разделением характеров воздействия на систему рассмотрим отдельные условия равновесия и устойчивости по отношению к двум типам возмущений: по отношению к изменению объема и по отношению к нагреванию.

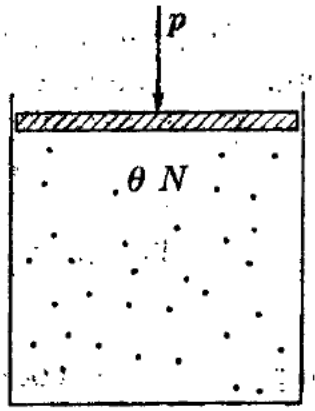



**Рис. 41.** Выделение системы типа газа, допускающее механическое (связанное с изменением ее объема) на нее воздействие

а) *Устойчивость системы по отношению к механическому воздействию* на нее (в данном случае определяемому величиной $\delta W_{\text{внешн}} = -p\,dV$), т. е. по отношению к смещению незакрепленного поршня. В качестве внутреннего параметра, по величине которого будет производиться варьирование, проще всего в данном случае выбрать весь объем $V$ (не нарушая при этом даже пространственной однородности системы). Вводя его с помощью свободной энергии, положим $G = pV + \mathscr{F}(\theta, V, N)$. Тогда необходимое условие экстремума

$$(\delta G)_{\theta p N} = \delta(pV + \mathscr{F}(\theta, V, N))_{\theta p N} = \left(p + \frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V}\right)(\delta V)_{\theta p N} = 0$$

дает знакомое соотношение типа 2) для производной свободной энергии по объему (см. § 5):

$$p = -\frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V},$$

которое в данном случае при заданном значении давления $p$ уже является уравнением для равновесного значения объема системы $V = V(\theta, p, N)$. Таким образом, мы здесь автоматически получили, что связь параметров $p$, $\theta$ и $v$ при наступлении равновесия $(\delta G)_{\theta p N} = 0$ определяется с помощью соотношения, выражающего уравнение состояния и известного нам по § 5 (заметим, что, начиная вариационное

исследование как бы «на пустом месте», мы должны относиться к этому уравнению как к полученному впервые в результате реализации необходимого условия экстремума, так как если бы оно закладывалось в эту процедуру заранее, то мы, зафиксировав величины $\theta$, $p$, $N$, уже не смогли бы варьировать величину $V$). Условие устойчивости этого равновесного состояния

$$(\delta^2 G)_{\theta pN} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V^2}(\delta V)^2_{\theta pN} > 0,$$

в которое мы должны подставить результат $p = -\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)/\partial V$, соответствующий условию равновесия $(\delta G)_{\theta pN} = 0$, ввиду положительности квадрата вариации объема приобретает вид

$$-\frac{\partial^2 \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N} < 0.$$

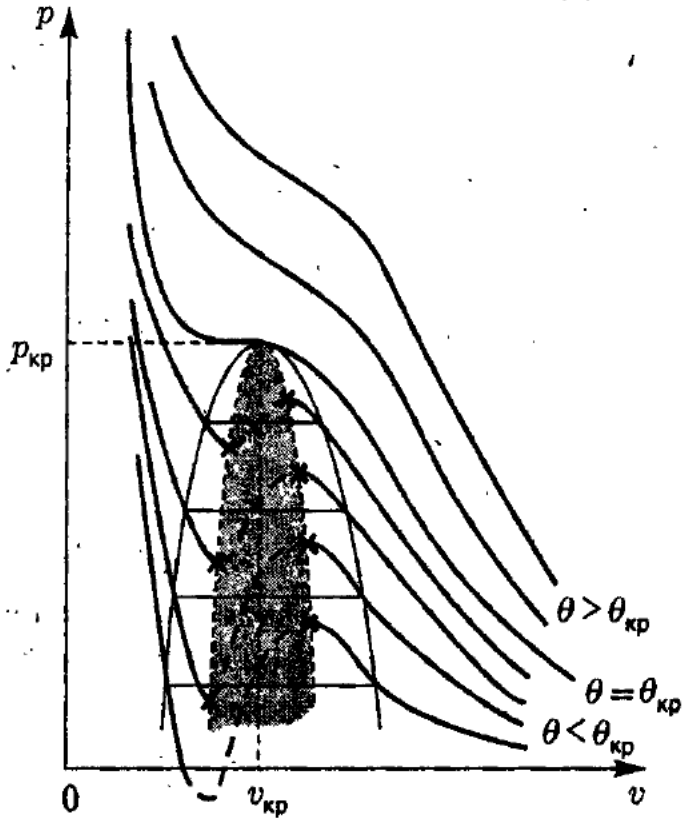



**Рис. 42.** Изотермы уравнений состояний ван-дер-ваальсова типа. В случае $\theta < \theta_{кр}$ на плоскости $p$—$v$ выделяется область нереализуемых состояний (пунктирные участки изотерм с $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta > 0$), разделяющая все изотермы на два подсемейства

Это условие, совершенно естественное с точки зрения механической интерпретации (газ уподобляется упругой пружине), налагает определенные требования на уравнение состояния $p = p(\theta, v)$, структура которого в ряде исследований выбирается из общих соображений. Так, если изотермы, соответствующие уравнению *идеального газа* (авторов этого самого простого, но зато исторически самого первого уравнения состояния газа достаточно много: R. Boyle, 1661; E. Mariotte, 1676; J. Charles, 1787; J. Dalton, 1801; J. Gay-Lussac, 1802; B. Clapeyron, 1834; Д. И. Менделеев, 1874)

$$pv = \theta$$

удовлетворяют условию устойчивости всюду, то феноменологические *уравнения Ван-дер-Ваальса* (J. Van der Waals, 1873)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta,$$

*Дитеричи* (C. Dieterici, 1898)

$$p(v - b) = \theta \exp\left\{-\frac{a}{\theta v^\alpha}\right\}, \quad \alpha \approx 1{,}27$$

и подобные им имеют на своих изотермах, соответствующих температурам ниже критической $\theta < \theta_{кр}$, участки, на которых полученное условие устойчивости не выполняется и которые поэтому никаким реальным равновесным состояниям газа даже приближенно соответствовать не могут (эти нереализуемые в принципе участки на рис. 42 обозначены пунктиром, как и участок, где $p < 0$). Таким образом, изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса и ему подобных, дополненные условием устойчивости описываемых ими состояний, ниже критической температуры распадаются на два подсемейства кривых, точки которых в принципе могут соответствовать устойчивым пространственно однородным состояниям системы. В крайних же точках этих изотерм, помеченных косыми крестиками на рис. 42, мы имеем $(\partial p/\partial V)_{\theta N} = 0$,

а на критической изотерме эти точки, сливаясь, образуют точку перегиба, так что исследование устойчивости этих состояний необходимо продолжить по известным правилам математического анализа.

Для этого запишем отклонение потенциала Гиббса от равновесного значения $\Delta G$, которое согласно условию устойчивости должно быть больше нуля, с учетом более высоких степеней $\delta V$:

$$(\Delta G)_{\theta,pN} = \left(p + \frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V}\right)\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \\ + \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V^3}(\delta V)^3 + \frac{1}{4!}\frac{\partial^4 \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V^4}(\delta V)^4 + \ldots > 0,$$

что выполняется при любых $\delta V$ только при обращении в нуль коэффициентов при нечетных и положительности коэффициентов при четных степенях $\delta V$. Поэтому, если в некоторой точке изотермы $p = p(\theta, V, N)$ производная $(\partial p/\partial V)_{\theta N} = 0$, то соответствующее этой точке состояние системы будет термодинамически устойчивым лишь в том случае, если в этой точке

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{\theta N} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{\theta N} < 0,$$

то есть если эта точка будет не только «экстремальной» $(\partial p/\partial V)_{\theta N} = 0$, но также и точкой перегиба. Эти соотношения определяют условия существования и устойчивости критического состояния системы, определяемой уравнением состояния $p = p(\theta, V, N)$ (крайние точки, отмеченные на рис. 42 крестиками, в которых также $(\partial p/\partial V)_{\theta N} = 0$, соответствуют неустойчивым состояниям).

Полученные выше требования, предъявляемые к уравнению состояния $p = p(\theta, v)$ условием термодинамической устойчивости, переносятся, естественно, на зависимость от объема и других параметров системы. Остановимся только на одном достаточно характерном примере: покажем, что для изотермического изменения термодинамически устойчивого состояния системы ее химический потенциал является неубывающей функцией плотности числа частиц $n = 1/v$. Действительно, так как удельный объем $v$ по смыслу своему представляется положительной величиной, то, полагая химический потенциал выраженным в переменных $\theta$ и $n = 1/v$, т. е. $\mu = \mu(\theta, n)$, имеем при $d\theta = 0$

$$d\mu = v\,dp = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_\theta dn,$$

откуда следует, что условие устойчивости $(\partial p/\partial n)_\theta > 0$ по отношению к химическому потенциалу приобретает вид

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_\theta > 0.$$

В критической точке, когда на $p$—$v$-диаграмме для изотермы $\theta = \theta_{кр}$ имеется точка перегиба (см. рис. 42), автоматически получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{\theta=\theta_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2}\right)_{\theta=\theta_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial n^3}\right)_{\theta=\theta_{кр}} > 0.$$

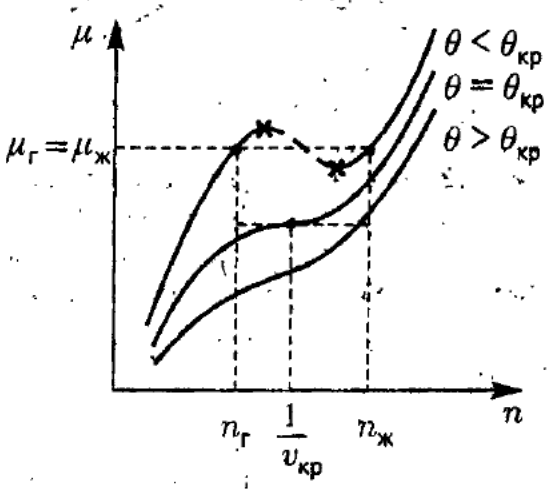



**Рис. 43.** Изотермы химического потенциала для термодинамической системы, образующей двухфазные состояния в области $\theta < \theta_{кр}$

Графики зависимости химического потенциала от плотности схематически представлены на рис. 43.

б) *Устойчивость системы по отношению к тепловому воздействию* на нее. Так как это воздействие связано с величиной $\delta Q_{\text{внешн}} = -\theta\, dS$, то естественно в качестве вариационного параметра рассматривать энтропию системы $S$. Следуя идеологии § 2, нам в данном случае необязательно оставлять поршень подвижным. Естественнее закрепить его и рассмотреть систему с фиксированными значениями параметров $\theta$, $V$, $a$, $N$ (возмущаемая внешним источником тепла система не производит работы, реализуется вариант $(\beta)$ — минимум свободной энергии). Записывая свободную энергию в виде $\mathscr{F} = -\theta S + \mathscr{E}(S, V, N)$, получаем

$$(\delta\mathscr{F})_{\theta VN} = \delta(-\theta S + \mathscr{E}(S, V, N))_{\theta VN} = \left(-\theta + \frac{\partial\mathscr{E}(S, V, N)}{\partial S}\right)(\delta S)_{\theta VN} = 0,$$

т. е. условие равновесия $(\delta\mathscr{F})_{\theta VN} = 0$ снова дает соотношение типа (2) (см. § 5), но уже для внутренней энергии:

$$\theta = \frac{\partial\mathscr{E}(S, V, N)}{\partial S},$$

которое в данном случае является уравнением для равновесного значения энтропии $S = S(\theta, V, N)$. Положительность второй вариации свободной энергии

$$(\delta^2\mathscr{F})_{\theta VN} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\mathscr{E}(S, V, N)}{\partial S^2}(\delta S)^2_{\theta VN} > 0$$

при выполнении условия равновесия $(\delta\mathscr{F})_{\theta VN} = 0$ дает

$$\frac{\partial^2\mathscr{E}(S, V, N)}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_{VN} = \frac{\theta}{C_{VN}} > 0,$$

откуда следует, что в принятой нами в § 4 положительной шкале абсолютной температуры

$$C_{VN}(\theta, V, N) > 0.$$

Это и есть искомое условие устойчивости системы по отношению к нагреванию системы, налагающее естественное с физической точки зрения требование на калорическое уравнение состояния системы типа газа.

В варианте $(\delta)$ соответствующее исследование совершенно однотипно проведенному. Полагая $G = -\theta S + H(S, p, N)$, имеем

$$(\delta G)_{\theta pN} = \delta(-\theta S + H(S, p, N))_{\theta pN} = \left(-\theta + \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S}\right)(\delta S)_{\theta pN} = 0,$$

откуда как условие равновесия получаем формулу типа 2), но уже для энтальпии:

$$\theta = \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S} \quad \Longrightarrow \quad S = S(\theta, p, N).$$

Далее, неравенство

$$(\delta^2 G)_{\theta pN} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 H(S, p, N)}{\partial S^2}(\delta S)^2_{\theta pN} > 0$$

определяет при выполнении условия равновесия $(\delta G)_{\theta pN} = 0$ условие устойчивости системы под поршнем по отношению к нагреванию в виде, сходном с полученным

ранее:

$$\frac{\partial^2 H(S,p,N)}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S}\right)_{pN} = \frac{\theta}{C_{pN}} > 0,$$

что при выборе $\theta > 0$ эквивалентно условию $C_{pN}(\theta, p, N) > 0$. Однако это условие все же слабее предыдущего. Действительно, учитывая, что $(\partial p/\partial V)_{\theta N} < 0$, имеем в силу соотношения для разности теплоемкостей (см. § 4, п. 2))

$$C_{pN} - C_{VN} = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)^2_{VN} \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N} > 0,$$

и мы получаем, что

$$C_{pN} > C_{VN} > 0.$$

Это двойное неравенство включает в себя оба критерия устойчивости системы типа газа.

По отношению к уравнениям состояния $A = A(\theta, V, a, N)$ можно сформулировать аналогичные полученным выше требования, обеспечивающие устойчивость системы. Заменяя $p \to A$, $V \to a$ и опуская индексы $VN$, имеем сразу

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_\theta < 0, \quad C_a > 0, \quad C_A - C_a = \theta\left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)^2_a \Big/ \left(-\frac{\partial A}{\partial a}\right)_\theta > 0.$$

Чтобы не создавалось впечатления, что все так просто и получается само собой, рассмотрим в качестве примера критерий термодинамической устойчивости магнетика. Дело здесь осложняется тем, что, как показано в задаче 12, выбор параметра $a$ неоднозначен, в связи с чем бесконтрольное использование критерия $(\partial A/\partial a)_\theta < 0$ может привести к следующим противоречивым выводам:

полагая $a = M$, $A = -H$, получаем, используя уравнение состояния $M = \chi(\theta)H$, где $\chi$ — магнитная восприимчивость, в качестве критерия устойчивости

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta = \frac{1}{\chi} > 0, \quad \text{или} \quad \chi(\theta) > 0,$$

т. е. только парамагнетики являются термодинамически устойчивыми системами, а диамагнетики прав на существование не имеют;

полагая $a = H$, $A = M$, имеем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_\theta = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta = \chi < 0,$$

т. е. все наоборот. Оба вывода с физической точки зрения, конечно, неверны и в своем сочетании могут потешить только любителей парадоксов.

Если же к проблеме термодинамической устойчивости подходить не формалистически, то необходимо вспомнить, что принципы максимума энтропии или минимума какого-либо потенциала, порождающие эти условия устойчивости, имеют место по отношению к реальным физическим системам, а не к объектам, из которых по каким-либо формальным соображениям что-то удалено, а что-то добавлено. В данном случае таким физическим объектом является единица объема магнетика, находящаяся в поле $H$ (т. е. $a = B/4\pi$, $A = -H$), и термодинамическая устойчивость этого куска магнетика (включающего как сами магнитные моменты, так и поле, которое их организует и приводит к появлению намагничения)

определяется условием

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_\theta = \mu(\theta) = 1 + 4\pi\chi(\theta) > 0, \quad \text{или} \quad \chi(\theta) > -\frac{1}{4\pi},$$

т. е. термодинамически устойчивыми являются и пара и диамагнетики, лишь бы реакция последних на поле $H$ была бы слабее той, которая приводит к эффекту Мейсснера (вытеснению поля $B$ из магнетика) $\chi = -1/4\pi$ (этот случай в связи с фазовым переходом в сверхпроводящее состояние рассмотрен в задаче 60).

Остановимся теперь на условии устойчивости единицы объема магнетика по отношению к его нагреванию. В соответствии с обязательным для решения этой проблемы выбором $a = \frac{B}{4\pi}$ имеем

$$C_B > 0, \quad C_H - C_B = \frac{\theta\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_B^2}{\left(4\pi\frac{\partial H}{\partial B}\right)_\theta}.$$

Чтобы привести этот критерий к более наглядному виду, учтем, что согласно задаче 1

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_B = -\frac{\left(\frac{\partial B}{\partial \theta}\right)_H}{\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_\theta},$$

что

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \theta}\right)_H = \left(\frac{\partial}{\partial \theta}(H + 4\pi M)\right)_H = 4\pi\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H$$

и что

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_\theta = 1 + 4\pi\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta = 1 + 4\pi\chi.$$

Тогда получим, во-первых, условие устойчивости

$$C_H > C_B > 0$$

как выражение полученного ранее условия $\chi > -\frac{1}{4\pi}$, и, во-вторых, формулу, позволяющую рассчитать разность $C_H - C_B$ с помощью уравнения состояния $M = M(\theta, H)$,

$$C_B = C_H - \frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\frac{1}{4\pi} + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta} > 0.$$

Если теперь вспомнить, что выбор $a = H$, $A = M$ ($\delta W_H = M dH$) автоматически приводит к выражению

$$C_H - C_M = \frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta},$$

то мы получаем возможность исключить теплоемкость $C_H$ из последнего неравенства и получить критерий устойчивости магнетика и по отношению к величине теплоемкости $C_M$

$$C_B = C_M + \frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta\left(1 + 4\pi\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta\right)} > 0.$$

Определяя диамагнетик как среду, характеризуемую отрицательной величиной изотермической восприимчивости $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta < 0$, получаем калорическое выражение термодинамической устойчивости этой системы в виде

$$C_M > C_B > C_H > 0.$$

Для парамагнетика дело обстоит несколько сложнее, так как величина $C_B - C_M$ положительна, и знак положительности $C_M$ этим неравенством не определяется.

К обсуждаемой проблеме можно подойти и с точки зрения общих физических соображений. Если диамагнитная реакция системы на включение поля $H$ связана с изменением орбитального движения электронов в оболочках молекул в соответствии с правилом Ленца (в проводниках при $\chi = -\frac{1}{4\pi}$ эта реакция приводит к появлению поверхностного сверхпроводящего тока и эффекту Мейсснера), то парамагнетизм имеет совершенно иную природу: квазистатическое включение поля H приводит к преимущественной ориентации магнитных моментов атомов по полю, что и приводит к положительной величине намагниченности $M = \chi H$, $\chi > 0$. Это чисто динамическая реакция не зависит от того, подводится ли к системе тепло, чтобы поддержать начальный уровень температуры, или она изолирована, т. е. как изотермическая $\chi_\theta = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta$, так и адиабатическая $\chi_s = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_s$ восприимчивости с этой точки зрения должны быть хоть и разными, но положительными.

Если подойти к этому вопросу с термодинамической точки зрения, то используя аналогично с известным соотношением (см. п. а) и задачу 16) $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta$, имеем

$$\chi_s = \frac{C_M}{C_H}\chi_\theta,$$

что в сочетании с неравенством $C_H - C_M > 0$ приводит к формуле

$$\chi_\theta(C_H - C_M) = C_M(\chi_\theta - \chi_s) > 0.$$

Поэтому, если определить парамагнетик как систему, восприимчивости которой $\chi_\theta$ и $\chi_s$ имеют одинаковый положительный знак, то $\chi_\theta > \chi_s$, $\frac{C_H}{C_M} > 1$, адиабаты на плоскости $H - M$ имеют, как изотермы, положительный наклон и круче изотерм, а калорическая форма условия термодинамической устойчивости парамагнетика имеет вид

$$C_H > C_B > C_M > 0.$$

Заметим, однако, что приведенные выше термодинамические соотношения не исключают возможности существования аномального парамагнетика, для которого $\chi_\theta$ и $\chi_s$ имеют разные знаки (т. е. $\chi_s < 0$ при $\chi_\theta > 0$), изотермы и адиабаты наклонены в разные стороны («веером») и для которого теплоемкость $C_M < 0$. Пример феноменологического уравнения состояния $H = H(\theta, M)$, приводящего к подобной ситуации, рассмотрен в задаче 65.

## б) Условия равновесия однофазной термодинамической системы во внешнем поле $U(\vec{r})$

Система уже не является пространственно однородной, поэтому процедура ($\delta$) (система под поршнем) для ее рассмотрения не может быть использована вследствие невыполнения в системе закона Паскаля: давление $p \neq \text{const}$ и поэтому не может служить единым параметром, характеризующим все участки системы. В связи с этим целесообразно выбрать такой вариант рассмотрения, чтобы параметры конечного (т. е. равновесного) состояния системы не зависели бы от деталей этой пространственной неоднородности. Этому условию удовлетворяет вариант ($\beta$): система, заключенная в замкнутом сосуде, помещена в термостат (рис. 44), т. е. зафиксированы в качестве ее параметров величины $\theta$, $V$, $N$.

Мы будем полагать, что поле $U(\vec{r})$ является статическим или очень медленно меняющимся по сравнению с временем установления в системе равновесного состояния и не имеющим сингулярностей, не допускающих существования локальных термодинамических характеристик в макроскопических бесконечно малых областях

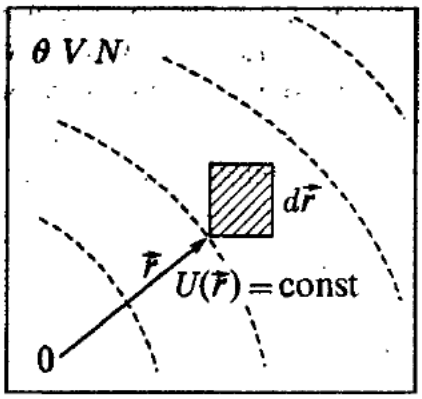



**Рис. 44.** К построению функционала свободной энергии пространственно неоднородной системы

$d\vec{r} = dx\,dy\,dz$. Рассмотрим термодинамические характеристики этого дифференциально малого фрагмента исходной системы. Плотность числа частиц в нем связана с локальным значением удельного объема стандартным соотношением $n(\vec{r}) = 1/v(\vec{r})$, число частиц в $d\vec{r}$ равно

$$d_{\vec{r}}N = n(\vec{r})\,d\vec{r} = \frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r},$$

энтропия этого фрагмента

$$d_{\vec{r}}S = s(\theta, v(\vec{r}))\,d_{\vec{r}}N = s(\theta, v(\vec{r}))\frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r},$$

где $s(\theta, v(\vec{r}))$ — удельная энтропия равновесной пространственно однородной системы, характеризуемой температурой $\theta$ и данным значением удельного объема $v = v(\vec{r})$; потенциальная энергия частиц, находящихся в области $d\vec{r}$ в поле, потенциал которого в ней равен $U(\vec{r})$:

$$d_{\vec{r}}\mathscr{E}_P = U(\vec{r})\,d_{\vec{r}}N = U(\vec{r})\frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r},$$

полная внутренняя энергия этого фрагмента системы

$$d_{\vec{r}}\mathscr{E} = \varepsilon(\theta, v(\vec{r}))\,d_{\vec{r}}N + d_{\vec{r}}\mathscr{E}_P = [\varepsilon(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})]\frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r},$$

где $\varepsilon(\theta, v(\vec{r}))$ — удельная энергия (включающая универсальное для всех $\vec{r}$ начало ее отсчета $\varepsilon_0$) равновесной пространственно однородной системы, характеризуемой температурой $\theta$ и данной величиной $v(\vec{r})$, и, наконец, свободная энергия фрагмента $d\vec{r}$:

$$d_{\vec{r}}\mathscr{F} = d_{\vec{r}}\mathscr{E} - \theta\,d_{\vec{r}}S = [\varepsilon(\theta, v(\vec{r})) - \theta s(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})]\frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r}.$$

Учитывая, что $\varepsilon(\theta, v(\vec{r})) - \theta s(\theta, v(\vec{r})) = f(\theta, v(\vec{r}))$ представляет собой по построению локальное значение удельной свободной энергии, можем написать последнее выражение в виде

$$d_{\vec{r}}\mathscr{F} = [f(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})]\frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r}.$$

Определяя в соответствии с принципом аддитивности (см. § 4, п. в) обсуждения II-2 начала) свободную энергию и число частиц для всей системы, запишем условие ее равновесия и устойчивости (минимум свободной энергии при фиксации величин $\theta$, $V$, $N$) в виде вариационной задачи с неподвижными границами (область $V$ фиксирована) и дополнительным условием, обеспечивающим фиксацию $N$:

$$\begin{cases} \mathscr{F} = \int\limits_{(V)} [f(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})]\dfrac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r} = \min, \\ N = \int\limits_{(V)} \dfrac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r}, \end{cases}$$

в которой распределение плотности числа частиц $n(\vec{r})$ (или удельного объема $v(\vec{r})$) является варьируемой функцией. По существу, это — функциональное уравнение для

этого распределения, которое выбирается условием минимума свободной энергии наилучшим образом. Чтобы свести эту вариационную задачу на условный экстремум к задаче на безусловный, введем множитель Эйлера (или Лагранжа: математики не знают сами, как лучше и вернее) $\mu_0$ (не зависящий от $\vec{r}$) и в соответствии с общими правилами вариационного исчисления сформулируем эквивалентную задачу на безусловный экстремум:

$$\widetilde{\mathscr{F}} = \mathscr{F} - \mu_0\left(\int\limits_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r} - N\right) = \min,$$

в которой к варьируемой функции $v(\vec{r})$ добавится еще и вариационный параметр $\mu_0$. Приравняем нулю первую вариацию этого функционала по $v(\vec{r})$, зафиксировав значения $\theta$, $V$, $N$:

$$\left(\delta\widetilde{\mathscr{F}}\right)_{\theta VN} = \int\limits_{(V)} d\vec{r}\left[\frac{\partial f(\theta,v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})}\frac{1}{v(\vec{r})}\delta v(\vec{r}) - \frac{1}{v^2(\vec{r})}[f(\theta,v(\vec{r}))+U(\vec{r})]\delta v(\vec{r}) + \mu_0\frac{1}{v^2(\vec{r})}\delta v(\vec{r})\right] =$$

$$= \int\limits_{(V)} d\vec{r}\left(-\frac{1}{v^2(\vec{r})}\right)\delta v(\vec{r})\left\{f(\theta,v(\vec{r})) - v(\vec{r})\frac{\partial f(\theta,v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} + U(\vec{r}) - \mu_0\right\} = 0.$$

Обратим внимание на выражение, стоящее под знаком интеграла в фигурных скобках:

$$-\frac{\partial f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} = p(\theta, v(\vec{r})),$$

это давление газа в окрестности точки $\vec{r}$, т. е. локальное значение давления в системе,

$$f(\theta, v(\vec{r})) + p(\theta, v(\vec{r}))v(\vec{r}) = \mu(\theta, v(\vec{r}))$$

— локальный химический потенциал. Таким образом, приравнивая нулю вариационную производную функционала $\widetilde{\mathscr{F}}$ по удельному объему $v(\vec{r})$ в точке $\vec{r}$:

$$\left(\frac{\delta\widetilde{\mathscr{F}}}{\delta v(\vec{r})}\right)_{\theta VN} = 0,$$

получаем из равенства нулю фигурных скобок $(1/v^2(\vec{r}) \neq 0)$

$$\mu(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r}) = \mu_0 = \text{const}.$$

Это соотношение и выражает искомое условие равновесия системы типа газа во внешнем поле $U(\vec{r})$. Решая его относительно функции $v(\vec{r})$, можно в принципе получить обобщенное барометрическое распределение для плотности числа частиц

$$n(\theta, v(\vec{r})) = \frac{1}{v(\vec{r})} = n(\theta, \vec{r}; \mu_0),$$

которое будет зависеть еще от величины множителя Эйлера $\mu_0$. Определяя его из оставшегося условия

$$\left(\frac{\partial\widetilde{\mathscr{F}}}{\partial\mu_0}\right)_{\theta VN} = 0,$$

мы получим, естественно, нормировочное условие

$$N = \int\limits_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})}\,d\vec{r} = \int\limits_{(V)} n(\theta, \vec{r}; \mu_0)\,d\vec{r},$$

подставив в которое барометрическое решение для плотности, взяв интеграл и решив получившееся уравнение относительно множителя Эйлера $\mu_0 = \mu_0(\theta, N/V)$, мы получим возможность исключить этот параметр и получить окончательно

$$n = n\left(\theta, \vec{r}; \mu_0\left(\theta, \frac{N}{V}\right)\right) = n\left(\theta, \frac{N}{V}, \vec{r}\right).$$

Итак, для того чтобы исследовать на термодинамическом уровне систему, пространственная неоднородность которой связана с наличием внешнего статического (или квазистатически меняющегося) поля, необходимо:

а) задать уравнения состояния пространственно однородной системы

$$p = p(\theta, v), \quad c_{VN} = c_{VN}(\theta, v),$$

с помощью которых рассчитать по программам § 4 (см. пп. а)—в)) удельные величины $\varepsilon(\theta, v)$, $s(\theta, v)$, $f(\theta, v)$ и химический потенциал $\mu(\theta, v)$ (т. е. решить стандартную задачу о пространственно однородной термодинамической системе);

б) задать внешнее поле $U(\vec{r})$ и решить, используя уже известную форму для $\mu(\theta, v)$, уравнение $\mu + U = \mu_0$ относительно $v(\vec{r})$ и получить нормированное обобщенное барометрическое распределение для плотности $n(\theta, N/V, \vec{r})$. Подстановка этого решения в выражения для удельных величин $\varepsilon(\theta, v)$, $s(\theta, v)$ и т. д. и исходные уравнения состояния определяют локальные значения всех этих величин для случая равновесной пространственно неоднородной системы;

в) расчет термодинамических характеристик макроскопических систем или частей таких систем можно произвести с помощью формул для числа частиц $d_{\vec{r}}N$ в дифференциально малой области $d\vec{r}$, энтропии этой области $d_{\vec{r}}S$, внутренней энергии $d_{\vec{r}}\mathscr{E}$, свободной энергии $d_{\vec{r}}\mathscr{F}$ и т. д. Например, для некоторой зафиксированной подобласти системы, занимающей объем $V_1$, будем иметь

$$\mathscr{E}_1 = \int\limits_{(V_1)} \varepsilon\left(\theta, v\left(\vec{r}, \theta, \frac{V}{N}\right)\right) \frac{1}{v(\vec{r}, \theta, V/N)}\, d\vec{r} = \mathscr{E}_1\left(\theta, \frac{V}{N}, V_1\right),$$

$$S_1 = \int\limits_{(V_1)} s\left(\theta, v\left(\vec{r}, \theta, \frac{V}{N}\right)\right) \frac{1}{v(\vec{r}, \theta, V/N)}\, d\vec{r} = S_1\left(\theta, \frac{V}{N}, V_1\right)$$

и т. д.

Прежде чем перейти к рассмотрению простого примера реализации этой программы, продолжим исследование функционала $\widetilde{\mathscr{F}}$ с целью выяснить условия устойчивости рассматриваемой системы. Рассчитывая вторую вариацию его по распределению $v(\vec{r})$ при условии равенства нулю первой вариации $(\delta\widetilde{\mathscr{F}})_{\theta VN} = 0$ (т. е. при условии, когда выражение, стоящее в фигурных скобках, обращается в нуль), имеем

$$\delta^2\widetilde{\mathscr{F}}\big|_{(\delta\widetilde{\mathscr{F}})_{\theta VN}=0} = \int\limits_{(V)} d\vec{r}\left[\{\ldots\}\delta\left(-\frac{\delta v}{v^2}\right) - \frac{\delta v}{v^2}\left(\frac{\partial f}{\partial v} - \frac{\partial f}{\partial v} - v\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)\delta v\right]\Bigg|_{\{\ldots\}=0} =$$

$$= \int\limits_{(V)} d\vec{r}\,\frac{(\delta v(\vec{r}))^2}{v(\vec{r})}\,\frac{\partial^2 f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})^2} > 0,$$

откуда вследствие $(\delta v)^2 \geqslant 0$ и положительности удельного объема $v(\vec{r}) > 0$ следует знакомое уже по п. а) настоящего параграфа условие устойчивости системы

по отношению к вариациям плотности числа частиц:

$$-\frac{\partial^2 f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})^2} = \frac{\partial p(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} < 0,$$

которое должно теперь выполняться в окрестности любой точки $\vec{r}$ внутри нашей системы.

Рассмотрим теперь конкретный пример термодинамического расчета пространственно неоднородной системы, выбрав самые простые варианты как для рассматриваемой системы, так и для внешнего поля. В качестве термодинамической системы выберем идеальный газ, характеризуемый известными уравнениями состояния

$$pv = \theta, \quad c_V = \text{const}.$$

Решение систем уравнений для удельной внутренней энергии:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = c_V, \\ \dfrac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial v} = \theta \dfrac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta} - p(\theta, v) = \dfrac{\theta}{v} - p = 0 \end{cases}$$

и для удельной энтропии:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta} = \dfrac{c_V}{\theta}, \\ \dfrac{\partial s(\theta, v)}{\partial v} = \dfrac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta} = \dfrac{1}{v} \end{cases}$$

дает сразу

$$\varepsilon(\theta, v) = c_V \theta + \varepsilon_0, \quad s(\theta, v) = \ln v + c_V \ln \theta + s_0,$$

откуда для химического потенциала (нас интересует только его зависимость от удельного объема $v$) получаем

$$\mu(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) + p(\theta, v)v = -\theta \ln v + \varphi(\theta).$$

В качестве внешнего поля $U(\vec{r})$ тоже возьмем самый простой случай — однородное поле, направленное по оси цилиндра (рис. 45):

$$U(\vec{r}) = U(z) = mgz,$$

где $m$ — масса частицы газа (вдоль направлений $x$ и $y$ система однородна). Введем локальную плотность $n(z) = 1/v(z)$ и запишем условие равновесия системы в этом поле

$$\mu(\theta, v(z)) + U(z) = \theta \ln n(z) - \varphi(\theta) + mgz = \mu_0 = \text{const}.$$

Из этого чисто термодинамического соотношения сразу следует известное *барометрическое распределение*, впервые написанное еще Пьером Лапласом (P. Laplace, 1821):

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/\theta},$$

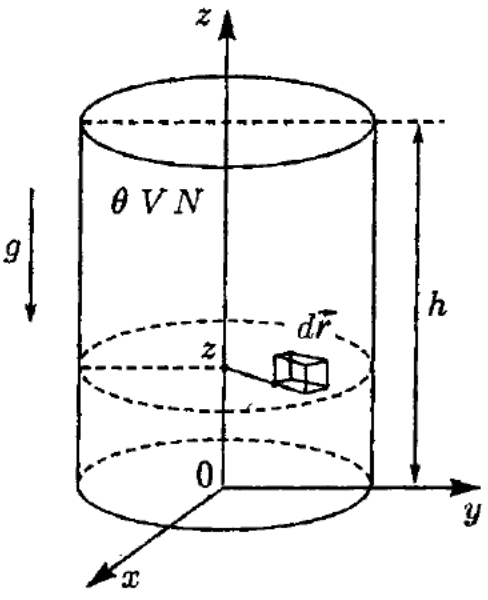



**Рис. 45.** К выводу барометрического распределения для идеального газа в поле силы тяжести

где $n_0$, вобравшее в себя $\mu_0$ и всю оставшуюся зависимость от $\theta$, имеет смысл плотности числа частиц газа на дне цилиндра. Определяя эту величину из условия нормировки, получим

$$\int\limits_{(V)} n_0 e^{-mgz/\theta}\,dx\,dy\,dz = N \quad\Longrightarrow\quad n_0 = \frac{N}{V}\,\frac{mgh/\theta}{1-e^{-mgh/\theta}}.$$

Выполнение оставшихся пунктов программы предоставляется читателю.

Примечательным в этом примере является то, что, заменив $mgz$ на любую функцию $U(\vec{r})$, мы получим сразу же известное *распределение Больцмана* (L. Boltzmann, 1866)

$$n(\vec{r}) = n(0)e^{-U(\vec{r})/\theta}$$

(ради наглядности мы выбрали начало отсчета потенциальной энергии так, чтобы $U(0) = 0$), причем не из каких-либо микроскопических соображений, а на основе метода одной лишь макроскопической термодинамики.

Подводя итог предпринятого в настоящем пункте рассмотрения, можно сделать немаловажный общий вывод: расчет пространственно неоднородного распределения плотности числа частиц (а также и других термодинамических характеристик) в термодинамической системе, помещенной во внешнее потенциальное квазистатическое поле, можно произвести методами одной лишь макроскопической термодинамики. Поэтому во многих термодинамических исследованиях (см., например, следующие пункты этого параграфа) и особенно в микроскопической теории, наполненной своими трудностями (гораздо более существенными, чем учет поля $U(\vec{r})$), мы будем в основном рассматривать с целью получения их равновесных характеристик пространственно однородные системы.

Заметим еще, что в полном соответствии с проведенным выше рассмотрением включение внешнего поля $a$ не всегда приводит к возникновению пространственного неоднородного распределения плотности частиц $n(\vec{r})$. И дело здесь не только в потенциальности или непотенциальности этого поля. Например, если система состоит из в целом электрически нейтральных диполей (электрических или магнитных), то включение однородных статических полей, потенциального $\vec{E}$ и непотенциального $\vec{H}$, с формальной точки зрения приводит к одинаковому эффекту: в системе, остающейся пространственно однородной, возникает однородная поляризация $P = \alpha E$ или соответственно намагничение $M = \chi H$. В системе же, состоящей из заряженных частиц, поле $\vec{E} = -\operatorname{grad} U$ приводит к пространственному перераспределению положительных и отрицательных частиц системы (см., например, том 2, гл. 3, § 1, п. д-1)), а поле $\vec{H}$ — только к возникновению орбитального движения этих частиц в плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{H}$, и соответствующей диамагнитной реакции системы (см. задачи к тому 2, гл. 2, § 3).

## в) Общие условия равновесия фаз в термодинамических системах

Рассмотрим сначала однокомпонентную систему, находящуюся при заданных термодинамических условиях в двухфазном состоянии. Считая эти фазы пространственно разделенными, мы в соответствии с выводами предыдущего пункта будем считать каждую из них пространственно однородной и термодинамически устойчивой подсистемой, характеризуемой общим значением температуры и давления (условие термодинамического равновесия системы в целом — отсутствие тепловых потоков и механических перемещений между отдельными частями системы). В связи с этим нам остается исследовать условие равновесия такой двухфазной

системы только по отношению к изменению количеств вещества, образующих ту или иную фазу (случай пространственно неоднородной двухфазной системы рассмотрен в задаче 52).

Как и в п. а), положим все параметры $a = 0$ и рассмотрим, исключительно из соображений наглядности, систему типа газ—жидкость, поместив ее в тот же цилиндр под поршнем (вариационная процедура $(\delta)$), зафиксировав температуру $\theta$, всюду одинаковое давление $p$ и общее число частиц $N$ (рис. 46). Тогда условие равновесия (минимум потенциала Гиббса двухфазной системы) представится в виде простейшей вариационной задачи с условием, связывающим изменения количества частиц в каждой из фаз:

$$\begin{cases} (\delta G)_{\theta pN} = \delta(\mu_1(\theta, p)N_1 + \mu_2(\theta, p)N_2) = 0, \\ \delta N = \delta(N_1 + N_2) = 0. \end{cases}$$

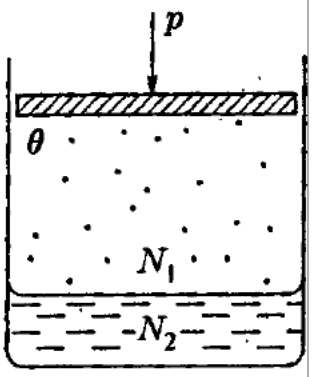



**Рис. 46.** Равновесие двухфазной однокомпонентной системы в условиях $(\delta)$

Так как из второй строчки следует $\delta N_2 = -\delta N_1$, то, исключая из первой вариацию $\delta N_2$ и приравнивая коэффициент при $\delta N_1$ нулю, получаем в качестве общего критерия равновесия двухфазной системы условие равенства их химических потенциалов

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p).$$

Если аналитические выражения для химических потенциалов первой и второй фаз известны, то, решая это уравнение относительно давления (или температуры $\theta$), получим на $p—\theta$-плоскости кривую сосуществования этих фаз

$$p = p(\theta),$$

которую обычно называют *кривой* (или *диаграммой*) *фазового равновесия*. Далее, если выражения для $\mu_1(\theta, p)$ и $\mu_2(\theta, p)$ заданы, то в силу $d\mu = -s\,d\theta + v\,dp$ нам известны удельные объемы чистых фаз $v_1 = \partial\mu_1(\theta, p)/\partial p$ и $v_2 = \partial\mu_2(\theta, p)/\partial p$, как функции $\theta$ и $p$, т. е. нам известны уравнения состояния для каждой из фаз как пространственно однородных систем:

$$p = p(\theta, v_1) \quad \text{и} \quad p = p(\theta, v_2).$$

Поэтому в $p—v$-плоскости (или $\theta—v$-плоскости) мы получим из кривой фазового равновесия после исключения $\theta$ (или $p$) не одну, а две линии:

$$p = p(v_1) \text{ и } p = p(v_2) \quad (\text{или } \theta = \theta(v_1) \text{ и } \theta = \theta(v_2)),$$

соответствующие границам двухфазного состояния со стороны чистой фазы 1 и чистой фазы 2 (если имеются еще параметры $a \neq 0$, то не исключено, что удельные объемы фаз одинаковы $v_1 = v_2$, и фазы различаются уже по какому-либо другому параметру, а не по плотности).

Рассмотрим более общий случай фазового равновесия. Пусть система $n$-фазна и включает $k$ химически нереагирующих компонент. Выберем какую-либо компоненту $i$ и запишем условие попарного равновесия возможных для нее $n$ фазовых состояний как равенство соответствующих химических потенциалов

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \ldots = \mu_n^{(i)}.$$

Это $(n-1)$ уравнений. Учитывая, что $i = 1, 2, \ldots, k$, мы получим, что условия термодинамического равновесия включают $k(n-1)$ уравнений. Термодинамическое же состояние рассматриваемой системы фиксируется переменными $\theta$, $p$ и $(k-1)$ относительными концентрациями компонент в каждой из $n$ фаз, т. е. $2 + n(k-1)$

параметрами. Вычтем из этого числа переменных число связей, накладываемых $k(n-1)$ уравнениями равновесия. Тогда получим, что при реализации $n$-фазного состояния в $k$-компонентной системе остается $f = 2 + n(k-1) - k(n-1)$ независимых параметров или, как говорят, степеней свободы. Равенство

$$f = 2 + k - n$$

называют *правилом фаз Гиббса* (J. W. Gibbs, 1875).

Если система однокомпонентна ($k = 1$), то двухфазные состояния ($n = 2$) газ—жидкость, газ—твердая фаза и жидкость—твердая фаза имеют одну степень свободы ($f = 1$) — это линия в $p$—$\theta$-координатах (рис. 47). Трехфазные состояния ($n = 3$) в этом случае не имеют степени свободы ($f = 0$) — это так называемая *тройная точка* на $p$—$\theta$-диаграмме. Как реально выглядят области сосуществования фаз, мы рассмотрим более конкретно в следующем пункте. Если система не однокомпонентна, то картина усложняется. К примеру, если $k = 2$, то для двухфазного ($n = 2$) состояния такой бинарной системы число степеней свободы $f = 2$, т. е. на $p$—$\theta$-диаграмме мы будем иметь не кривую фазового равновесия (для которой было $f = 1$), а область в виде полосы, внутренним точкам которой отвечают разные значения относительной концентрации компонент, а ее края представляют фазовые диаграммы для каждой из чистых компонент. Заметим еще, что для двухкомпонентной системы случай $f = 1$ соответствует кривой сосуществования трех фаз ($n = 3$), а $f = 0$ — четверной точке сосуществования четырех ее фаз.

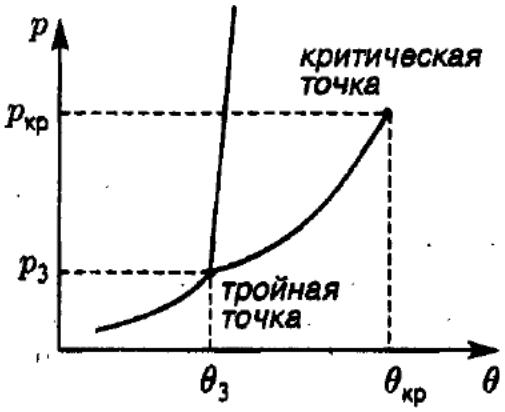



**Рис. 47.** Простейшая диаграмма фазового равновесия для однокомпонентной системы

## г) Фазовые переходы 1-го рода

Как правило, готовыми выражениями для химических потенциалов $\mu_1(\theta, p)$ и $\mu_2(\theta, p)$ мы не располагаем, и они, к сожалению, непосредственно не измеряются, а рассчитываются по схеме, рассмотренной в § 4. График же фазовой кривой $p = p(\theta)$ снимается экспериментально, и его удается связать с такими измеряемыми же величинами, которые определяются с помощью частных производных химического потенциала. Если первые частные производные

$$\frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial \theta} = -s(\theta, p), \quad \frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial p} = v(\theta, p)$$

имеют для разных фаз в точках $\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p)$ разные значения, то такой фазовый переход называется фазовым переходом 1-го рода. Для него характерны отличная от нуля скрытая теплота фазового перехода 1→2, удельная (т. е. в расчете на одну частицу системы) величина которой выражается через скачок удельной энтропии (скачок первой производной химического потенциала по $\theta$):

$$q_{12} = \theta \Delta s(\theta, p) = \theta(s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)) = \theta\left(\frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial \theta}\right) = -q_{21} \neq 0,$$

и скачок удельных объемов (обратных величин плотностей числа частиц), т. е. скачок первой производной химического потенциала по $p$:

$$\Delta v = v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p) = \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial p} - \frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial p} \neq 0.$$

Физических примеров таких фазовых переходов огромное количество: это все процессы кипения или испарения жидкости, возгонки твердого тела, плавления твердого тела, перехода одной кристаллической модификации в другую и т. д.

Рассмотрим теперь на кривой фазового равновесия $\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p)$ две близкие точки, параметры которых отличаются на бесконечно малые величины $dp$ и $d\theta$. Так как вдоль этой кривой химические потенциалы фаз совпадают, то будут совпадать и их дифференциально малые изменения, т. е. $d\mu_1(\theta, p) = d\mu_2(\theta, p)$, или

$$-s_1(\theta, p)\, d\theta + v_1(\theta, p)\, dp = -s_2(\theta, p)\, d\theta + v_2(\theta, p)\, dp,$$

откуда сразу следует дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)}{v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p)} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)},$$

выражающее производную $dp/d\theta$ через измеряемые величины $q_{12}$, $v_1$ и $v_2$ (если они измерены в достаточно широком интервале $\theta$, то это уравнение можно численно проинтегрировать, получив кривую $p = p(\theta)$ как бы без знания величин химических потенциалов $\mu_1$ и $\mu_2$). Это уравнение называется *уравнением Клапейрона—Клаузиуса* (B. Clapeyron, 1834; R. Clausius, 1851). Его решение схематично изображено на рис. 47, Заметим, что на трехмерной диаграмме состояний системы в пространстве $p-V-\theta$ (рис. 48) области двухфазных состояний представляют собой цилиндрические поверхности с образующими, параллельными оси $V$. Именно они, проектируясь на плоскость $p-\theta$, и дают график кривой фазового равновесия

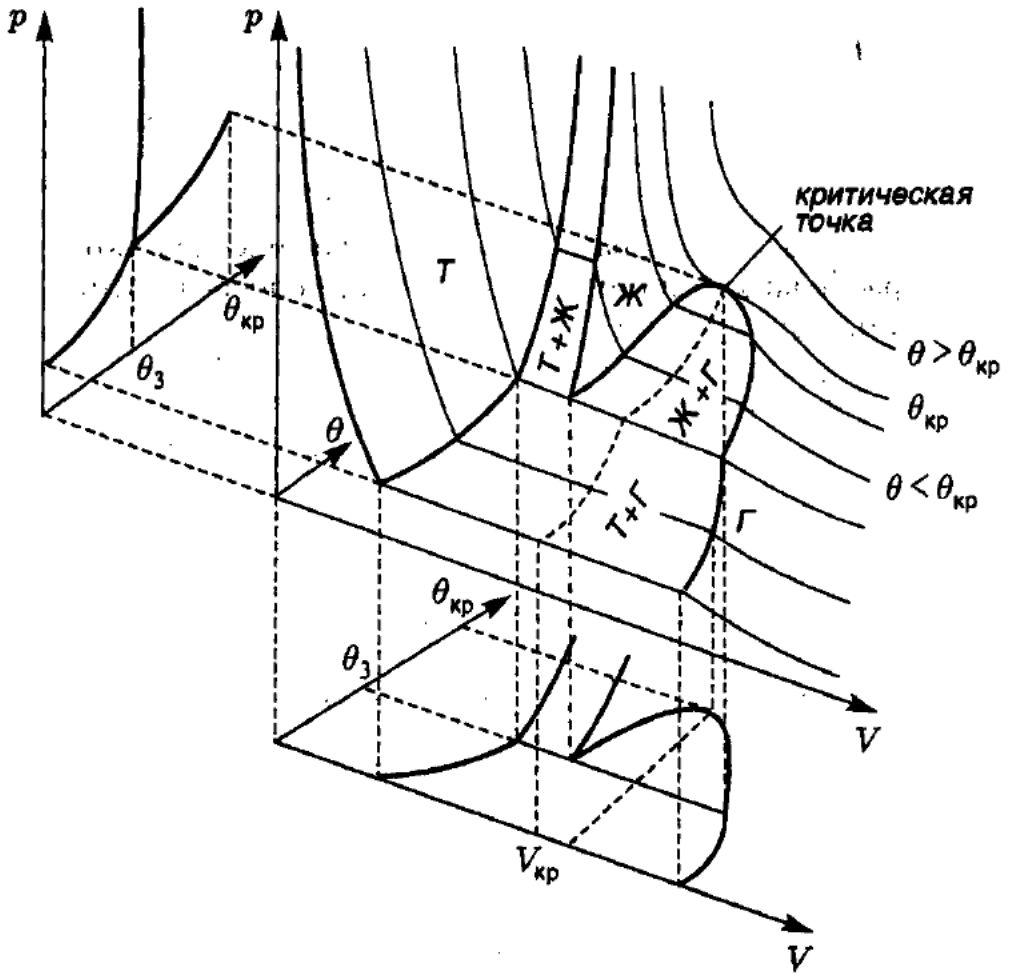



**Рис. 48.** Трехмерная диаграмма состояний однокомпонентной системы и ее проекции на $p-\theta$- и $\theta-V$-плоскости (буквами Т, Ж и Г обозначены соответственно области твердой, жидкой и газообразной фаз)

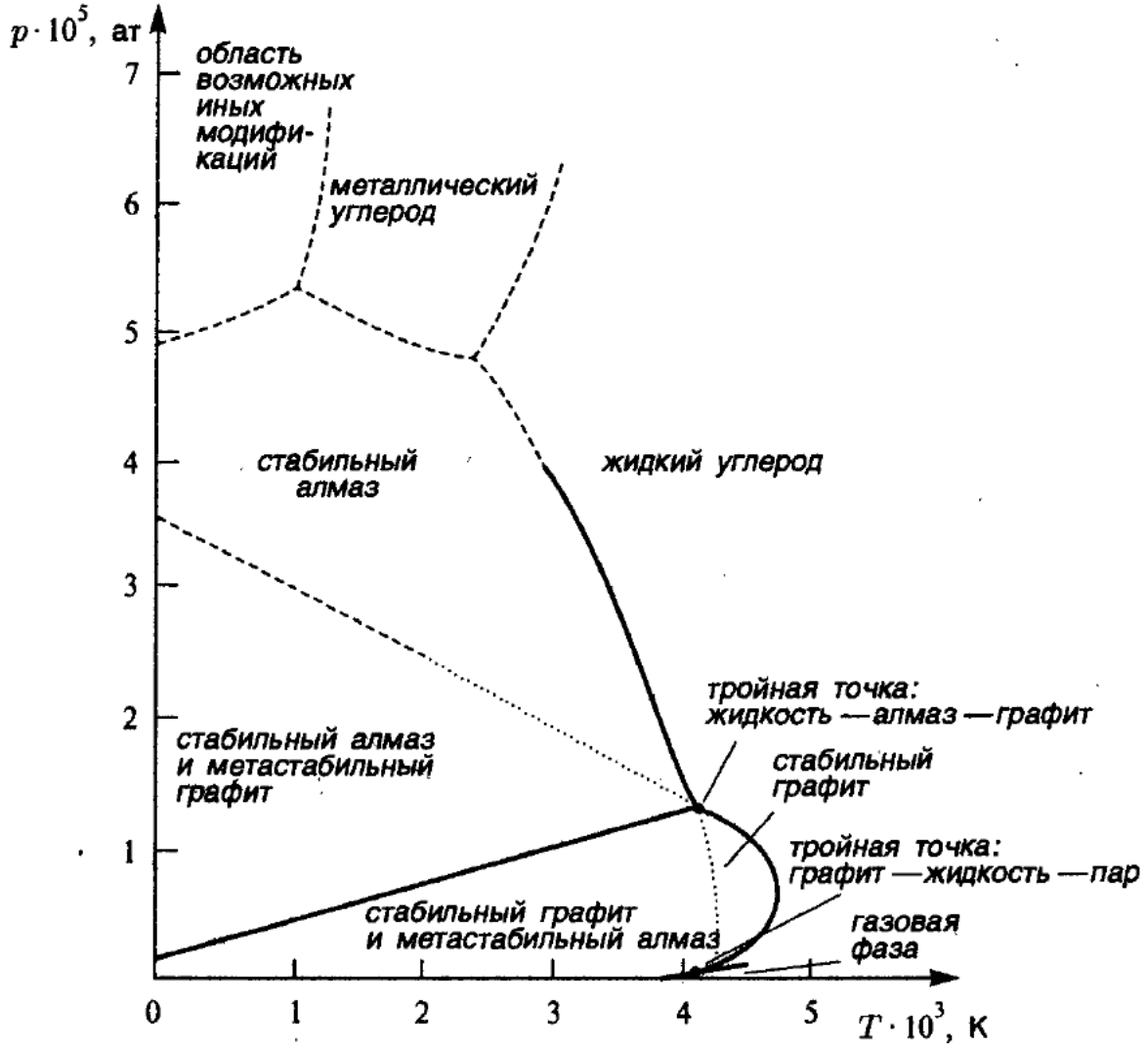



**Рис. 49.** Фазовая диаграмма углерода. Сплошные линии соответствуют условиям $\mu_i(\theta, p) = \mu_j(\theta, p)$, прерывистые — предполагаемым границам между фазами. Пунктиром выделены области существования метастабильных состояний графита и алмаза в областях устойчивых модификаций алмаза и графита

$p = p(\theta)$. Каждая точка этого графика представляет, таким образом, совокупность равновесных двухфазных состояний, отличающихся относительными количествами 1-й и 2-й фаз, $0 \leqslant N_1/N \leqslant 1$. Тройной точке $(\theta_3, p_3)$ на объемной диаграмме состояний соответствует линия, точкам которой соответствуют различные относительные количества уже трех сосуществующих фаз.

Фазовые диаграммы реальных веществ, конечно, много сложнее, чем изображенная на рис. 47 модельная диаграмма: сказываются и используемые на практике заметно укрупненные масштабы величин $\theta$ и $p$, и значительное число модификаций фазовых состояний. Так, например, на рис. 49 представлен общий вид (к сожалению, не во всех деталях установленный в «трудных» областях) фазовой диаграммы углерода, представляющей особый интерес в основном для специалистов, пытающихся в лабораторных условиях вырастить из простого графита драгоценные кристаллы алмазов. В качестве второго, тоже весьма экзотического примера на рис. 50 сделана попытка изобразить диаграмму состояний обычной воды. В принятом на основном рисунке масштабе участок лед—пар слился с осью абсцисс, тройная точка оказалась на ней же. Поэтому область $t \leqslant 0°$ С вынесена отдельно в укрупненном масштабе. То же сделано и с областью вблизи $t = 100°$ С (область кипения воды в бытовых условиях). Чтобы привести диаграмму состояний льда на внутреннем рисунке, пришлось использовать для давления масштаб в тысячах атмосфер.

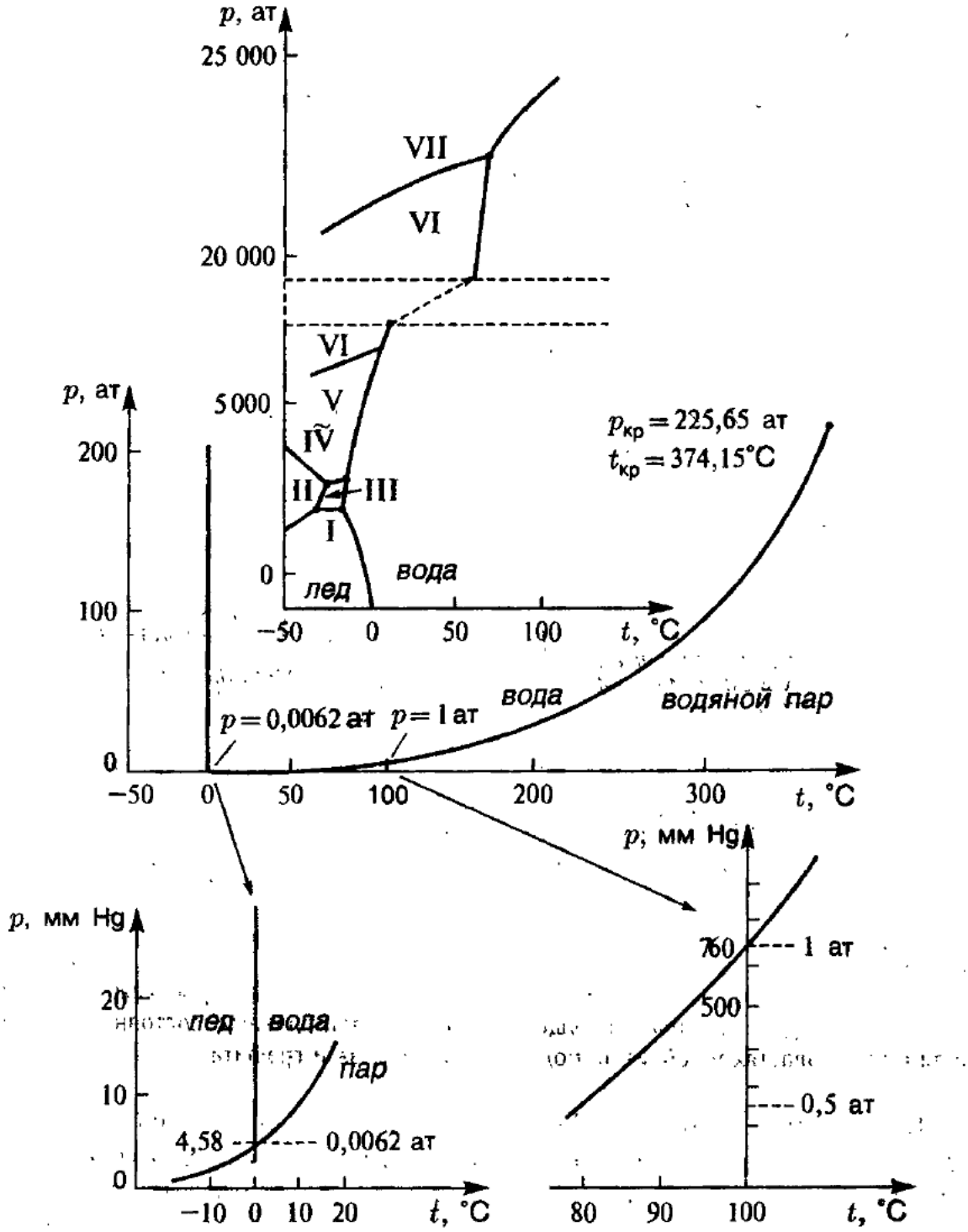



**Рис. 50.** Фазовая диаграмма воды и различных модификаций льда

Модификации I (обычный лед), II, III, V и VI (другие кристаллические структуры) являются устойчивыми, модификация IV существует в той же области, что и V, но она неустойчива и переходит в более плотную фазу V. Выше 20 000 ат существует еще лед VII, и, чтобы уместить область его существования на данной диаграмме, пришлось вырезать значительную часть ее участка в диапазоне от 5 000 до 20 000 ат. Не обсуждая более экзотических ситуаций при тысячах атмосфер, обратим внимание на отрицательный наклон кривой фазового равновесия лед—вода в области $t \sim 0°$ С. Эта известная аномалия, связанная с тем, что плотность льда меньше плотности воды, может быть численно оценена: заимствуя из таблиц величину скачка удельного объема $v_{вода} - v_{лед} = -0{,}091$ см$^3$/г, полагая $q = 80$ кал/г и учитывая, что 1 кал $= 41{,}3$ ат $\cdot$ см$^3$, получим согласно уравнению Клапейроиа—Клаузиуса в технических единицах $\Delta p/\Delta\theta \approx -134$ ат/град (т. е. чтобы понизить температуру таяния льда только на один градус Цельсия, его надо сжать до 134 ат).

### д) Правило Максвелла

Как уже упоминалось в п. а), ряд модельных уравнений состояния $p = p(\theta, v)$ имеет ван-дер-ваальсов вид изотерм (см. рис. 42), такой, что при $\theta < \theta_{кр}$ на $p - V$-плоскости возникает нефизическая область, в которой $(\partial p/\partial v)_\theta > 0$ и которая разделяет эти изотермы на два подсемейства. Изотермы же двухфазной системы, изображенные на рис. 48 как изотермические сечения поверхности термодинамических состояний, во-первых, непрерывны, а во-вторых, их участки, соответствующие двухфазным состояниям, образуют в диапазоне $v_ж \leqslant v \leqslant v_г$ семейство горизонтальных прямых, соответствующих уровню давления насыщенного пара над жидкостью $p_н = p(\theta)$. Несмотря на то, что феноменологическое уравнение для давления $p = p(\theta, v)$, являясь гладкой функцией $\theta$ и $v$, описывает изначально как бы однофазное состояние системы, мы, пытаясь сохранить это простое модельное уравнение состояния, качественно передающее некоторые особенности реальных газов, также и в области $\theta < \theta_{кр}$ и повысить его «рейтинг» до уровня уравнения, описывающего единой формулой как жидкое, так и газообразное состояния системы, должны, во-первых, исключить из него нефизическую область, в которой $(\partial p/\partial v)_\theta > 0$, и, во-вторых, дополнить это уравнение обоснованной с термодинамической точки зрения процедурой построения упомянутых выше горизонтальных участков изотерм, описывающих двухфазные (насыщенный пар над жидкостью) равновесные состояния системы.

Рассматривая одну из изотерм $\theta < \theta_{кр}$, изображенную на рис. 51, замечаем, что имеется целый диапазон $\Delta p$ давлений, которым соответствуют два значения удельного объема. Сопоставим меньшему из этих значений удельный объем жидкой фазы $v_ж(\theta, p)$, большему — удельный объем газообразной фазы $v_г(\theta, p)$ и определим те значения $p$ (из интервала $\Delta p$), которые при данном значении $\theta$ соответствуют давлению насыщенного пара $p_н = p(\theta)$, определяемому полученным в п. в) условием равновесия газ—жидкость:

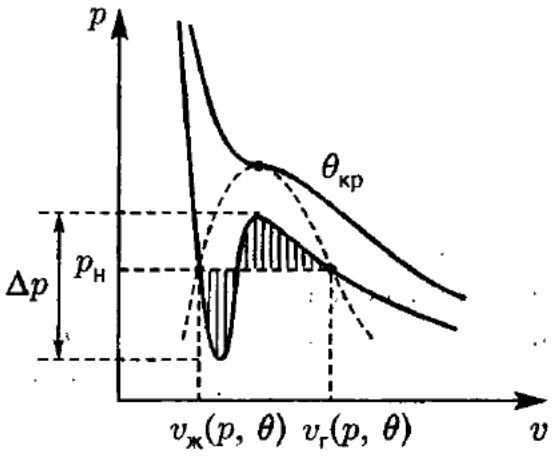



**Рис. 51.** К построению изотерм двухфазного состояния для уравнения типа Ван-дер-Ваальса

$$\mu_ж(\theta, p) = \mu_г(\theta, p).$$

В этом построении мы будем полагать, что ввиду заданности уравнения $p = p(\theta, v)$ (теплоемкость $c_{vN}$ тоже считается заданной) все термодинамические характеристики по программе § 4 нами рассчитаны для всех значений аргументов, включая и те, которые, описываясь уравнением $p = p(\theta, v)$, лежат в нефизической области. В частности, мы как бы располагаем вдоль рассматриваемой в интервале $v_ж < v < v_г$ «горбатой» изотермы всеми термодинамическими характеристиками, включая и химический потенциал $\mu(\theta, p)$. На левой термодинамически устойчивой полуветви этой изотермы, которую мы будем интерпретировать как изотерму «жидкой» фазы, $\mu(\theta, v_ж(\theta, p)) = \mu_ж(\theta, p)$, а на правой (изотерма «газообразной» фазы) соответственно $\mu(\theta, v_г(\theta, p)) = \mu_г(\theta, p)$, поэтому условие фазового равновесия запишется с помощью одной и той же функции, но разных аргументов как

$$\mu(\theta, v_ж(\theta, p)) = \mu(\theta, v_г(\theta, p)).$$

Таким образом, мы получили уравнение для того единственного из диапазона $\Delta p$ значения давления $p$, при котором реализуется равновесное состояние данных фаз

(с той же условностью мы будем интерпретировать его как давление насыщенного пара над жидкостью $p_н = p(\theta)$). Переписывая это уравнение в виде

$$f(\theta, v_ж) + pv_ж = f(\theta, v_г) + pv_г,$$

где $f(\theta, v)$ — удельная свободная энергия системы, описываемой уравнением $p = p(\theta, v)$, получим

$$p(v_г - v_ж) = -[f(\theta, v_г) - f(\theta, v_ж)].$$

Правую часть этого соотношения можно совершенно формально (т. е. забывая о ее термодинамическом смысле) записать в виде

$$-f(\theta, v)\Big|_{v=v_ж}^{v=v_г} = -\int_{v_ж}^{v_г} \frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v}\, dv = \int_{v_ж}^{v_г} p(\theta, v)\, dv,$$

где интеграл по $v$ берется чисто формально в соответствии с заданным уравнением состояния $p = p(\theta, v)$, хотя область $v_ж < v < v_г$ и содержит бессмысленные с физической точки зрения участки, где $(\partial p/\partial v)_\theta > 0$ (не исключено даже, что при некоторых значениях $v$ давление $p < 0$). Таким образом, мы приходим к формуле

$$p_н(v_г - v_ж) = \int_{v_ж}^{v_г} p(\theta, v)\, dv,$$

которая и выражает так называемое *правило Максвелла* (J. C. Maxwell, 1874): прямая $p = p_н(\theta)$, соответствующая давлению насыщенного пара при данной температуре $\theta < \theta_{кр}$ и описывающая на $p$—$v$-диаграмме двухфазные состояния газ—жидкость, должна быть проведена по отношению к выбранной изотерме так, чтобы ограничиваемые этой прямой и изотермой заштрихованные на рис. 51 области были бы равновеликими, так как только в этом случае площадь прямоугольника $p_н(v_г - v_ж)$ будет равняться площади фигуры, ограниченной сверху волнистой изотермой $p = p(\theta, v)$.

Заметим, что горизонтальному прямолинейному участку изотермы на $p$—$v$-диаграмме (область двухфазных состояний системы, в которой $(\partial p/\partial v)_\theta = 0$) соответствуют также прямолинейные и горизонтальные участки на диаграммах $\mu$—$v$ и $\mu$—$n$: так как $d\mu = -s\, d\theta + v\, dp$, то в области $v_ж < v < v_г$ (или в области $n_г < n < n_ж$, где $n = 1/v$)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{\theta'} = -v^2\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_\theta = -v^3\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = 0.$$

Если обратиться к диаграмме $\mu = \mu(\theta, n)$ (см. рис. 43), то интеграл по $dn$ вдоль изотермы $\theta < \theta_{кр}$ в интервале $n_г < n < n_ж$, включающем нефизический участок, в котором $(\partial \mu/\partial n)_\theta < 0$, можно записать как

$$\int_{n_г}^{n_ж} \mu(\theta, n)\, dn = \mu(\theta, n)n\Big|_{n_г}^{n_ж} - \int_{n_г}^{n_ж} nv\, dp.$$

Учитывая, что $nv = 1$, $p(\theta, v_ж) = p(\theta, v_г) = p_н(\theta)$ и что $\mu(\theta, n_ж) = \mu(\theta, n_г) = \mu(\theta, p_н(\theta))$, получаем, что для химического потенциала на плоскости $\mu$—$n$ также

выполняется правило Максвелла

$$\int_{n_г}^{n_ж} \mu(\theta, n)\, dn = \mu(\theta, p_н(\theta))(n_ж - n_г),$$

где значения $n_ж$ и $n_г$ (или, соответственно, $v_ж$ и $v_г$) определяются с помощью описанной ранее процедуры с уравнением состояния $p = p(\theta, v)$ на плоскости $p—v$. Заметим также, что на плоскости $\mu—v$ (так же как и на плоскости $p—n$) правило равенства площадей Максвелла не имеет места.

Сложившаяся выше ситуация, когда уравнение состояния при температуре ниже критической описывает отличающиеся по плотности различные фазовые состояния системы, является показательным примером, используемым чаще всего в учебной литературе. Этот пример как бы ставит гарантийную визу на долговое обязательство, подтверждающее «замкнутость» термодинамического аппарата даже в деле исследования такой сложной проблемы, как теория фазовых переходов.

Однако, если подходить к этой проблеме с микроскопической точки зрения, то приходится отметить, что подобная ситуация встречается достаточно редко, и то только для откровенно модельных систем, для которых удается осуществить необходимые теоретические расчеты. Например, любимое многими уравнение Ван-дер-Ваальса является точным уравнением состояния лишь для гипотетической одномерной классической системы упругих шариков со специальным видом дальнодействия, предложенным в 1963 г. в качестве удобной для проведения статистических расчетов модели Кацем и Уленбеком (M. Kac, G. E. Uhlenbeck). Вариационные оценки, проводимые в рамках микроскопической теории, также в ряде случаев приводят к уравнениям ван-дер-ваальсова типа, но эти решения уже не являются точными.

Трудно себе представить, что получающееся в результате теоретического исследования выражение для уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ реального газа (или достаточно реалистической его модели), например, пара воды, в котором основным динамическим механизмом является поочередное парное взаимодействие частиц друг с другом, достаточно хорошо аппроксимируемое потенциалом $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ (центральное взаимодействие частиц), совпадает по своей аналитической структуре с уравнением состояния для жидкой фазы, то есть для воды, каждая молекула которой взаимодействует одновременно с порядка десятью соседними молекулами, причем существенно нецентральным образом, когда основным механизмом взаимодействия оказываются процессы их сцепления в цепочки и группы различных конфигураций. Даже если отвлечься от экзотичности взаимодействия реальных молекул на малых расстояниях и ограничиться рассмотрением инертных газов, например, аргона, для которых взаимодействие атомов на любых расстояниях является центральным, то уравнение состояния для жидкости по своему физическому смыслу соответствует отнюдь не низкоплотностному, характерному для газовой фазы, а совершенно другому, обратному ему приближению.

Если же вспомнить, что помимо рассматриваемого случая существуют двухфазные состояния подсистем с различными типами симметрии, именно, твердое тело—газ, твердое тело—жидкость, твердое тело 1 — твердое тело 2, то вряд ли можно предположить существование каких-то всюду гладких общих зависимостей от термодинамических переменных таких задающих систему характеристик, каким является уравнение состояния. Трудно даже себе представить, как, в случае принципиального отсутствия критической точки, в подобной ситуации можно было бы воспользоваться процедурой максвелловского построения.

В случае же двух пространственно неупорядоченных фаз (газ—жидкость) скорее всего следует говорить о критической точке $\theta = \theta_{кр}$ как о точке ветвления, ниже

которой в ряде физически интересных случаев могут возникнуть не сводящиеся в аналитическом плане друг к другу решения, «мостиком» между которыми, как и во всех других случаях, должно служить условие фазового равновесия $\mu_1 = \mu_2$.

### е) Метастабильные состояния фаз

Если еще раз обратиться к рис. 49, то легко заметить, что на нем помимо собственно фазовой диаграммы углерода, отвечающей условиям равновесия фаз $\mu_i(\theta, p) = \mu_j(\theta, p)$, обозначены области, в которых одна фаза продолжает существовать в области устойчивости другой фазы, в которой $\mu_{i\,\text{метастаб}}(\theta, p) > \mu_{j\,\text{стаб}}(\theta, p)$. Эти реально существующие метастабильные состояния достаточно устойчивы, особенно в случае углерода: знаменитые исторические бриллианты, хранящиеся в лондонском Тауэре и в алмазном фонде Кремля, за многовековую историю своего существования не почернели и какой-либо пленкой графита не покрылись. Подобная ситуация характерна не только для углерода и не только для двух кристаллических модификаций. Обывателя не удивляет, что помимо кристаллов горного хрусталя рядом существует охлажденный расплав кварца — аморфное стекло, что помимо кристаллов сахарного песка существует и аморфный леденец и т. д. Метастабильные состояния переохлажденного насыщенного пара и как перегретой, так и переохлажденной жидкости для обычной воды существуют в природе (в атмосфере, в гейзерах и т. д.) и без особых технических сложностей реализуются в разных демонстрационных вариантах. Все это — макроскопические эффекты, и поэтому совершенно естественно найти им объяснение в рамках макроскопической же теории (рис. 52).

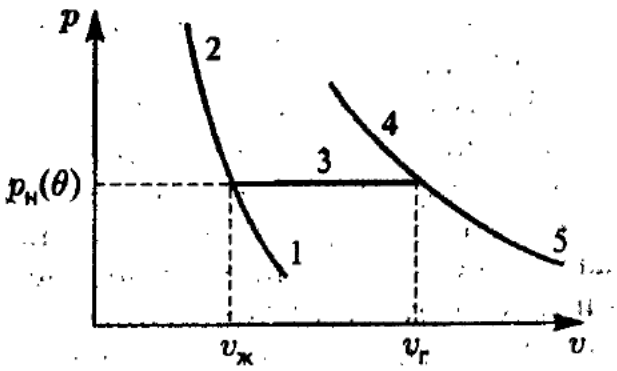



**Рис. 52.** Изотерма системы с участками, соответствующими метастабильным состояниям жидкости и газа: 1 — состояния перегретой жидкости; 2 — изотерма жидкости; 3 — изотерма двухфазного состояния газ—жидкость; 4 — состояния переохлажденного (перенасыщенного) пара; 5 — изотерма газа

В качестве наводящего соображения может служить то обстоятельство, что условием экспериментального осуществления этих состояний является отсутствие в системе новой фазы, примесей, загрязнений и т. д., т. е. отсутствие центров конденсации в паре, центров парообразования в жидкости и центров кристаллизации в ней. Из сахарной патоки не выпадут при ее охлаждении кристаллы сахара, если в нее не добавить сахарную пудру, органные трубы могут пережить зимнюю стужу, не рассыпавшись в порошок, если на их поверхности не будет следов серого олова (оловянной чумы), воду можно нагреть выше 100°С, и она, испаряясь только с поверхности, не будет «кипеть», если ее предварительно очистить от мельчайших пузырьков растворенного в ней воздуха и т. д. Во всех этих случаях новая фаза возникает первоначально в малых количествах (капельки, пузырьки или кристаллики), поэтому поверхностные эффекты, от которых мы до сих пор отвлекались, становятся соизмеримыми с объемными, изменяя термодинамические параметры этих центров образования новой фазы (в частности, давление в пузырьке с большой кривизной может заметно отличаться от давления вне его). Не желая утяжелять изложение привлечением данных о типах кристаллических структур, о значениях натяжений вдоль различных кристаллографических граней и т. д., ограничимся рассмотрением простейшего случая сосуществования двух пространственно неупорядоченных фазовых состояний — жидкости и пара.

Итак, рассмотрим простейшую схему: жидкость и в ней небольшой пузырек насыщенного пара (рис. 53). Поверхность раздела — это не просто геометриче-

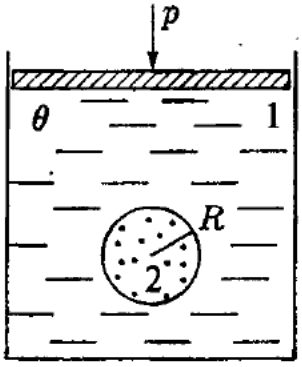



**Рис. 53.** К рассмотрению равновесия жидкости с маленьким пузырьком насыщенного пара

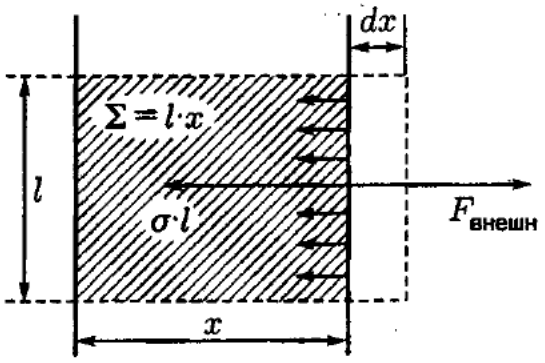



**Рис. 54.** К выводу выражения для работы поверхностной пленки, являющейся границей раздела двух фаз

ская граница, вдоль нее действует натяжение. Для его учета в изотропном случае достаточно двух параметров: $a = \Sigma$ — площадь поверхности пленки; $A = -\sigma$ — коэффициент поверхностного натяжения.

Выбор знака $A = -\sigma$ соответствует тому обстоятельству, что пленка стягивается, и работа внешней силы, связанная с увеличением поверхности $\Sigma$ на величину $d\Sigma$, равна (рис. 54)

$$\delta W_{\text{внешн}} = F_{\text{внешн}}\, dx = \sigma l\, dx = \sigma\, d\Sigma = -A\, da = -\delta W.$$

Считая величину коэффициента поверхностного натяжения $\sigma = \sigma(\theta, p)$ заданной, для добавки к потенциалу Гиббса, связанной с учетом поверхностного эффекта, получим

$$\Delta G(\theta, p) = \left(-\int A\, da\right)_{\theta p} = \left(\int \sigma\, d\Sigma\right)_{\theta p} = \sigma\Sigma.$$

Таким образом, для всей находящейся под поршнем системы потенциал Гиббса можно представить в виде (мы сразу исключили величину $N_1 = N - N_2$)

$$G = (N - N_2)(f_1(\theta, v_1) + pv_1) + N_2(f_2(\theta, v_2) + pv_2) + \sigma\Sigma.$$

При фиксированных параметрах $\theta$, $p$, $N$ эта величина должна достигать при переходе в равновесное состояние своего минимального значения. Определение экстремальной формы поверхности в данном случае труда не составляет: $\sigma$ изотропно и поверхность $\Sigma$ образует сферу. Параметрами, по которым можно варьировать потенциал $G$ (при фиксированных $\theta$, $p$, $N$), будут $v_1$, $v_2$, $N_2$ и $\Sigma$, но они связаны одним соотношением:

$$N_2 v_2 = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

где $R$ определяется через $\Sigma$ как $4\pi R^2 = \Sigma$. Поэтому выберем в качестве независимых параметров величины $v_1$, $v_2$ и $R$, выразив через них величины $N_2$ и $\Sigma$. Тогда, опустив для простоты написание $\theta$ в качестве аргумента, потенциал Гиббса можно представить в виде

$$G = \left(N - \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{v_2}\right)(f_1(v_1) + pv_1) + \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{v_2}(f_2(v_2) + pv_2) + 4\pi\sigma R^2,$$

удобном для дифференцирования по $v_1$, $v_2$ и $R$. Условия экстремума по этим переменным дают

$$\frac{\partial G}{\partial v_1} = \left(N - \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{v_2}\right)\left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p\right) = 0, \quad \text{т. е.} \quad -\frac{\partial f_1(\theta, v_1)}{\partial v_1} \equiv p_1 = p$$

— давление $p_1$, существующее в фазе 1, равно внешнему давлению;

$$\frac{\partial G}{\partial v_2} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{v_2^2}\left(f_1(v_1) + pv_1 - f_2(v_2) + v_2\frac{\partial f_2}{\partial v_2}\right) = 0,$$

учитывая, что

$$f_1(\theta, v_1) + pv_1 = \mu_1(\theta, p),$$
$$-f_2(\theta, v_2) + v_2\frac{\partial f_2(\theta, v_2)}{\partial v_2} = -f_2(\theta, v_2) - p_2 v_2 = -\mu_2(\theta, p_2),$$

где $p_2$ — давление в области, занимаемой фазой 2, получим условие равновесия, отличающееся от полученного в п. в) тем, что химические потенциалы каждой из фаз зависят не от общего одинакового всюду давления, а от давления внутри своей фазы:

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p_2).$$

Наконец,

$$\frac{\partial G}{\partial R} = \frac{4\pi R^2}{v_2}\left(-f_1 - pv_1 + f_2 + pv_2 + \frac{2\sigma}{R}v_2\right) = 0$$

или

$$\mu_1(\theta, p) = f_2(\theta, v_2) + \left(p + \frac{2\sigma}{R}\right)v_2,$$

и чтобы совместить этот результат с полученным только что, мы должны положить давление внутри сферического пузырька газа равным

$$p_2 = p + \frac{2\sigma}{R},$$

а это известная из курса общей физики формула Лапласа (P. Laplace, 1807) для давления под сферической пленкой. Таким образом, в окончательном виде условие равновесия жидкость—пузырек газа можно записать в виде

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2\left(\theta, p + \frac{2\sigma}{R}\right).$$

Ввиду того что готовых аналитических выражений для $\mu(\theta, p)$, как правило, в нашем распоряжении не бывает, исследуем полученное условие равновесия качественно в частном случае слабо перегретой жидкости. Положим

$$\begin{cases} p \gg 2\sigma/R, & \text{т. е. исключим случаи } R \cong 0 \text{ и будем считать лапласовское давление малой добавкой к } p; \\ p < p_н, & \text{где } p_н \text{ определяется уравнением равновесия с плоской границей раздела, } \mu_1(\theta, p_н) = \mu_2(\theta, p_н); \\ (p_н - p)/p_н \ll 1 & \text{— степень перегрева мала.} \end{cases}$$

Прежде чем продолжить исследование полученного условия равновесия, поясним термин «перегретая» жидкость. Рассматривая состояние системы, изображаемое точкой $A$ на $p$—$v$-диаграмме, лежащей на изотерме $\theta$ ниже уровня $p_н = p_н(\theta)$, мы можем найти ту изотерму $\theta - \Delta\theta$, для которой данное значение $p$ соответствует

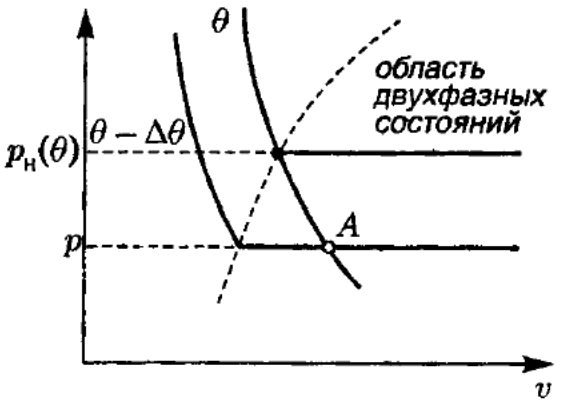



**Рис. 55.** Перегретое состояние жидкости (точка $A$) на $p$—$v$-диаграмме

давлению насыщенного пара (рис. 55). В соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{\Delta p_н}{\Delta\theta} = \frac{q_{ж\to г}}{\theta(v_г - v_ж)}$$

и степень перегрева $\Delta\theta$ оказывается линейно связанной с используемой нами величиной $p_н - p$:

$$\Delta\theta = \frac{\theta(v_г - v_ж)}{q_{ж\to г}}(p_н - p).$$

Разложим теперь обе части полученного условия равновесия в ряд по $(p - p_н)/p_н$ и учтем, что $\partial\mu(\theta, p)/\partial p = v$,

$$\mu_1(p) = \mu_1(p_н) + v_1(p - p_н) + \dots,$$
$$\mu_2\left(p + \frac{2\sigma}{R}\right) = \mu_2(p_н) + v_2(p - p_н) + v_2\frac{2\sigma}{R} + \dots.$$

Приравнивая правые части, получаем для равновесного значения радиуса пузырька $R_0$ приближенное выражение

$$R_0 = \frac{2\sigma v_2}{(v_1 - v_2)(p - p_н)} = \frac{2\sigma v_г}{(v_г - v_ж)(p_н - p)} = \frac{2\sigma v_г\theta}{q_{ж\to г}\Delta\theta},$$

графически представленное на рис. 56. Покажем теперь, что $R_0$ есть критический радиус пузырька, соответствующий неустойчивому состоянию равновесия. Действительно,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial R^2} = \frac{\partial}{\partial R}\frac{4\pi R^2}{v_2}\left[-f_1 - pv_1 + f_2 + pv_2 + \frac{2\sigma}{R}v_2\right] =$$
$$= \frac{8\pi R}{v_2}\left[-f_1 - pv_1 + f_2 + pv_2 + \frac{2\sigma}{R}v_2\right] + \frac{4\pi R^2}{v_2}\left(-\frac{2\sigma}{R^2}v_2\right).$$

Так как в точке экстремума выражение, стоящее в квадратных скобках, равно нулю, то мы получим

$$\left.\frac{\partial^2 G}{\partial R^2}\right|_{R=R_0} = -8\pi\sigma < 0,$$

т. е. потенциал Гиббса имеет как функция $R$ максимум в точке $R = R_0$, т. е. это состояние неустойчиво (рис. 57). Таким образом, мы получили, что в случае флуктуационного появления в системе пузырьков (или наличия таковых в виде готовых пузырьков воздуха) с радиусом, меньшим критического, $R < R_0$, потенциал Гиббса возрастает (система отдаляется от равновесного состояния). Поэтому эти пузыри вновь исчезают (или, если они воздушные, не растут). Но для флуктуаций есть предельный барьер $R = R_0$, который понижается, как это показано на рис. 56, с ростом перегрева. Возникший пузырек с $R > R_0$ уже будет расти дальше (пока не всплывет), если же таких пузырьков много, то жидкость просто закипит.

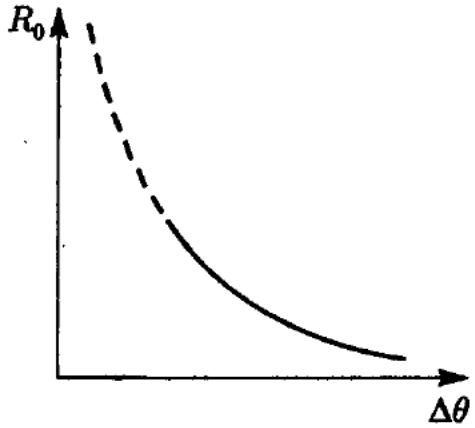



**Рис. 56.** Зависимость критического радиуса пузырька газовой фазы от степени перегрева жидкости

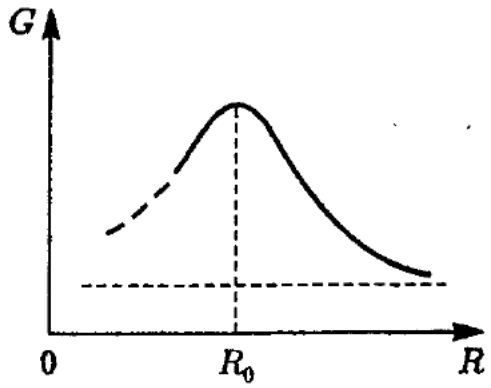



**Рис. 57.** Зависимость потенциала Гиббса от радиуса капель новой фазы

Рассмотрение переохлажденного пара совершенно аналогично только что проведенному. Полагая 1 — г, 2 — ж, получим условие равновесия в виде

$$\mu_{ж}\left(\theta, p+\frac{2\sigma}{R}\right)=\mu_{г}(\theta, p),$$

а также критический размер капельки жидкости (или посторонней пылинки — центра конденсации)

$$R_0=\frac{2\sigma v_{ж}}{(v_{г}-v_{ж})(p-p_{н})}=\frac{2\sigma v_{ж}\theta}{q_{ж\to г}\Delta\theta}.$$

При исследовании аналогичной проблемы для случая, когда одной из подсистем является твердое тело, не возникает причин для получения иного в качественном отношении результата. В техническом отношении все будет много сложнее, так как при оценке критического размера кристаллического зародыша необходимо будет учитывать его геометрические особенности, откровенную анизотропию его свойств, выделять грани преимущественного роста кристалла и т. д.

Наличие критического размера зародыша новой фазы, качественную оценку которого для частного случая жидкость—пар мы продемонстрировали выше, содержит в себе принципиальный результат, так как обеспечивает существование метастабильных состояний, для которых этот радиус определяет порог их квазиравновесного существования. Этот порог для разных сочетаний фаз, конечно, различен. Отметим только, что «зеркальные» отношения (как в случае жидкость—пар) существуют далеко не всегда, например, в сочетании твердое тело—жидкость при достижении температуры плавления кристаллическая структура начинает разрушаться в силу своих динамических особенностей (т. е. упомянутый порог равен нулю, твердое тело не удается перегреть), в то время как при понижении температуры ниже температуры отвердевания жидкость может сохранить свое уже метастабильное жидкое состояние, если в ней не окажется кристаллических зародышей достаточного (т. е. сверхкритического) размера.

### ж) Фазовые переходы 2-го рода

Рассмотрим теперь случай, когда в точках фазового перехода первые производные химического потенциала по температуре и давлению не терпят разрыва, и кривая фазового равновесия $p=p(\theta)$ определена не одним, как в случае фазовых

переходов 1-го рода, а тремя условиями:

$$\Delta\mu(\theta,p)=\mu_2(\theta,p)-\mu_1(\theta,p)=0,$$
$$\frac{\partial}{\partial\theta}\Delta\mu=-\Delta s(\theta,p)=-(s_2(\theta,p)-s_1(\theta,p))=0,$$
$$\frac{\partial}{\partial p}\Delta\mu=\Delta v(\theta,p)=v_2(\theta,p)-v_1(\theta,p)=0,$$

т. е. это переходы с равной нулю скрытой теплотой и без скачка плотности:

$$q=\theta(s_2-s_1)=\theta\Delta s=0,\quad v_2-v_1=\Delta v=0.$$

Такие переходы называются фазовыми переходами 2-го рода.

Чтобы получить дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия $p=p(\theta)$ в этом случае (уравнение Клапейрона—Клаузиуса в правой части имеет неопределенность $\Delta s/\Delta v=0/0$), рассмотрим на этой кривой две близкие точки $(p,\theta)$ и $(p+dp,\theta+d\theta)$. Так как при движении вдоль $p=p(\theta)$ условия $\Delta s=0$, $\Delta v=0$ сохраняются, то

$$d\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta}\right)=\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2}\,d\theta+\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\,\partial p}\,dp=0,$$
$$d\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p}\right)=\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\,\partial p}\,d\theta+\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial p^2}\,dp=0.$$

Заметим, что

$$\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2}=-\frac{\partial\Delta s}{\partial\theta}=-\left(\frac{\partial s_2(\theta,p)}{\partial\theta}-\frac{\partial s_1(\theta,p)}{\partial\theta}\right)=-\left(\frac{(c_p)_2}{\theta}-\frac{(c_p)_1}{\theta}\right)=-\frac{\Delta c_p}{\theta},$$
$$\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\,\partial p}=\frac{\partial\Delta v}{\partial\theta}=\frac{\partial v_2(\theta,p)}{\partial\theta}-\frac{\partial v_1(\theta,p)}{\partial\theta}=\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p,$$
$$\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial p^2}=\frac{\partial\Delta v}{\partial p}=\frac{\partial v_2(\theta,p)}{\partial p}-\frac{\partial v_1(\theta,p)}{\partial p}=\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta,$$

т. е. коэффициенты выписанных выше уравнений для $d\theta$ и $dp$ выражаются через измеряемые экспериментально скачки теплоемкости $\Delta c_p$, коэффициента теплового расширения $(\partial v/\partial\theta)_p$ и коэффициента упругости $(\partial v/\partial p)_\theta$. Но получившаяся система линейных уравнений

$$\begin{cases}-\dfrac{\Delta c_p}{\theta}\,d\theta+\Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p dp=0,\\ \Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p d\theta+\Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp=0\end{cases}$$

однородна, поэтому нетривиальное ее решение существует только в случае, когда детерминант из коэффициентов при $d\theta$ и $dp$ равен нулю, и мы получаем одно дифференциальное уравнение для кривой фазового равновесия в сочетании с дополнительным условием, связывающим между собой величины скачков упомянутых

выше коэффициентов:

$$\begin{cases} \dfrac{dp}{d\theta} = \dfrac{\Delta c_p}{\theta \Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p}, \\ \Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \Delta c_p + \theta\left[\Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p\right]^2 = 0. \end{cases}$$

Эти соотношения называются *уравнениями Эренфеста* (P. Ehrenfest, 1933).

Практически фазовых переходов с $q = 0$ не так много, как фазовых переходов 1-го рода, но их все же достаточное количество. Фазовый же переход эренфестовского типа (т. е. по-настоящему 2-го рода с конечными скачками $\Delta c_p$ и т. д.) известен только один — это переход проводника из сверхпроводящего состояния в нормальное, происходящий в отсутствие магнитного поля (см. задачу 60).

### з) Фазовые переходы $\lambda$-типа

Фазовые переходы с равной нулю скрытой теплотой $q = 0$, кроме упомянутого выше перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное, относятся уже к другому типу, для которого характерно наличие в точке перехода $\theta = \theta_\lambda$ сингулярности в калорическом уравнении состояния (график температурной зависимости теплоемкости имеет характерный выброс, напоминающий греческую букву $\lambda$, отсюда и название перехода). Приведем самые характерные примеры таких переходов: переход

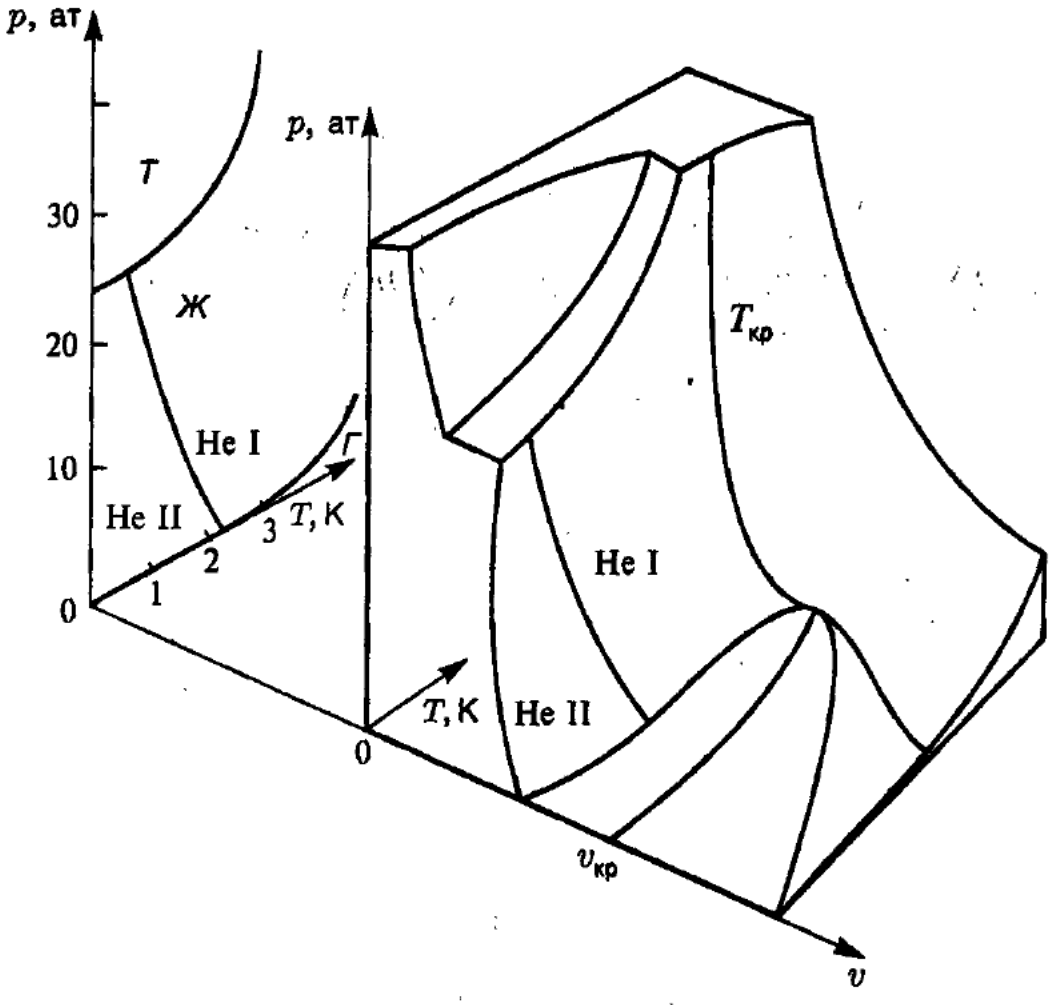



**Рис. 58.** Общий вид поверхности термодинамических состояний $He^4$.
$T_\lambda = 2{,}177$ К; $v_\lambda = 46{,}2$ Å$^3$/атом; $T_{кр} = 5{,}2$ К; $p_{кр} = 2{,}25$ ат.
Область существования сверхтекучего He-II отделена линией $\lambda$-переходов

гелия из сверхтекучего состояния в нормальное He-II→He-I ($T_\lambda \approx 2{,}177$ K), переход в точке Кюри для ферромагнетиков ($T_\lambda$ в пределах от градусов до 1 044 K для Fe) и антиферромагнетиков (от единиц до сотен градусов), переходы из упорядоченного состояния в неупорядоченное в сплавах типа замещения CuAu, ZnCu (от единиц до сотен градусов) и т. д.

Так как при термодинамическом исследовании калорическое уравнение состояния должно быть задано, приведем экспериментальные данные, касающиеся одного из самых характерных $\lambda$-переходов — перехода He-II→He-I (фазовая диаграмма гелия представлена на рис. 58), для которого эта особенность теплоемкости была особенно тщательно промерена Бёкингемом (M. J. Buckingham, 1958) — вплоть до $|T - T_\lambda| \sim 10^{-6}$ K. Оказалось, что в логарифмической шкале график теплоемкости $c_p$ гелия как функция отклонения от $\lambda$-точки $|T - T_\lambda|$ в области $|T - T_\lambda| < 10^{-2}$ K представляется двумя (для случая $T < T_\lambda$ и $T > T_\lambda$) сдвинутыми относительно друг друга параллельными прямыми (рис. 59), т. е. имеет вид

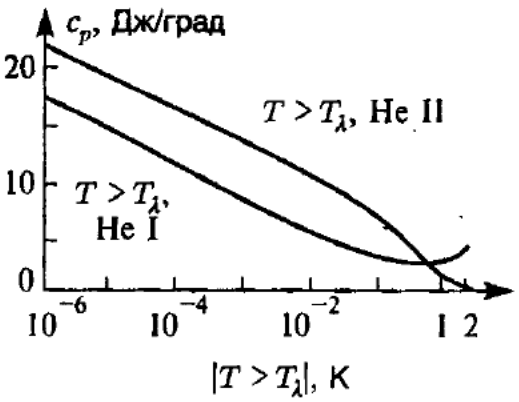



**Рис. 59.** Удельная теплоемкость жидкого гелия как функция отклонения температуры от $\lambda$-точки

$$c_p = 4{,}55 - 3{,}00 \log_{10}|T - T_\lambda| - 5{,}20 \cdot \theta(T - T_\lambda),$$

где ступенчатая функция

$$\theta(T - T_\lambda) = \begin{cases} 1 & \text{в случае } T > T_\lambda, \\ 0 & \text{в случае } T < T_\lambda, \end{cases}$$

т. е. помимо логарифмической особенности теплоемкость в точке $T = T_\lambda$ претерпевает конечный скачок, а от регулярного ее поведения в указанной узкой области $10^{-2}$ K осталась только константа (численные значения коэффициентов в этой формуле установлены экспериментально). В области $|T - T_\lambda| > 10^{-2}$ K по мере удаления от критической точки зависимость $c_p$ от температуры, как это видно из рис. 59, приобретает более сложный вид и вплоть до температуры 3,6 K описывается формулой (также с феноменологически подобранными коэффициентами), имеющей следующую структуру:

$$c_p = c_3(T) + A(23{,}5 - 16{,}4 \log_{10}|T - T_\lambda|)e^{-3{,}7a/T},$$

где

$$A = \begin{cases} 5{,}54 & \text{в случае } T < T_\lambda, \\ 1{,}0 & \text{в случае } T > T_\lambda, \end{cases} \qquad a = \begin{cases} 2 & \text{в случае } T < T_\lambda, \\ 1 & \text{в случае } T > T_\lambda, \end{cases}$$

а $c_3(T)$ представляет регулярную как бы «дебаевскую» часть теплоемкости, пропорциональную $T^3$. Эта зависимость, аналогичная зависимости теплоемкости равновесного излучения от температуры, связана с тем, что основным носителем теплового движения в жидком гелии при очень низких температурах является равновесный газ фононов — колебаний плотности акустического типа (см. том 2, гл. 2, § 4, п. б)).

Занимаясь в основном рассмотрением общих вопросов теории, мы, конечно, не так уж нуждаемся в этих численных коэффициентах. Для нас важно, что в теплоемкости $c_p$ можно выделить сингулярную часть (новый момент по сравнению с уже рассмотренными случаями фазовых переходов), которая вплоть до $|T - T_\lambda| \sim 10^{-6}$ оказывается откровенно логарифмической (рис. 60, *а*, *б*), часть, которая претерпевает

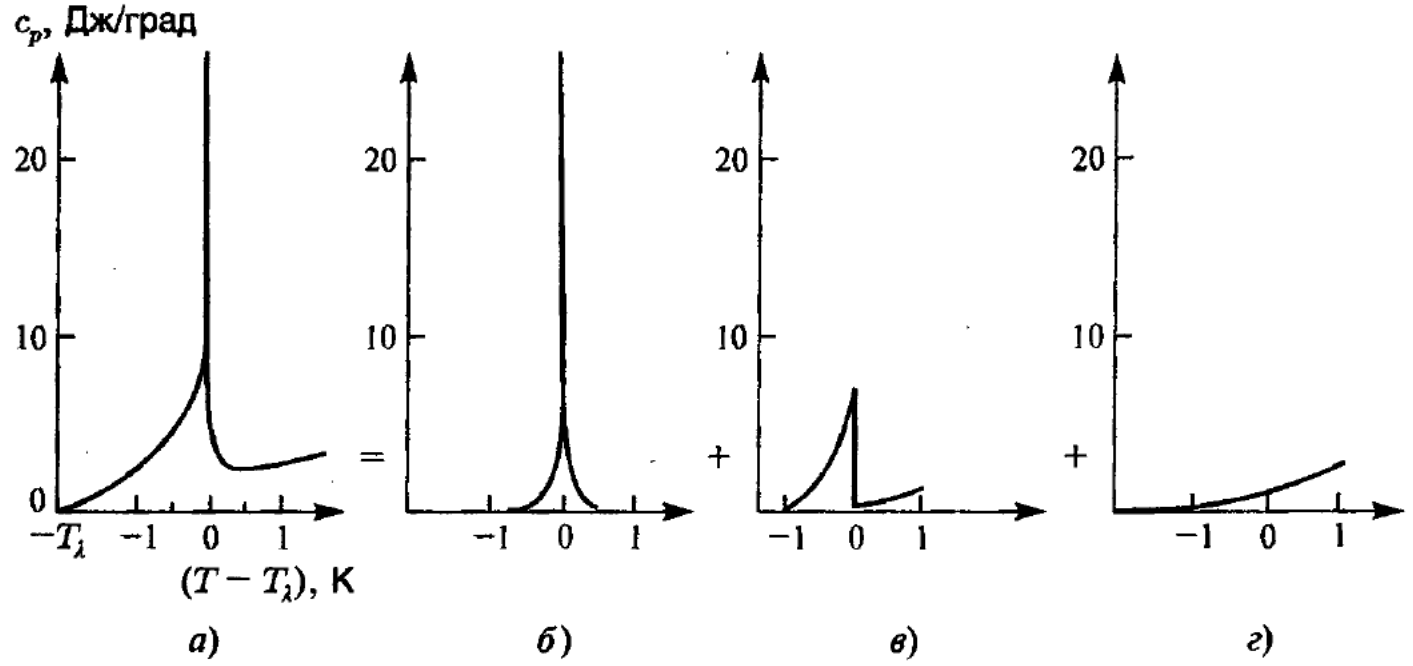



**Рис. 60.** λ-кривая теплоемкости жидкого гелия (*а*) и выделения из нее сингулярной части (*б*), конечного скачка (*в*) и регулярной части (*г*)

конечный скачок, как у эренфестовского перехода (рис. 60, *в*), и общую регулярную часть (рис. 60, *г*). В соответствии с этим в области температур, примыкающих к $\theta_\lambda$, калорическое уравнение можно представить в виде

$$c_p = -A \ln \left| \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} \right| + A_0 + A_1 \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \dots,$$

где коэффициенты $A = A(p)$ слева и справа от λ-точки имеют несовпадающие в общем случае значения. Кривые поведения теплоемкостей других систем, претерпевающих λ-переходы, о которых мы упоминали в начале этого пункта, поразительно похожи (с точностью до масштабов и коэффициентов) на λ-кривую гелия, что уже давно наводит на мысль о существовании некоторого общего подобия всех λ-переходов (более подробно мы остановимся на этом вопросе в п. к) настоящего параграфа).

Восстановим теперь по калорическому уравнению, написанному выше, особенности поведения химического потенциала вблизи точки $\theta = \theta_\lambda$, обращая внимание на самые сильные члены в пределе $(\theta - \theta_\lambda)/\theta_\lambda \ll 1$. Так как

$$c_p = \theta \left( \frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p = (\theta_\lambda + \Delta\theta) \left( \frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p,$$

то

$$\left( \frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p = \frac{1}{\theta_\lambda} c_p - \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda^2} c_p + \dots = -\frac{A}{\theta_\lambda} \ln \left| \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} \right| + \frac{A_0}{\theta_\lambda} + \frac{A\Delta\theta}{\theta_\lambda^2} \ln \left| \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} \right| - \frac{A_0 \Delta\theta}{\theta_\lambda^2} + \dots.$$

Пусть для определенности $\Delta\theta > 0$. Тогда

$$s - s(\theta_\lambda) = \int_0^{\Delta\theta} \left( -\frac{A}{\theta_\lambda} \ln \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} + \frac{A_0}{\theta_\lambda} + \frac{A\Delta\theta'}{\theta_\lambda^2} \ln \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} + \dots \right) d(\Delta\theta') =$$

$$= -\frac{A\Delta\theta}{\theta_\lambda} \ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \frac{A\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \frac{A_0\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \frac{A}{2\theta_\lambda^2} (\Delta\theta)^2 \ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \dots.$$

Так как $s = -(\partial\mu/\partial\theta)_p$, то, используя ту же интегральную операцию, получаем для химического потенциала

$$\mu = \int_0^{\Delta\theta} \left( A\frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} \ln\frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} - (A + A_0)\frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} + \ldots - s(\theta_\lambda) \right) d(\Delta\theta') + \mu(\theta_\lambda) =$$

$$= \frac{A}{2}\frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_\lambda}\left(\ln\frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} - \frac{1}{2}\right) - \frac{A + A_0}{2}\frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_\lambda} - \frac{A}{6\theta_\lambda^2}(\Delta\theta)^3 \ln\frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \ldots - s(\theta_\lambda)\Delta\theta + \mu(\theta_\lambda).$$

Опуская более слабые члены, выделим в химическом потенциале ту характерную часть, которая обеспечивает появление логарифмической сингулярности в теплоемкости. Она имеет вид

$$\mu_\lambda = \frac{A}{2}\frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_\lambda} \ln\frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda}.$$

Сравним этот результат с поведением химического потенциала в окрестности фазовых переходов 1-го и 2-го родов $\theta = \theta_1$ и $\theta = \theta_2$. Для фазового перехода 1-го рода характерен конечный скачок энтропии, т. е. $s = A_1 + \ldots$, и химический потенциал ведет себя при $|\Delta\theta| = |\theta - \theta_1| \ll \theta_1$ как

$$\mu_1 = -A_1\Delta\theta + \ldots,$$

т. е. имеет в точке $\Delta\theta = 0$ излом (рис. 61, *а*). Для фазового перехода второго рода характерен конечный скачок теплоемкости, т. е. $c_p = A_0 + \ldots$, откуда $s = A_0\Delta\theta/\theta_2 + \ldots$, и главный член в химическом потенциале при $\Delta\theta \ll \theta_2$ имеет вид (рис. 61, *в*)

$$\mu_2 = -\frac{A_0}{2}\frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_2} + \ldots.$$

Обозначив $\tau = |\Delta\theta|/\theta_0 = |\theta - \theta_0|/\theta_0$, где температура фазового перехода $\theta_0$ — это $\theta_1$, $\theta_2$ или $\theta_\lambda$, мы получаем возможность расклассифицировать рассмотренные нами фазовые переходы по характеру поведения химического потенциала вблизи точки перехода (см. рис. 61). Так как при $\tau \to 0$ мы имеем

$$\tau \gg |\tau^2 \ln\tau| \gg \tau^2,$$

то переход $\lambda$-типа занимает как бы промежуточное положение между фазовыми переходами 1-го и 2-го родов. Эта же ситуация сохраняется и в случае, когда особенность в температурном поведении теплоемкости не логарифмическая, а степенная:

$$c = A|\tau|^{-\alpha},$$

где в соответствии с требованием существования энтропии, т. е. сходимости интеграла (для конкретности мы опять полагаем $\Delta\theta > 0$)

$$s - s(\theta_0) = \int_0^{\Delta\theta} \left( \frac{A}{\theta_0}\left(\frac{\Delta\theta'}{\theta_0}\right)^{-\alpha} + \ldots \right) d(\Delta\theta') = \frac{A(\Delta\theta)^{1-\alpha}}{(1-\alpha)\theta_0^{1-\alpha}} + \ldots,$$

величина $\alpha < 1$ (например, $\alpha \approx 0{,}1$). Основная особенность химического потенциала оказывается тоже дробно-степенной:

$$\mu_\alpha = -\frac{A}{(1-\alpha)(2-\alpha)}\frac{(\Delta\theta)^{2-\alpha}}{\theta_0^{1-\alpha}} + \ldots = -\frac{A\theta_0}{(1-\alpha)(2-\alpha)}\tau^{2-\alpha} + \ldots,$$

и фазовый переход оказывается $(2-\alpha)$-го рода, т. е. (при наличии особенности, когда $0 < \alpha < 1$) тоже промежуточного типа по отношению к фазовым переходам 1-го и 2-го родов.

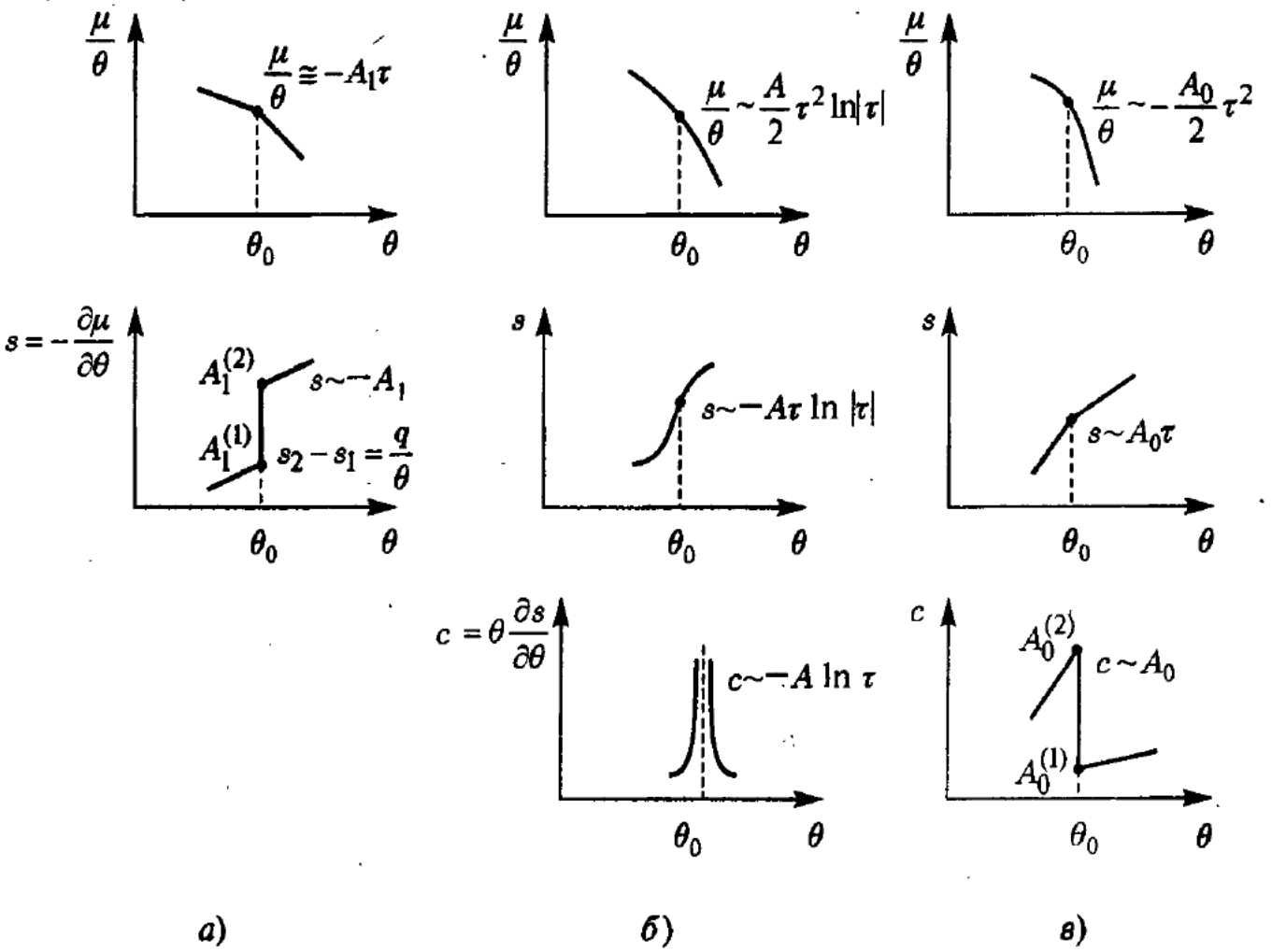



**Рис. 61.** Сравнительная таблица особенностей $\mu/\theta$, $s$ и $c$ в случаях фазовых переходов 1-го рода (*а*), $\lambda$-типа (*б*) и 2-го рода (*в*); $\tau = (\theta - \theta_0)/\theta_0 \ll 1$, где $\theta_0$ — температура фазового перехода соответственно $\theta_1$, $\theta_2$ или $\theta_\lambda$

## и) Полуфеноменологическая теория фазовых переходов 2-го рода

В этом пункте мы рассмотрим интересный подход к теории фазовых переходов, предложенный Л. Д. Ландау (1937). Естественнее всего к этой теории подойти, ориентируясь на системы типа ферромагнетика или бинарного сплава (CuAu, CuZn и т. п.), для которых в соответствии с феноменологическими теориями Вейсса (P. Weiss, 1907) или Брегга—Вильямса (W. Bragg, E. Williams, 1934) при температурах ниже критической $\theta_0$ присуще упорядочение. В ферромагнитных системах — это упорядочение по направлению магнитных моментов уэлов решетки, проявляющееся в существовании при $\theta < \theta_0$ спонтанного намагничения $M$, в сплаве — это сохраняющееся при $\theta < \theta_0$ в среднем правильное чередование разных атомов в заполнении узлов кристаллической решетки. Уравнения, описывающие спонтанное намагничение в теории Вейсса или фактор упорядочения в теории Брегга—Вильямса, в математическом отношении полностью эквивалентны и приводят к фазовому переходу второго рода, происходящему вследствие исчезновения при критической температуре $\theta_0$ этого упорядочения (рис. 62, см. также задачу 63).

Теория Ландау обобщает эти частные теории на более общий случай, но ограничивается при этом только областью, близкой к критической температуре $\theta_0$. Мы сохраним ради наглядности «магнитную» терминологию в своем изложении этой теории. Она исходит из следующих положений.

а) Рассмотрим ферромагнитную систему вблизи точки Кюри $\theta \sim \theta_0$ (если жидкий гелий, то $\theta \sim \theta_\lambda$ и т. д.). В отсутствие магнитного поля в такой системе

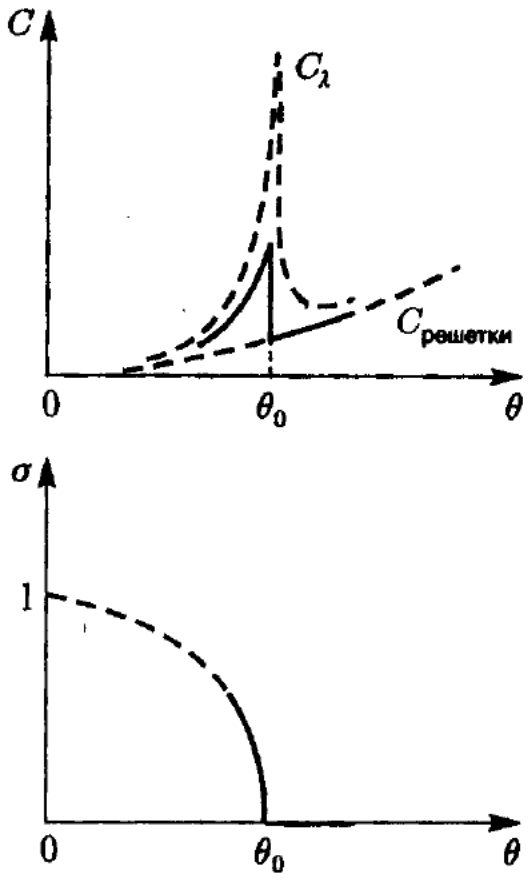



**Рис. 62.** Температурный ход теплоемкости $C$ и параметра порядка $\sigma$ в системе с фазовым переходом 2-го рода

наблюдается переход $\lambda$-типа: в точке $\theta = \theta_0$ исчезает спонтанная намагниченность $M$ и теплоемкость имеет $\lambda$-образный выброс (см. рис. 62). Введем безразмерный параметр порядка (так называемый дальний порядок) $\sigma = M/M_{\max} = \sigma(\theta)$, принимающий в общем случае значения от $\sigma = 1$ — полное упорядочение (например, при $\theta = 0$) до $\sigma = 0$ — разупорядоченное состояние при $\theta \geqslant \theta_0$ (для жидкого гелия этот параметр, конечно, не имеет такого наглядного смысла, как для ферромагнетика или сплава). В связи с тем что в области $\theta \sim \theta_0$ этот параметр мал, Ландау предложил использовать его в качестве параметра разложения свободной энергии $\mathscr{F}$ (для гелия — потенциала Гиббса $G(\theta, p)$):

$$\mathscr{F}(\theta, \sigma) = \mathscr{F}(\theta, 0) + A\sigma^2 + B\sigma^4 + \ldots$$

(вследствие изотропности рассматриваемой системы и отсутствия других векторных величин, кроме $\mathbf{M}$, в этом разложении сохранены только четные степени намагничения $(\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}) = \mathbf{M}^2$ и т. д.). Обратим сразу внимание, что величина $\sigma$ не является независимой термодинамической переменной или параметром типа $\tau = \Delta\theta/\theta_0$, так как $\sigma = \sigma(\theta) = \sigma(\theta_0(1 + \tau))$, поэтому предположение о существовании подобного разложения именно по степеням $\sigma$, а не по $\tau$ не является само собой разумеющимся. В отношении величины $\mathscr{F}(\theta, 0) = \mathscr{F}_0(\theta)$, которую мы будем условно называть свободной энергией кристаллической решетки, выступающей в качестве носителя магнитных моментов структурных элементов системы, мы будем полагать, что в области магнитного фазового перехода она является достаточно гладкой функцией, т. е. все особенности потенциала $\mathscr{F}(\theta, \sigma)$ обусловлены поведением фактора упорядочения $\sigma = \frac{M}{M_{\max}}$ ниже температуры Кюри.

б) Воспользуемся теперь установленными ранее экстремальными свойствами потенциала $\mathscr{F}$. Так как величина $\sigma(\theta)$, не являясь внешним параметром, представляет собой как бы самоорганизующуюся (т. е. самостоятельно принимающую определенное значение при заданных внешних условиях) величину, определим ее из условия минимума свободной энергии. Имеем

$$\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \sigma} = \sigma\left(2A + 4B\sigma^2\right) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \sigma^2 = -\frac{A}{2B} \quad \text{или} \quad \sigma = 0,$$

$$\left.\frac{\partial^2 \mathscr{F}}{\partial \sigma^2}\right|_{\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \sigma}=0} = 2A + 12B\sigma^2 > 0 \quad \Longrightarrow \quad -4A > 0 \quad \text{или} \quad 2A > 0.$$

в) Полученные два решения для $\sigma$ (т. е. для величины спонтанного намагничения $M = \sigma M_{\max}$) сопоставим с областями ниже и выше точки Кюри:

$$\theta < \theta_0 \quad \Longrightarrow \quad \sigma \neq 0, \quad A < 0, \quad B > 0 \quad (B \neq 0);$$

$$\theta > \theta_0 \quad \Longrightarrow \quad \sigma = 0, \quad A > 0.$$

Графики зависимости свободной энергии от $\sigma$ в случае $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$ имеют вид, представленный на рис. 63. Сделаем самое простое, но удовлетворяющее полученным условиям предположение относительно зависимости коэффициентов $A$ и $B$ от температуры:

$$A(\theta) = A(\theta_0 + \tau\theta_0) = A(\theta_0) + A'(\theta_0)\tau\theta_0 + \ldots \cong a\tau\theta_0, \quad a > 0;$$
$$B(\theta) = B(\theta_0 + \tau\theta_0) = B(\theta_0) + B'(\theta_0)\tau\theta_0 + \ldots \cong B(\theta_0) = b > 0.$$

Тогда для параметра $\sigma$ получим решение

$$\sigma(\theta) = \begin{cases} \pm\sqrt{\dfrac{a}{2b}(\theta_0 - \theta)} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

Подставляя его в выражение для свободной энергии, имеем

$$\Delta\mathscr{F}(\theta, \sigma) = \mathscr{F}(\theta, \sigma) - \mathscr{F}(\theta, 0) =$$
$$= \begin{cases} -\dfrac{A^2}{2B} + B\dfrac{A^2}{4B^2} + \ldots \cong -\dfrac{A^2}{4B} = -\dfrac{a^2(\theta - \theta_0)^2}{4b}, & \theta < \theta_0, \\ 0, & \theta > \theta_0. \end{cases}$$

По характеру зависимости $\Delta\mathscr{F}$ от $\tau$ ($\Delta\mathscr{F} \sim \tau^2$) мы сразу определяем, что это фазовый переход 2-го рода. Для скачка теплоемкости отсюда имеем

$$\Delta C = -\theta\frac{\partial^2\Delta\mathscr{F}}{\partial\theta^2} = \begin{cases} \theta\dfrac{a^2}{2b} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

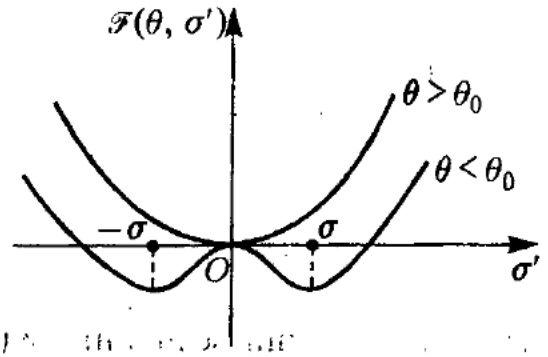



**Рис. 63.** Зависимость свободной энергии от параметра упорядочения $\sigma'$ при температурах выше и ниже точки Кюри. Точками $\pm\sigma$ и $O$ отмечены равновесные значения этого параметра

Несомненное достоинство изложенной теории — относительная простота и наглядность. На этом уровне в рассмотрение можно включить внешнее поле (см. задачу 62), учесть пространственные особенности решетки и внутренних полей в ней и т. д. Однако, как нетрудно было заметить, первоначальная идея о разложении потенциала $\mathscr{F}$ по степеням $\sigma^2$, когда молчаливо полагалось, что высшие степени дают малые поправки по отношению к предыдущим, на конечном этапе не нашли подтверждения: члены $A\sigma^2$ и $B\sigma^4$ оказались попросту одинакового порядка, включение же следующих членов разложения, хотя и приводит к появлению дополнительных решений для $\sigma$ и описанию фазовых переходов смешанной структуры, в целом сводит на нет всю привлекательность основанной на минимальном числе предположений феноменологической схемы фазовых переходов. С другой стороны, можно попытаться, переосмыслив величину $\sigma$, ввести ее зависимость от $\tau$ и исходного значения фактора порядка $M/M_{\max}$, так чтобы «разложение» свободной энергии по этому модернизированному параметру $\sigma$ оканчивалось бы на 4-й степени. Однако, несмотря на так проведенную математическую акцию по сохранению первоначальной структуры теории Ландау, она не перестает оставаться по-прежнему феноменологической теорией.

Заметим, наконец, что в приведенном рассмотрении параметр упорядочения $\sigma$ не был локальным. Если же видоизменить теорию, введя его локальное значение $\sigma(\vec{r})$ (как это мы сделали в п. б) с удельным объемом $v = V/N \to v(\vec{r})$), то возникнет

вариационная задача типа рассмотренной в п. б), причем в функционал для свободной энергии можно включить не только «разложение» по степеням $\sigma(\vec{r})$, но и члены с градиентами этой величины, например типа $(\nabla\sigma(\vec{r}))^2$ и т. п. (В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, 1950).

На одном обобщении теории Ландау, видоизменяющим принцип разложения по целым степеням параметра $\sigma$, мы остановимся в следующем пункте.

### к) Обобщение полуфеноменологической теории. Критические индексы

Обращая в предыдущих двух пунктах внимание лишь на особенности теплоемкости в точке фазового перехода, мы оставляли в стороне вопрос о характерном поведении других термодинамических величин в области $\theta \sim \theta_0$, особенности которого в конечном счете определяются структурой термодинамического потенциала в этой области и поэтому не изолированы, а связаны друг с другом (примером такой связи может служить условие Эренфеста к дифференциальному уравнению кривой фазового равновесия 2-го рода). Прежде чем перейти к изложению общепринятой теперь терминологии в обозначении этих особенностей, обратим внимание на существование некоторой аналогии фазовых переходов $\lambda$-типа с критическими явлениями в системе типа газ—жидкость, особенно ярко проявившейся при обнаружении совпадения (конечно, в определенных пределах) степенных показателей, которыми характеризуются особенности этих систем вблизи $\lambda$-точки или вблизи критической температуры. На микроскопическом уровне эта аналогия в ряде случаев находит свое оправдание при сопоставлении дискретных моделей ферро- и антиферромагнетиков, сплавов типа замещения (типа CuAu и CuZn) и т. д. (дискретность связана как с наличием фиксированной кристаллической решетки, тепловое движение которой должно учитываться как бы отдельно, так и с квантованием проекции магнитного момента в каждом ее узле или с целочисленностью чисел заполнения узлов этой неподвижной решетки атомами разного сорта) с теоретическими моделями газа (типа решетчатого газа, т. е. системы с искусственно введенной дискретностью), аппроксимирующими реальную непрерывную систему. В общем случае отождествление неупорядоченных статистических систем типа газа или жидкости с ярко выраженным трансляционным движением частиц с дискретными моделями, в которых тепловое движение описывается скачкообразным изменением целых чисел, является в известной степени спорным.

Не занимаясь в термодинамической части курса рассмотрением проблемы на микроскопическом уровне, т. е. ограничиваясь чисто феноменологическим описанием критических явлений, остановимся прежде всего на применяемой повсеместно терминологии в обозначении особенностей поведения ряда характерных параметров систем вблизи критической точки, т. е. при

$$\tau = \frac{\theta - \theta_0}{\theta_0} \to 0.$$

Предположим, что с известной точностью (а иногда и с явной натяжной) в поведении термодинамической величины $\Lambda$ вблизи критической точки $\tau = 0$ можно выделить основную сингулярность в виде степенной функции,

$$\Lambda(\tau) = A|\tau|^{-\xi} + \Psi(\tau) = A|\tau|^{-\xi}\left(1 + \frac{1}{A}|\tau|^{\xi}\Psi(\xi)\right),$$

где $\xi > 0$ и $|\tau|^{\xi}\Psi(\tau)$ при $\tau \to 0$ стремится к нулю (т. е. функция $\Psi(\tau)$) тоже может обладать при $\tau \to 0$ особенностью, но более слабой, чем $|\tau|^{-\xi}$). Эта основная

особенность, которую можно выделить с помощью простой формальной операции

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\ln \Lambda(\tau)}{\ln |\tau|} = -\xi,$$

и является общепризнанным определением критического показателя или критического индекса $\xi$ величины $\Lambda$, критическое поведение которой в дальнейшем будем записывать в упрощенном варианте как

$$\Lambda|_{\tau \to 0} \sim |\tau|^{-\xi}.$$

Так как критический показатель $\xi$ может иметь несовпадающие значения по разные стороны от критической точки, то по существующей договоренности в области $\tau > 0$ он обозначается символом $\xi$ без штриха, а в области $\tau < 0$ — со штрихом $\xi'$. Для обозначения этих показателей, характеризующих критическое поведение различных термодинамических величин в области $\tau \to 0$, используются буквы греческого алфавита, начиная с буквы $\alpha$ и далее.

Не претендуя на всестороннее описание критического поведения всех систем, претерпевающих $\lambda$-переходы, в число которых помимо упомянутых выше дискретных систем входят и отнюдь не дискретные квантовые жидкости $He^4$ и $He^3$, ограничимся рассмотрением аналогии критических особенностей при исчезновении двухфазного состояния в системе газ—жидкость с особенностями ферромагнитной системы вблизи точки исчезновения спонтанной намагниченности (вблизи точки Кюри).

Основные термодинамические соотношения для двухфазной системы нам знакомы:

$$\delta W = p\,dV, \quad G = \mathscr{E} - \theta S + pV, \quad d\mu = -s\,d\theta + v\,dp,$$

а прямолинейный участок изотермы на $(p—v)$-диаграмме, описывающий двухфазные состояния системы, определяется при наличии ван-дер-ваальсовой волны в уравнении состояния $p = p(\theta, v)$ условием равновесия фаз $\mu(\theta, p(v_ж)) = \mu(\theta, p(\theta, v_г))$

Рассматривая 1 см$^3$ магнетика, помещенного во внешнее статическое поле $H$, мы должны в соответствии с задачей 12 положить $\delta W_B = -H d(B/4\pi)$ и считать величину $\mathscr{E}_B$ энергией 1 см$^3$ системы, включающей также и плотность энергии внешнего магнитного поля $H^2/8\pi$. Интересуясь энергетическими характеристиками только самого магнетика (т. е. переходя ко второму варианту задачи 12), будем характеризовать магнетик внутренней энергией самого поляризованного магнетика $\mathscr{E}_M = \mathscr{E}_B - H^2/8\pi$. Тогда для работы магнетика, производимой за счет изменения его магнитной поляризации (т. е. намагничения) и термодинамического потенциала в расчете на 1 см$^3$ магнетика будем иметь

$$\delta W = -H\,dM, \quad \mathscr{F} = \mathscr{E}_M - \theta S - MH, \quad d\mathscr{F} = -S\,d\theta - M\,dH.$$

Таким образом, «пересчет» газ—жидкостной системы в магнитную (естественно, только при установлении взаимного сходства в их поведении) чисто формально можно осуществить при заменах $V \leftrightarrow -M$, $p \leftrightarrow H$, $\mu \leftrightarrow \mathscr{F}$.

Остановимся теперь на выявлении этого сходства. Оно усматривается прежде всего при сопоставлении вида поверхностей термодинамических состояний, соответствующих уравнениям состояния этих систем $p = p(\theta, V)$ и $M = M(\theta, H)$ (или $H = H(\theta, M)$) в окрестности точки $\theta = \theta_0$ (см. рис. 64-А). С топологической точки зрения эти поверхности просто эквивалентны. Отметим и некоторые различия, часть которых, как можно надеяться, будут все более скрадываться при стремлении $\tau \to 0$, а часть окажется для нас важной.

Во-первых, область существования спонтанной намагниченности, вычерченная на плоскости $(M—\theta)$, лежит целиком в горизонтальной плоскости $H = 0$, тогда

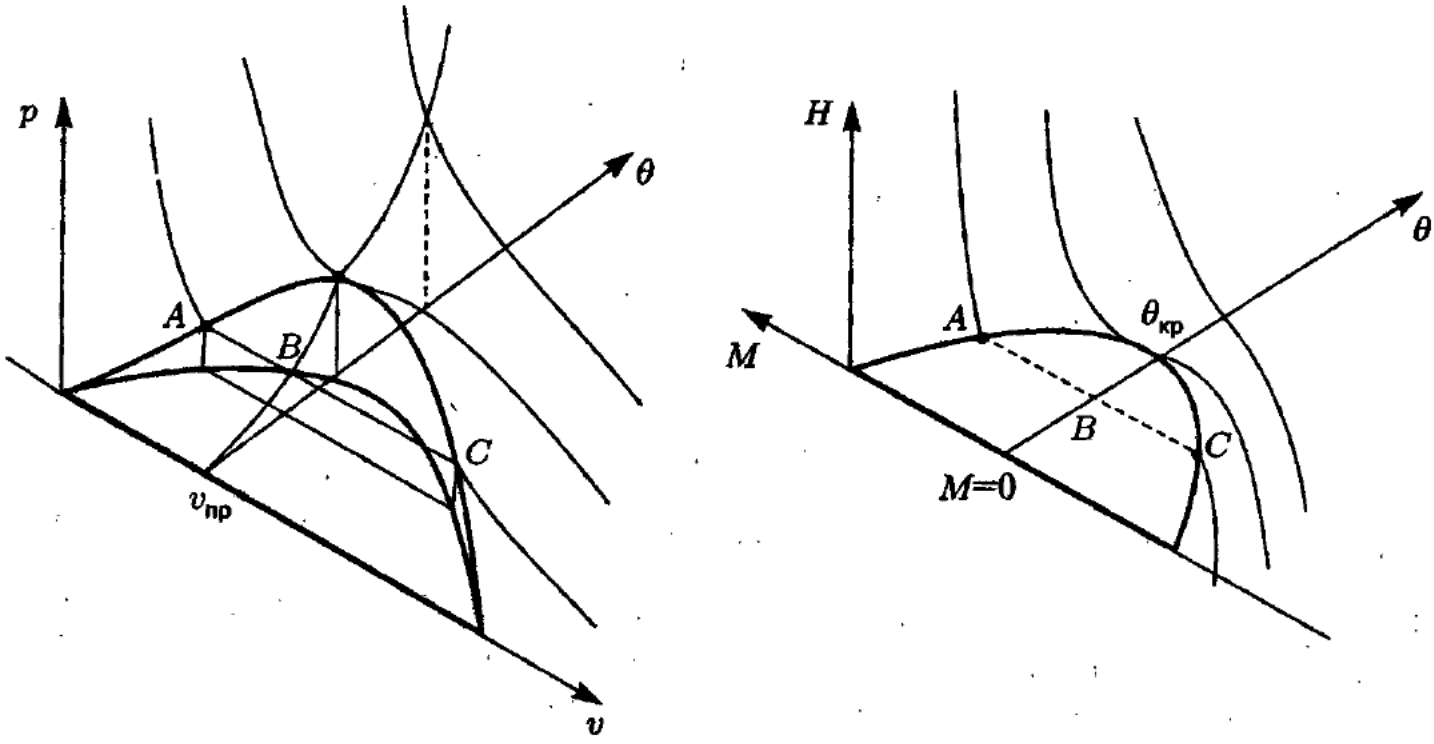



**Рис. 64-А.** Поверхности термодинамических состояний системы газ—жидкость и ферромагнетика вблизи критической точки, определяемые уравнениями состояний $p = p(\theta, V)$ и $H = H(\theta, M)$ (или $M = M(\theta, H)$), дополненные максвелловским построением в двухфазной области

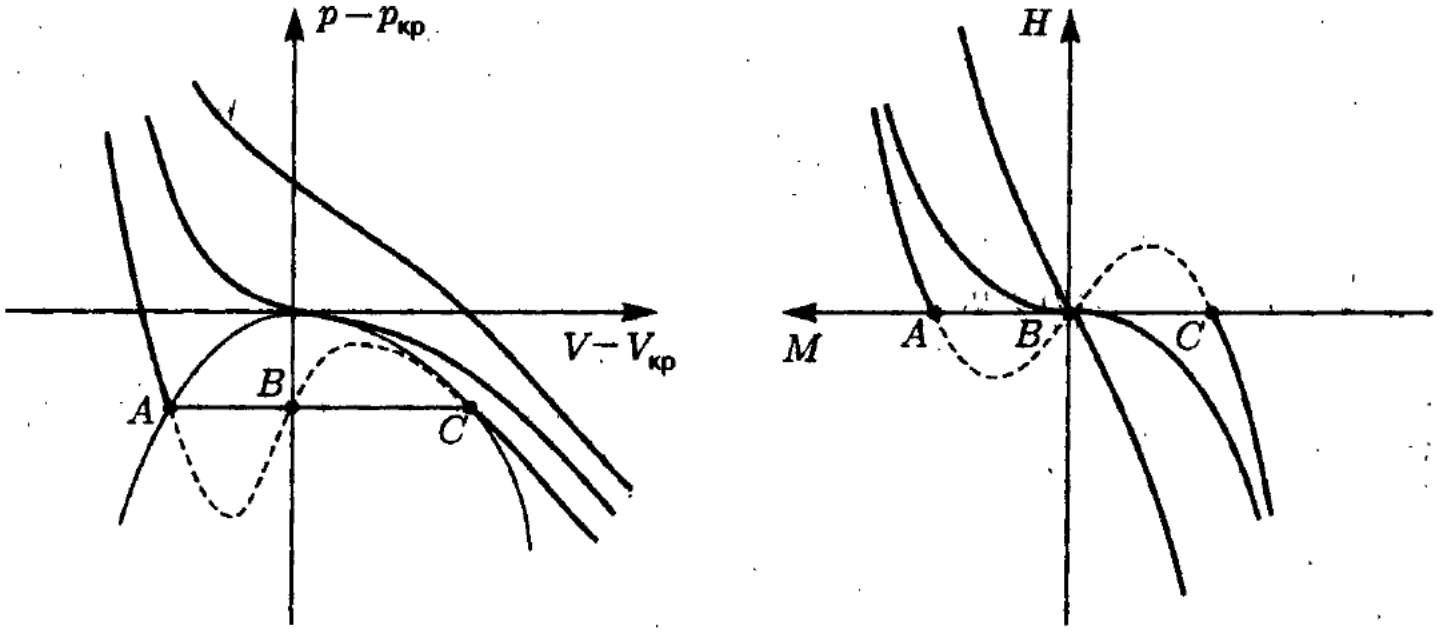



**Рис. 64-Б.** Изотермы системы газ—жидкость и ферромагнетика на $(p—V)$ и $(H—M)$ плоскостях, соответствующие (снизу вверх) температурам $\theta < \theta_{кр}$, $\theta = \theta_{кр}$ и $\theta > \theta_{кр}$. Пунктиром изображены участки изотерм, соответствующие не «исправленными» уравнениями состояния ван-дер-ваальсова типа и молекулярного поля Вейсса

как область двухфазных состояний, имеющая вид цилиндрической поверхности, проектируется на $(p—\theta)$-плоскость в виде кривой фазового равновесия, задранной кверху. Это сразу сказывается на внешнем виде серии изотерм на плоскости $(p—V)$ и плоскости $(H—M)$, изображенной условно в виде трех изотерм (для температур $\theta < \theta_0$, $\theta = \theta_0$ и $\theta > \theta_0$) на рис. 64-Б.

Во-вторых, левая $(M > 0)$ и правая $(M < 0)$ половинки диаграммы термодинамических состояний магнетика антизеркальны по отношению к плоскости $(H—\theta)$, проходящей через прямую $M = 0$ и включающей критическую точку $\theta_0$, в то время

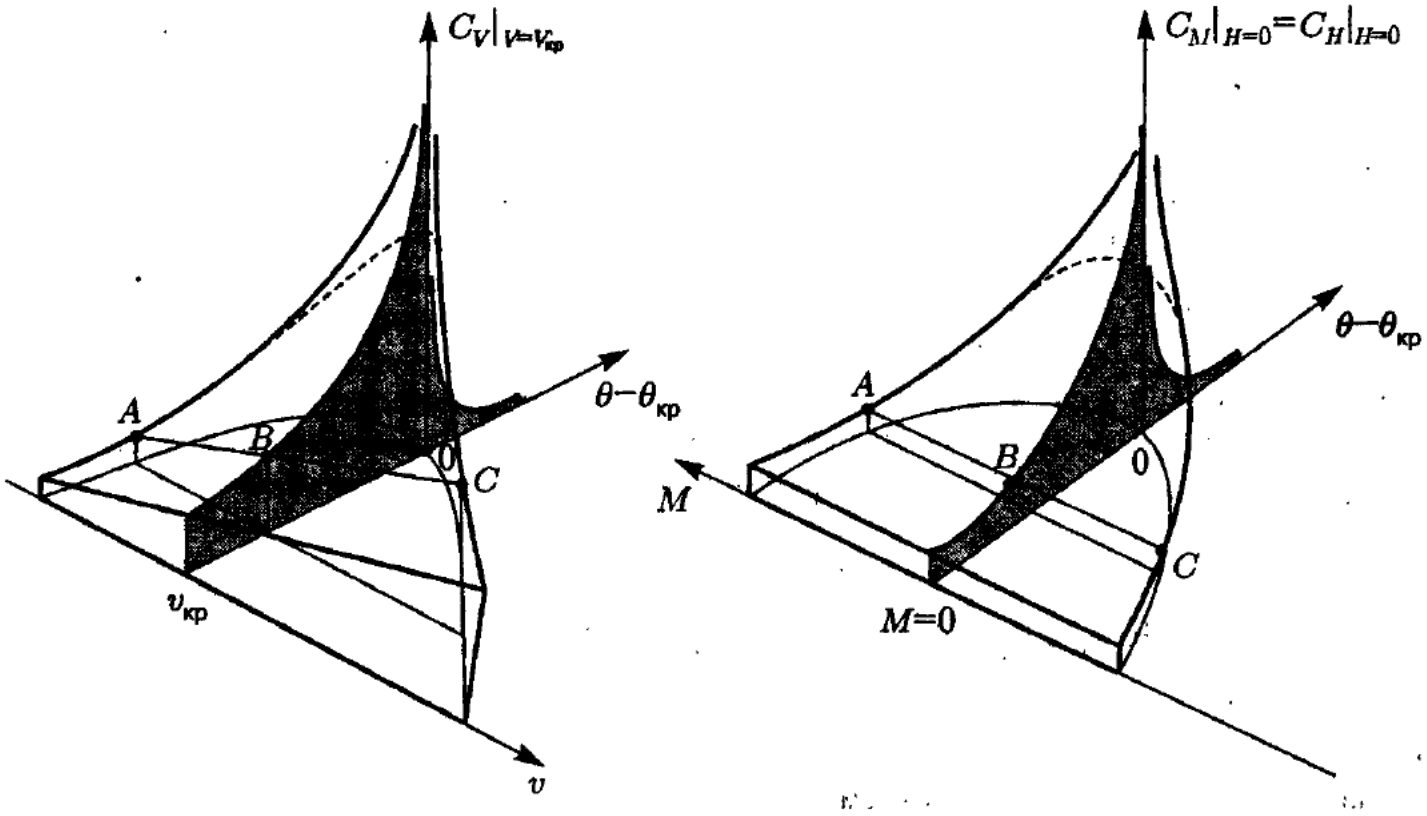



**Рис. 64-В.** Поведение калорических уравнений состояний внутри и на границах двухфазных областей системы газ—жидкость и ферромагнетика. Пунктиром изображена возможность фазового перехода 2-го рода с конечным скачком теплоемкости в точке $\theta = \theta_{кр}$

как для газ—жидкостной системы такой симметрии относительно плоскости $(p—\theta)$, проходящей через прямую $V = V_{кр}$ и точку $\theta_0$, не наблюдается.

И, наконец, в-третьих, — это физический смысл прямолинейных участков изотерм $ABC$. Для двухфазной системы каждая точка этой изотермы $p = p_н(\theta)$ — это термодинамическое состояние системы с определенным соотношением количеств жидкости и насыщенного пара,

$$V_{ABC} = V\big|_{p=p_н(\theta)} = V_ж(\theta)\cdot(1-\xi) + V_г(\theta)\cdot\xi,$$

где параметр «сухости» $\xi$ меняется вдоль $ABC$ в пределах $\theta \leqslant \xi \leqslant 1$. Для магнетика же внутренние точки отрезка $ABC$ не описывают состояний спонтанной намагниченной пространственно однородной системы: реализуется либо состояние $A$, когда вектор намагничения направлен условно вверх, $M_A(\theta) = M\uparrow$, или симметричное ему состояние $C$, когда равный по абсолютной величине вектор намагничения направлен условно вниз, $M_C(\theta) = M\downarrow = -M\uparrow$. Конечно, испытывая естественно возникшее желание отождествить приведенные рядом на рис. 64-А конфигурации поверхностей термодинамических состояний, мы начинаем сопоставлять состояния с $M\uparrow$ — с жидкой фазой состояния с $M\downarrow$ — с газом. После такого соглашения не остается ничего другого, как реанимировать смысл отрезка $ABC$ изотермы магнетика, условно полагая, что точки этого отрезка соответствуют «двухфазному» состоянию магнетика, т. е. двухдоменной его структуре с соответствующими значению $M$ в интервале $M_A(\theta) \geqslant M \geqslant -M_A(\theta)$ частями $M\uparrow$ и $M\downarrow$:

$$M_{ABC} = M\big|_{H=0} = M\uparrow(1-\xi) + M\downarrow\cdot\xi = M_A(\theta)(1-2\xi),$$

где параметр смеси $\xi$ изменяется вдоль $ABC$ в пределах $0 \leqslant \xi \leqslant 1$.

Перейдем теперь к сопоставлению трехмерных диаграмм для калорических уравнений состояния рассматриваемых систем (см. рис. 64-В), обращаясь к более понятной газ—жидкостной системе, заметим сразу, что в качестве калорической

характеристики использовать теплоемкость $c_p$ в области $\theta < \theta_0$ нет никакого смысла, так как вдоль двухфазной изотермы $ABC$, вдоль которой $p = p_н(\theta) = \text{const}$, теплоемкость $c_p = \infty$. Поэтому основное внимание уделяется стандартному калорическому уравнению состояния $c_V = c_V(\theta, V)$. Поверхность этой функции, изображенная на рис. 64-В слева, достаточно характерна: при входе в двухфазную область теплоемкость $c_V$ испытывает в точке $A$ скачок по сравнению с заданным исходным чисто «жидкостным» ее значением левее этой точки (аналогично в точке $C$ — по сравнению с «газовым» ее значением правее точки $C$), который связан с включением в тепловой процесс нагревания скрытой теплоты фазового перехода жидкость—газ. Эта теплоемкость при движении вдоль изотермы $ABC$ растет от точки $A$ к точке $C$ (более подробно см. исследование этого поведения для системы Ван-дер-Ваальса в задачах 52 и 53). Как это видно из приведенного рисунка, особенность в температурном поведении теплоемкости $c_V$ может появиться при приближении к критической точке только в процессе нагревания системы вдоль критической изохоры $V = V_{кр}$ (в модельных системах эта теплоемкость при достижении точки $\theta_0$ может иметь и конечное значение, как это изображено пунктирной линией на обсуждаемом рисунке). Заметим, наконец, что теплоемкость $c_V|_{V=V_{кр}}$ является вполне реально измеряемой величиной.

Обращаясь к магнитному аналогу, представленному на рис. 64-В справа, прежде всего бросается в глаза внешнее сходство изображенных поверхностей. Но есть и существенная разница: поверхность $c_V(\theta, V)$ построена на основании, являющемся проекцией поверхности термодинамических состояний на плоскость $(\theta—V)$, в то время, как в магнитном варианте в основании этой поверхности лежит сама «двухфазная» область, располагающаяся в плоскости $H = 0$. Соблюдая уже декларированную нами выше аналогию $V \leftrightarrow M$, $V_{кр} \leftrightarrow M = 0$, мы должны были бы выбрать в качестве соответствующей калорической характеристики теплоемкость $C_M|_{M=0}$. Однако само измерение теплоемкости при фиксированном значении $M$, меньшем его спонтанной, самопроизвольно устанавливающейся при данной $\theta < \theta_0$ величины $M_A(\theta)$, представляет курьезную задачу, тем более, что в процессе нагревания необходимо фиксировать значение $M = 0$ в несуществующей для однофазного магнетика области. На помощь приходит не только предположение о виртуальной двухдоменной структуре состояний вдоль изотермы $ABC$, но и структура самой изображенной на рис. 64-В поверхности, сохраняющей навязанную антисимметричным уравнением состояния $H = H(\theta, M)$ полную симметрию относительно плоскости $M = 0$. Более того, так как теплоемкость не зависит от направления спонтанной намагниченности $M\uparrow$ и $M\downarrow$, то для «двухфазной» смеси ее величина остается одной и той же при любых значениях параметра $\xi$ вдоль всей изотермы $ABC$. Наконец, воображаемый процесс нагревания магнетика при фиксированном значении $M = 0$ в направлении к точке $\theta = \theta_0$ происходит в плоскости $H = 0$, и поэтому теплоемкость $C_M|_{M=0} = C_M|_{H=0} = C_H|_{H=0}$. Но ее величина в соответствии со сказанным выше совпадет со значением теплоемкости в точке $A$ (или точке $C$), т. е. на границе исчезновения спонтанной намагниченности, где экспериментальное ее измерение становится вполне реальным (в парамагнитной области все проще: при $\theta > \theta_0$ автоматически процесс $M = 0$ означает $H = 0$). Таким образом, не нарушая по существу общей схемы выявляемой нами формальной аналогии рассматриваемых систем, в данном специальном случае аналогом $c_V|_{V=V_{кр}}$ оказываетея теплоемкость $C_H|_{H=0}$, измеряемая в точках $A$, лежащих на границе исчезновения спонтанной намагниченности при $H = 0$, температурное поведение которой в виде проекции на плоскость $M = 0$ изображено на правой части рис. 64-В под закрашенной областью в полной аналогии с графиком $c_V(\theta)_{V=V_{кр}}$ на левой его части.

Мы вернемся еще раз к обсуждению данного вопроса в задачах 65 и 52, в которых на термодинамическом уровне без использования конкретного уравнения

состояния магнетика покажем, что теплоемкость $C_H$ непрерывна при переходе через границу спонтанной намагниченности $M = M_0(\theta)$ (т. е. ее величины, измеренные при $H = \text{const} = 0$ со стороны возникновения и исчезновения $M_0(\theta)$, совпадают друг с другом), в то время как теплоемкость $C_M$, совпадающая в «двухфазной» области с $C_H$, претерпевает на этой границе скачок, как это изображено на упомянутом выше рис. 64-В.

Перейдем теперь к конкретному описанию критического поведения выбранных нами в качестве показательного примера систем, причем, выберем только те из их характерных свойств, особенности которых описываются в области $\tau \to 0$ четырьмя критическими показателями (критические индексы используются также для характеристики ряда других величин, даже относящихся к разделу микроскопической теории, например, для феноменологического описания структуры парной корреляционной функции в области $\tau \to 0$, но эти вопросы выходят за рамки термодинамической теории, см. том 2).

1. Критический показатель $\alpha$ характеризует особенность поведения при $\tau \to 0$ калорических уравнений состояния, которые мы только что обсуждали (см. рис. 64-В). Для магнетика и газ—жидкостной системы это соответственно

$$C_H\big|_{H=0} \sim |\tau|^{-\alpha'} \quad \text{и} \quad c_V\big|_{V=V_{\text{кр}}} \sim |\tau|^{-\alpha'}$$

в области $\tau < 0$ (ниже критической точки) и

$$C_H\big|_{H=0} \sim |\tau|^{-\alpha} \quad \text{и} \quad c_V\big|_{V=V_{\text{кр}}} \sim |\tau|^{-\alpha}$$

в области $\tau > 0$ (надкритическое поведение при $\theta \to \theta_0$ сверху). Индексы $\alpha$ и $\alpha'$ могут совпадать друг с другом и могут равняться нулю (в случае конечного скачка теплоемкости при переходе через критическую точку $\theta = \theta_0$).

2. Критический индекс $\beta$ (точнее $\beta'$) характеризует «скорость» стремления к нулю длин отрезков изотерм $AB$ и $BC$, связанную с приближением изотермы $ABC$ к критической точке (т. е. при $|\tau| \to 0$). Индекс $\beta$ относится только к области $\tau < 0$, поэтому штрих у этого показателя часто не ставят.

Для магнитной системы индекс $\beta$ характеризует крутизну вхождения графика спонтанной намагниченности $M = M(\theta)$ при $H = 0$ в точку $\theta = \theta_0$,

$$M \sim |\tau|^{\beta} \text{ при } H = 0.$$

Для газ—жидкостной системы длины отрезков $AB$ и $BC$ в отличие от магнетика не совпадают друг с другом (см. рис. 64-А), так что следовало бы вводить два показателя, $\beta_A = \beta_{\text{ж}}$ и $\beta_C = \beta_{\text{г}}$. Однако при $\tau \to 0$ перекос границы двухфазной области относительной плоскости $V = V_{\text{кр}}$ практически исчезает, эта граница становится просто кусочком дробной или целочисленной параболы, и надобность в введении двух показателей $\beta$ отпадает (как бы в «нулевом» приближении феноменологического описания). Так что имеем, используя удельные величины объемов $v$ и плотностей $n = 1/v$,

$$v_{\text{г}} - v_{\text{ж}} \sim \frac{1}{n_{\text{кр}}^2}(n_{\text{ж}} - n_{\text{г}}) \sim |\tau|^{\beta}.$$

3. Критические показатели $\gamma$ для магнетика характеризуют температурное поведение изотермической восприимчивости

$$\chi = \lim_{H \to 0}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\theta}.$$

В области $\tau > 0$, считающейся парамагнитной, в которой при $H = 0$ намагничение $M = 0$, эта величина,

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma} \quad \text{вдоль} \quad M = 0,$$

определяет то, как при $\tau \to 0$ парамагнитная изотерма (см. правую часть рис. 64-Б) ложится на критическую. В области $\tau < 0$ в соответствии с условной «двухфазной» (двухмерной) интерпретацией точек «изотермы» $ABC$ (на которой, кстати, формально $(\partial M/\partial H)_\theta = \infty$) эта восприимчивость определяется в точке $A$ с внешней ее стороны (или, что и то же самое, в симметричной ей точке $C$), т. е. для «чистого» состояния $M\uparrow$ без примеси $M\downarrow$ (что и реализуется на практике),

$$\chi = \chi_A \sim |\tau|^{-\gamma'} \quad \text{при} \quad H = 0.$$

Иными словами, индекс $\gamma'$ определяет угол, под которым однофазная (т. е. реальная) изотерма «втыкается» в точку $A$, которая в процессе $|\tau| \to 0$ стремится к точке $B$ (точке $M = H = 0$ на рис. 64-Б).

В газ—жидкостной системе величине $\chi$ формально соответствует изотермическая сжимаемость, определяемая вдоль критической изохоры $V = V_{\text{кр}}$,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = \frac{1}{v^2}\left(-\frac{\partial p}{\partial p}\right)_\theta^{-1}.$$

В области $\tau > 0$, как и в случае с магнетиком, все обстоит вполне благополучно,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta \sim \tau^{-\gamma} \quad \text{вдоль} \quad v = v_{\text{кр}}.$$

При $\tau < 0$, т. е. в двухфазной области, эта величина, формально определяемая в точке $B$, столь же бессмысленна, как и в только что рассмотренном магнитном варианте. Определяя эту величину для чистой жидкой фазы (т. е. в точке $A$ без примеси газа, т. е. чуть левее этой точки) и чистой газовой фазы (т. е. в точке $C$ без примеси жидкости, т. е. чуть правее этой точки), мы должны были бы, как и в случае с показателем $\beta$, ввести и здесь два критических показателя, $\gamma'_A = \gamma'_{ж}$ и $\gamma'_C = \gamma'_г$, но в силу сделанных в п. 2 замечаний при $|\tau| \to 0$ симметрия поверхности термодинамических состояний, изображенной на рис. 64-А, относительно плоскости $V = V_{\text{кр}}$ асимптотически восстанавливается, и мы вправе ограничиться лишь одним общим показателем $\gamma'$,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta \sim \tau^{-\gamma'},$$

определяемым на границе двухфазной области газ—жидкость (т. е. в точке $A$).

4. Наконец, показатель $\delta$ характеризует критическую изотерму (см. рис. 64-Б) в окрестности критических значений $M = M_{\text{кр}} = 0$ и $H = H_{\text{кр}} = 0$ для магнетика и $p = p_{\text{кр}}$ и $v = v_{\text{кр}}$ для газ—жидкостной системы,

$$H \sim M^\delta \quad \text{или} \quad M \sim H^{1/\delta} \qquad \text{вдоль} \quad \theta = \theta_0,$$

$$|n - n_{\text{кр}}| \sim \left|\frac{v_{\text{кр}} - v}{v_{\text{кр}}^2}\right| \sim |p - p_{\text{кр}}|^{1/\delta} \quad \text{вдоль} \quad \theta = \theta_0,$$

т. е. определяет конкретный характер точки перегиба изотерм $\theta(H, M) = \theta_0$ и $\theta(p, v) = \theta_0$ в критических точках $M = 0$ и $v = v_{\text{кр}}$ соответственно.

Отметим сразу, что введенные выше на феноменологическом уровне критические показатели, характеризующие поведение параметров термодинамической

системы, не могут выбираться независимо друг от друга. Совершенно так же, как мы убедились в § 4, что выбор уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ не независим от калорического уравнения состояния $c_V = c_V(\theta, v)$ (формула $*'$), критические показатели в силу общих термодинамических соотношений оказываются связанными, как мы покажем ниже, достаточно простыми соотношениями.

Приведенная схема описания поведения систем в области критической точки откровенно феноменологична. Являясь всего лишь грубо асимптотической, она уже прижилась в научной литературе, приобрела качество общепринятого языка и, как мы увидим далее, получила последующее развитие. Понятно также, что можно было бы установить и другую систему этого описания, но где отыскать того авторитетнейшего мэтра теоретической физики, который, отдыхая от трудов по развитию микроскопической теории, занялся бы феноменологическими построениями в области термодинамической теории фазовых переходов и не пожалел бы усилий, чтобы переломить уже установившуюся традицию?

Необходимо отметить, что приведенная нами схема, связанная с использованием критических показателей $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$, помимо своей простоты приобретает дополнительную привлекательность в связи с тем, что экспериментальные значения этих четырех критических показателей (несущественно различающихся у разных авторов) для большого числа дискретных систем и газов оказываются подозрительно (для такой чисто феноменологической классификации) близкими друг к другу, что естественно наводит на мысль о существовании некоторого универсального механизма критических явлений и переходов $\lambda$-типа. Однако выяснение этих обстоятельств остается за рамками термодинамического подхода, в котором задание уравнений состояния, являющихся как бы отправным моментом рассмотрения в любой области, включая критическую со всеми ее особенностями, производится как бы извне (точнее, заимствуется из эксперимента), а не выводится теоретически. Не приводя здесь таблиц значений критических индексов для различных систем, укажем только их характерные значения: $\alpha \sim 1/8$, $\beta \sim 1/3$, $\gamma \sim 4/3$, $\delta \sim 4{,}5$.

Следует отметить, что описание особенности вблизи критической точки степенным законом $C \sim |\tau|^{-\alpha}$ (для определенности рассмотрим только теплоемкость) хотя и представляет известный простор выбора величины критического параметра $1 > \alpha \geqslant 0$, но далеко не исчерпывает всех возможностей для интегрируемой особенности $C(\tau)$. В частности, как мы указывали в п. з), ряд переходов имеет явный логарифмический ход теплоемкости $C(\tau) \sim -\ln|\tau|$, бывают и более сложные зависимости, например более сильная, чем $\ln|\tau|$ и $|\tau|^{-\alpha}$, особенность $C(\tau) \sim (|\tau| \ln^3|\tau|)^{-1}$ для перехода от сверхпроводящего к смешанному сверхпроводящему состоянию при критической напряженности магнитного поля $H_C$ и т. п.

Конечно, степенные зависимости много проще в обращении, чем логарифмические и т. п., более того, на их основе удается выявить некоторые общие черты подобия (см. ниже) критических явлений, поэтому неудивительно, что приверженцы степенного описания особенностей даже нестепенное поведение какой-либо величины договариваются аппроксимировать в «известных пределах» и с «известной точностью» выражениями типа $|\tau|^{-\alpha}$. Особенностям же $C(\tau) \sim \psi(\tau)$, более слабым, таким, что $\tau^\alpha \psi(\tau) \to 0$ при $\tau \to 0$, например тем, которые были приведены выше, приписывается индекс $\alpha = 0$, для чего используется следующий формальный прием: особенность $|\tau|^{-\alpha}$ как бы уточняется следующим более слабым членом, $|\tau|^{-\alpha} + \lambda\psi(\tau)$, т. е.

$$|\tau|^{-\alpha} \to |\tau|^{-\alpha}\left(1 + \lambda|\tau|^\alpha \psi(\tau)\right) = \begin{cases} |\tau|^\alpha & \text{в случае} \quad \alpha \neq 0, \\ \lambda\psi(\tau) & \text{в случае} \quad \alpha = 0. \end{cases}$$

При $\alpha \neq 0$ получается в соответствии с п. з) переход $(2-\alpha)$-го рода, а в случае $\alpha = 0$ при любой особенности $\psi(\tau)$ — $(2-0)$-го рода (при $\lambda = 0$ это может быть и чистый

фазовый переход 2-го рода с конечным скачком теплоемкости, рассмотренный нами в п. ж)).

Переходя к рассмотрению чисто термодинамического аспекта «степенного» варианта теории фазовых переходов, начнем с рассмотренной уже нами полуфеноменологической теории Ландау. Поскольку нас сейчас будет интересовать поведение магнетика не только при равном нулю внешнем магнитном поле $H$, необходимо сделать соответствующее уточнение величины свободной энергии $\mathscr{F}$. Учитывая, что согласно задаче 10 потенциальная энергия взаимодействия системы магнитных моментов с внешним полем $H$ в случае изотропного магнетика равна $-MH$, где $M$ — намагничение системы (магнитный момент единицы ее объема), имеем в качестве аналога потенциала $G = \mathscr{F} + pV$ газовой системы

$$\mathscr{F}_H(\theta, H) = \mathscr{F}_M(\theta, M) - MH$$

(см. также задачу 62) или, опуская нижние индексы и слегка изменяя обозначения,

$$\mathscr{F}(\theta, H; M) = \mathscr{F}_0(\theta) + A(\theta)M^2 + B(\theta)M^4 - MH = \mathscr{F}_0(\theta) + F(\theta, M) - MH,$$

где $\mathscr{F}_0(\theta)$ — свободная энергия единицы объема системы, являющейся носителем магнитных моментов, термодинамика которой в области фазового перехода «магнитного» происхождения не имеет никаких особенностей, а $F(\theta, M) = \mathscr{F}_M(\theta, M) - \mathscr{F}_0(\theta)$ — собственно магнитная часть свободной энергии в варианте Ландау, рассмотренном нами в предыдущем пункте этого параграфа. Учитывая, что в теории Ландау величина $M = M(\theta, H)$ определяется из условия $(\partial\mathscr{F}/\partial M)_{\theta H} = 0$, получаем

$$H = H(\theta, M) = \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial M} = 2AM + 4BM^3.$$

Продифференцируем это соотношение еще раз по $H$, устремим $H \to 0$ (при $H \neq 0$ особенности перехода размываются) и учтем, что $(\partial M/\partial H)_\theta|_{H\to 0} = \chi(\theta)$. Тогда получим

$$1 = \big(2A(\theta) + 12B(\theta)M^2\big)\chi.$$

Так как при приближении к точке Кюри со стороны парамагнитной области $\tau > 0$ определенная в пределе $H \to 0$ восприимчивость $\chi$ при $\tau \to 0$ расходится в соответствии с законом Кюри—Вейсса (при этом намагничение $M = \chi H \to 0$), то общий коэффициент при $\chi$ в последней формуле должен обратиться в ноль. А это означает, что при $\tau \to 0$ величина $A(\theta) \to 0$, в то время как коэффициент $B(\theta)$, входящий в комбинации $B(\theta)M^2$, может сохранять в точке $\tau = 0$ конечное значение, и мы получаем как бы моральное право использовать самое простое предположение относительно температурной зависимости величин $A(\theta)$ и $B(\theta)$ в области $\tau \to 0$:

$$A(\theta) = A(\theta_0 + \tau\theta_0) = A(\theta_0) + A'(\theta_0)\tau\theta_0 + \ldots \cong a\tau\theta_0,$$
$$B(\theta) = B(\theta_0 + \tau\theta_0) = B(\theta_0) + B'(\theta_0)\tau\theta_0 + \ldots \cong B(\theta_0) = b.$$

Таким образом, полуфеноменологической теории соответствует уравнение состояния $H = H(\theta, M)$ вида

$$H = \big(2a\theta_0\tau + 4bM^2\big)M \quad \text{или} \quad H = M\widetilde{a}\big(\tau + \widetilde{b}M^2\big),$$

где $\widetilde{a} = 2a\theta_0$, $\widetilde{b} = 2b/a\theta_0$. Исследуем теперь, каким значениям критических индексов соответствует эта теория.

В ферромагнитной области $\tau < 0$, полагая $H = 0$, получаем из этого уравнения состояния для спонтанной намагниченности

$$M^2 = \frac{1}{\tilde{b}}(-\tau) \quad \text{или} \quad M = \sqrt{\frac{1}{\tilde{b}}}\,|-\tau|^{1/2}, \quad \text{т.е.} \quad \beta = \frac{1}{2}.$$

Так как согласно уравнению состояния

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\tau = \frac{1}{\chi} = \tilde{a}\tau + 3\tilde{a}\tilde{b}M^2,$$

то в парамагнитной области $\tau > 0$, когда при $H \to 0$, а также и $M \to 0$, приходим к закону Кюри—Вейсса,

$$\chi \cong \frac{1}{\tilde{a}\tau} = \frac{\theta_0}{\tilde{a}(\theta - \theta_0)} \sim \tau^{-1}, \quad \text{т.е.} \quad \gamma = 1.$$

При температурах ниже критической, когда $M^2 = (-\tau)/\tilde{b}$ имеем

$$\frac{1}{\chi} = \tilde{b}\tau + 3\tilde{a}\tilde{b}\cdot\frac{(-\tau)}{\tilde{b}} = 2\tilde{a}(-\tau) = 2\tilde{a}|\tau|,$$

так что характер зависимости $\chi(\tau)$ окажется прежним, но с другим коэффициентом, и показатель $\gamma' = \gamma = 1$.

При $\tau = 0$ из уравнения критической изотермы $H = H(\theta_0, M)$ следует, что

$$H = \tilde{a}\tilde{b}M^3 \sim M^3, \quad \text{т.е.} \quad \delta = 3.$$

Далее, так как вид потенциала единицы объема модельного магнетика $\mathscr{F}(\theta,H;M)$ в области $\tau \to 0$ с точностью до членов $\sim M^4$ и его уравнение состояния $H = H(\theta, M)$ нам известны, то, учитывая, что $(\partial\mathscr{F}/\partial M)_{\theta H} = 0$, имеем для энтропии системы

$$S(\theta, M) = -\frac{\partial\mathscr{F}(\theta, H(\theta, M); M)}{\partial\theta} = S_0(\theta) - \frac{\tilde{a}}{2}\frac{M^2}{\theta_0},$$

где $S_0(\theta) = -\partial\mathscr{F}_0(\theta)/\partial\theta$. Отсюда следует, что теплоемкость $C_M$ данного магнетика совпадает с теплоемкостью носителя магнитных моментов (для твердого магнетика — с теплоемкостью кристаллической решетки),

$$C_M = \theta\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial\theta} = \theta\frac{\partial S_0(\theta)}{\partial\theta} = C_0(\theta).$$

Заметим сразу, что в «двухфазной» области (см. рис. 64-В), в которой полученное нами выше уравнение $H = H(\theta, M)$ заменено на прямолинейный участок (с соответственным изменением потенциала $\mathscr{F}$), вопрос о теплоемкостях нуждается в дальнейшем рассмотрении (см. задачу 64); аналогичная проблема возникает и при рассмотрении поведения теплоемкости $c_{VN}$ при $\theta < \theta_{кр}$ газа Ван-дер-Ваальса, см. задачи 52 и 53). Для теплоемкости же $C_H$ имеем

$$C_H = \theta\left(\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial\theta}\right)_H = \theta\left(\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial\theta}\right) + \theta\left(\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial M}\right)\left(\frac{\partial M}{\partial\theta}\right)_H =$$

$$= C_M - \frac{\tilde{a}\theta M}{\theta_0}\left(\frac{\partial M}{\partial\theta}\right)_H = C_M - \frac{\tilde{a}\theta}{2\theta_0^2}\left(\frac{\partial M^2}{\partial\tau}\right)_H.$$

В предельном случае $H \to 0$ отсюда получаем

$$C_H - C_M = \begin{cases} \dfrac{\widetilde{a}\theta}{2\widetilde{b}\theta_0^2} & \text{в случае} \quad \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае} \quad \theta > \theta_0. \end{cases}$$

Так как сингулярности в температурном поведении $C_H$ не обнаружено, то показатель $\alpha = 0$, а конечный скачок теплоемкости равен в точке $\theta = \theta_0$

$$\Delta C_H = \frac{\widetilde{a}}{2\widetilde{b}\theta_0} = \frac{a^2\theta_0}{2b},$$

что полностью соответствует результату предыдущего п. и). Таким образом, учет первых членов разложения потенциала $\mathscr{F}(\theta, H; M)$ по целым степеням $M$ дает для критических индексов $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ значения $(0, 1/2, 1, 3)$ и определяет фазовый переход 2-го рода.

Видоизменим эту полуфеноменологическую теорию так, чтобы она давала наперед заданные значения критических показателей. Проще всего это сделать на уровне уравнения состояния $H = H(\theta, M)$, а потом уже, если это вообще понадобится, восстановить потенциал $\mathscr{F}$: во-первых, чтобы спонтанная намагниченность при $\tau < 0$ вела бы себя как $M \sim |\tau|^\beta$, заменим в двучлене $\tau + \widetilde{b}M^2$ величину $M^2$ на $M^{1/\beta}$; во-вторых, чтобы вместо закона Кюри $\chi \sim \tau^{-1}$ появилось его обобщение $\chi \sim \tau^{-\gamma}$, возведем каждое слагаемое этого двучлена в степень $\gamma$. Тогда уравнение состояния приобретает вид

$$H = M\widetilde{a}\left[\varepsilon(\tau) \cdot |\tau|^\gamma + \left(\widetilde{b}M^{1/\beta}\right)^\gamma\right].$$

где ступенчатая функция

$$\varepsilon(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad \tau > 0, \\ -1 & \text{при} \quad \tau < 0, \end{cases}$$

обеспечивает осмысленное поведение первого слагаемого правой части при переходе через точку $\tau = 0$. Проверим универсальность по отношению к $\beta$ и $\gamma$ этого откровенно феноменологического уравнения.

При $H = 0$ и $\tau < 0$ для спонтанной намагниченности из него следует

$$M = \left(\frac{|\tau|}{\widetilde{b}}\right)^\beta \sim \tau^\beta.$$

Для обратной величины намагниченности $1/\chi$ найдем

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta = \widetilde{a}\left[\varepsilon(\tau) \cdot |\tau|^\gamma + \left(\widetilde{b}M^{1/\beta}\right)^\gamma\right] + \widetilde{a}\frac{\gamma}{\beta}\left(\widetilde{b}M^{1/\beta}\right)^\gamma.$$

Если $\tau > 0$, то при $H = 0$ также и $M = 0$, поэтому в парамагнитной области

$$\frac{1}{\chi} = \widetilde{a}|\tau|^\gamma.$$

Если же $\tau < 0$, то при $H = 0$ спонтанная намагниченность ведет себя как

$$M = \left(\frac{|\tau|}{\widetilde{b}}\right)^\beta,$$

поэтому первое слагаемое в выражении для $1/\chi$ обращается в нуль, а второе дает

$$\frac{1}{\chi} = \widetilde{a}\frac{\chi}{\beta}|\tau|^\gamma.$$

В обоих случаях мы имеем обобщение закона Кюри $\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$ с одним и тем же значением $\gamma = \gamma'$, но с разными коэффициентами в случаях $\tau > 0$ и $\tau < 0$.

Заметим, что если мы в соответствии с использованной выше мотивировкой выбрали бы обобщение уравнения состояния в виде

$$H = M\tilde{a}(\tau + \tilde{b}M^{1/\beta})^{\gamma},$$

то, сохраняя результат для спонтанной намагниченности при $H = 0$ в виде

$$M = \left(\frac{-\tau}{\tilde{b}}\right)^{\beta} \sim |\tau|^{\beta},$$

из выражения для обратной восприимчивости

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\theta, H \to 0} = \tilde{a}(\tau + \tilde{b}M^{1/\beta})^{\gamma} + \tilde{a}\gamma(\tau + bM^{1/\beta})^{\gamma-1}\tilde{b}M^{1/\beta}$$

следовало бы, что при $\tau > 0$ и $H = (1/\chi)M \to 0$ мы получили бы по-прежнему обобщение закона Кюри—Вейсса $\chi = \tau^{-\gamma}/\tilde{a}$, в то время как в ферромагнитной области $\tau < 0$ имели бы вследствие $|\tau| \to \tilde{b}M^{1/\beta} = 0$ результат $1/\chi = 0$, не соответствующий реально существующей реакции магнетика на включение поля $H$.

Полагая $\tau = 0$, получаем уравнение критической изотермы

$$H = \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma}M^{1+\gamma/\beta} \sim M^{\delta}, \quad \text{где} \quad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}.$$

Для изменения термодинамического потенциала $F(\theta, M)$, связанного с появлением магнитных свойств системы, имеем согласно § 5

$$F(\theta, M) = \int_0^M H(\theta, M')\,dM' = \tilde{a}\varepsilon(\tau)|\tau|^{\gamma}\frac{M^2}{2} + \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma}\frac{M^{2+\gamma/\beta}}{2+\gamma/\beta}.$$

Этот результат, обобщающий исходную формулу для варьируемого по величине $M$ потенциала

$$\mathscr{F}(\theta, H; M) = \mathscr{F}_0(\theta) + F(\theta, H) - MH$$

теории Ландау на случай произвольных значений показателей $\gamma$ и $\beta$, переходит в нее при $\gamma = 1$ и $\beta = 1/2$.

Располагая явным выражением для потенциала $\mathscr{F}(\theta, H; M)$, исследуем особенность теплоемкости $C_H$ в области $\tau \to 0$ при равной нулю напряженности магнитного поля $H$. Так как $\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial M} = 0$, то для энтропии системы имеем

$$S(\theta, H; M) = -\frac{\partial \mathscr{F}(\theta, H; M)}{\partial \theta} = S_0(\theta) - \tilde{a}|\tau|^{\gamma-1}\frac{M^2(\theta, H)}{2}.$$

Отсюда при температурах выше критической, когда при $H = 0$ намагничение $M$ тоже обращается в ноль, как и в теории Ландау получаем

$$C_H\big|_{H=0} = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{H=0} = \theta\left(\frac{\partial S_0(\theta)}{\partial \theta}\right) = C_0(\theta).$$

При температурах ниже критической, учитывая температурное поведение спонтанной намагниченности $M \sim |\tau|^{\beta}$, имеем

$$C_H\big|_{H=0} - C_0(\theta) = \frac{\tilde{a}\gamma(\gamma + 2\beta - 1)}{2\theta_0\tilde{b}^{2\beta}}|\tau|^{\gamma+2\beta-2} \sim |\tau|^{-\alpha'},$$

где критический показатель теплоемкости $C_H$ равен $\alpha' = 2 - 2\beta - \gamma$.

Для теплоемкости $C_M$ в рассматриваемом пределе $H = 0$ при $\tau > 0$ получаем тот же результат, что и для $C_H$, т. е. $C_M|_{H=0} = C_0(\theta)$, в случае же $\tau < 0$ имеем

$$C_M|_{H=0} = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_M = C_0(\theta) + \frac{\widetilde{a}\gamma(\gamma-1)}{\theta_0}|\tau|^{\gamma-2}\frac{1}{2}M^2(\theta,0) = C_0(\theta) + \frac{\widetilde{a}\gamma(\gamma-1)}{2\theta_0\widetilde{b}^{2\beta}}|\tau|^{-\alpha'}.$$

что полностью согласуется с известной формулой (см. п. а) этого параграфа) для разности теплоемкостей

$$(C_H - C_M)_{H=0} = \left[\theta\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2\right]_{H=0} = \frac{\widetilde{a}\gamma\beta}{\theta\widetilde{b}^{2\beta}}|\tau|^{-\alpha'}.$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой двухпараметрической (заданы только два значения, $\beta$ и $\gamma$) феноменологической теории, обобщающей модель Ландау на произвольные значения этих параметров, мы получили, что критическое поведение калорических величин $C_H$ и $C_M$ (а также и их разности $C_H - C_M$) при $\tau \to 0$ и $H = 0$ в области $\tau < 0$ характеризуется одним и тем же критическим показателем $\alpha' = 2 - 2\beta - \gamma$, или, учитывая, что $\sigma = 1 + \gamma/\beta$, показателем $\alpha' = 2 - \beta(\delta + 1)$ — так называемыми равенствами Рашбрука и Гриффитса (G. Rushbrooke, 1963; R. Griffits, 1965), а в области $\tau > 0$ как и теории Ландау, так и в теории Вейсса эти величины совпадают с теплоемкостью носителя магнитных моментов (например, с теплоемкостью кристаллической решетки) $C_0(\theta)$, т. е. в этой области показатель $\alpha = 0$.

Оставаясь на феноменологическом уровне, можно еще более обобщить наше рассмотрение. Обратим внимание, что использованная выше конструкция

$$\widetilde{a}|\tau|^\gamma\left[\varepsilon(\tau) + \left(\frac{\widetilde{b}M^{1/\beta}}{|\tau|}\right)^\gamma\right] = \Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right)$$

представляет собой однородную функцию своих аргументов степени $\gamma$:

$$\Phi\left(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}\right) = \lambda^\gamma \Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right).$$

Нетрудно показать (см. задачу 67), что, представляя уравнение состояния $H = H(\theta, M)$ в виде

$$H = M\Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right)$$

с любой функцией $\Phi$, удовлетворяющей необходимому свойству однородности, можно получить все те результаты, которые мы получили при частном ее выборе в виде $\widetilde{a}\left[\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma + \left(\widetilde{b}M^{1/\beta}\right)^\gamma\right]$, на основе чего и была высказана гипотеза подобия (scaling law) Видома (B. Widom, 1965), заключающаяся в том, что поведение всех систем рассматриваемого класса в области критической точки определяется двумя критическими индексами $\beta$ и $\gamma$ и видом функции $\Phi$ (показатели $\alpha$ и $\delta$ определяются через них как $\alpha = 2 - 2\beta - \gamma$ и $\delta = 1 + \gamma/\beta$).

Рассмотрим только одно следствие этой гипотезы подобия. Запишем уравнение состояния в виде

$$H = M\lambda^{-\gamma}\Phi\left(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}\right)$$

и положим $\lambda = 1/|\tau|$. Тогда, вводя переменные

$$m = \frac{M}{|\tau|^\beta}, \quad h = \frac{H}{|\tau|^\gamma|\tau|^\beta},$$

получим

$$h = \begin{cases} m\Phi\left(-1, m^{1/\beta}\right) & \text{в случае} \quad \tau < 0, \\ m\Phi\left(+1, m^{1/\beta}\right) & \text{в случае} \quad \tau > 0, \end{cases}$$

т. е. в этих переменных все изотермы системы сливаются в одну, имеющую две ветви для $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$. В ряде случаев этот закон находит великолепное экспериментальное подтверждение, например на рис. 65 приведен случай, когда 30 изотерм при соответствующем подборе $\beta$ и $\gamma$ слились в одну.

Если функция Ф определяется двумя параметрами, различными для разных систем, например формой $\tilde{a}\left[\varepsilon(\tau)|\tau|^{\gamma} + \left(\tilde{b}M^{1/\beta}\right)^{\gamma}\right]$, то

$$h = m\tilde{a}\left(\mp 1 + \tilde{b}^{\gamma} m^{\gamma/\beta}\right)$$

и, полагая

$$\tilde{m} = m\tilde{b}^{\beta}, \quad \tilde{h} = h\frac{\tilde{b}^{\beta}}{\tilde{a}}$$

параметры $\tilde{a}$ и $\tilde{b}$ можно вообще исключить, придав уравнению состояния $H = H(\theta, M)$ совершенно универсальный вид:

$$\tilde{h} = \tilde{m}\left(\mp 1 + \tilde{m}^{\gamma/\beta}\right).$$

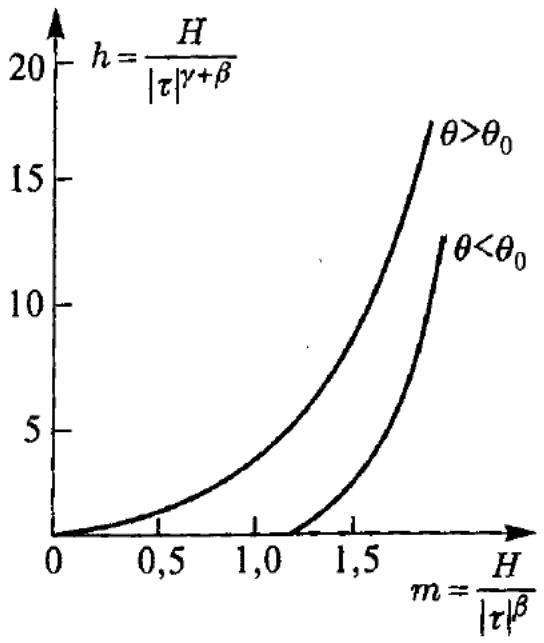



**Рис. 65.** Изотерма $h = h(m)$ для ферромагнетика $CrBr_3$; $\theta_0 = 32{,}84$ К, $\beta = 0{,}368$, $\gamma = 1{,}215$; измерения проводились в диапазоне $32{,}4 < \theta < 35{,}03$ К

По аналогии с законом соответственных состояний для двухпараметрических уравнений состояний типа Ван-дер-Ваальса, основывающемуся на такой форме записи этих уравнений, которая не содержит постоянных $a$ и $b$ (см. задачи 52 и 53), можно считать, что полученное выше уравнение $\tilde{h} = \tilde{h}(\tilde{m})$ выражает закон соответственных состояний для магнетиков в области критической точки.

Остановимся в заключение на феноменологическом обобщении рассматриваемой теории на случай, включающий возможность $2 - 2\beta - \gamma = 0$ (т. е. $\alpha' = 0$). Используя идею включения более слабых по сравнению с $|\tau|^{-\alpha}$ членов типа $\lambda\psi(\tau) = -\lambda \ln \tau$, высказанную нами ранее, заменим в первоначальной модели Ландау уравнения состояния $H = \tilde{a}M\left(\tau + \tilde{b}M^2\right)$ второе слагаемое на двучлен

$$M^2 \to M^2 - |\tau|^{2-\gamma}(-\lambda \ln |\tau|)^{\xi},$$

где степень логарифма $\xi$ выберем потом так, чтобы теплоемкость $C_H$ в случае $\alpha' = 0$ была бы чисто логарифмической (мы покажем в конце выкладки, что для этого надо будет положить $\xi = 1/2$). Обобщая эту откровенно феноменологическую модель, как и ранее, на случай произвольных значений $\gamma$ и $\beta$, имеем

$$H = \tilde{a}\varepsilon(\tau)|\tau|^{\gamma}M + \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma}M \cdot M^{\gamma/\beta}\left[1 - \frac{|\tau|^{2-\gamma}}{\tilde{b}^{\beta}M^2}\left(-\lambda \ln |\tau|^{\xi}\right)\right]^{\gamma/2\beta},$$

что, естественно, затрудняет прямой расчет потенциала

$$\mathcal{F}(\theta, H; M) = \mathcal{F}_0(\theta) + \int_0^M H(\theta, M')dM' - MH.$$

В случае $\lambda = 0$ мы имеем уже рассмотренный нами вариант уравнения состояния. Отметим, что если $\lambda \neq 0$, то сформулировать закон подобия уже не удается, он возникает лишь асимптотически при $\tau \to 0$ в случае $2 - 2\beta - \gamma = \alpha' > 0$. Исследуем, какие критические показатели дает эта форма уравнения состояния.

Для критической изотермы $\tau = 0$ получаем знакомый результат

$$H = \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma} M^{1+\gamma/\beta} \sim \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma} M^{\delta}, \quad \text{где} \quad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta},$$

Для спонтанной намагниченности $H = 0$ в области $\tau < 0$ ($\varepsilon(\tau) = -1$) имеем

$$|\tau|^{\gamma} = \tilde{b}^{\gamma} M^{\gamma/\beta} \left[1 - |\tau|^{2-\gamma-2\beta} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi} \left(\frac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta} M}\right)^2\right]^{\gamma/2\beta},$$

откуда

$$M^2 = \frac{|\tau|^{2\beta}}{\tilde{b}^{2\beta}} \left(1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi}\right),$$

где $\alpha' = 2 - \gamma - 2\beta$, или

$$M = \begin{cases} \dfrac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta}} \sim |\tau|^{\beta} & \text{в случае} \quad \alpha' > 0, \\ \dfrac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta}} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi/2} & \text{в случае} \quad \alpha' = 0, \end{cases}$$

т. е. при $\alpha' = 0$ характер исчезновения спонтанной намагниченности при $\tau \to 0$ степенным законом уже не аппроксимируется. Для дальнейшего нам понадобится выражение для производной $\left(\partial M^2 / \partial \tau\right)$ в пределе $H = 0$ (т. е. $M = M(\tau, 0) = M_0(\tau)$). Сохраняя только самые сильные члены при $\alpha' = 0$, получим

$$\left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau}\right)_{H=0} = -\frac{\partial M^2}{\partial |\tau|} = -2\beta \frac{|\tau|^{2\beta-1}}{\tilde{b}^{2\beta}} \left(1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi}\right) + \ldots,$$

а также

$$\frac{1}{4M^2} \left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau}\right)^2_{H=0} = \frac{\beta^2 |\tau|^{2\beta-2}}{\tilde{b}^{2\beta}} \left(1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi}\right) + \ldots,$$

Для обратной восприимчивости в парамагнитной области $\tau > 0$, когда при $H \to 0$ намагниченность $M \to 0$, получаем прежний результат

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\tau} = \tilde{a}\tau^{\gamma} \quad \text{или} \quad \chi = \lim_{H \to 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\tau} = \frac{1}{\tilde{a}} |\tau|^{-\gamma}.$$

В области $\tau < 0$ при $H \to 0$ намагниченность стремиться к спонтанной своей величине $M(\tau, H) \to M(\tau, 0) = M_0(\tau) \neq 0$, поэтому

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\tau}\Big|_{M=M_0} = \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma} \frac{\gamma}{\beta} M^{\gamma/\beta} \left[1 - |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi} \left(\frac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta} M}\right)^2\right]^{\gamma/2\beta} +$$

$$+ \tilde{a}\tilde{b}^{\gamma} M^{\gamma/\beta} \left[1 - |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi} \left(\frac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta} M}\right)^2\right]^{\gamma/2\beta - 1} \cdot \frac{\gamma}{2\beta} \cdot 2|\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi} \left(\frac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta} M}\right)^2.$$

Учитывая, что при подстановке $M = M_0(\theta)$ двучлен в квадратных скобках становится равным $\left[1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi}\right]^{-1}$, получаем, что в первом слагаемом зависимость

от $(-\lambda \ln|\tau|)^{\xi}$ выпадает, поэтому в результате имеем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\tau}\Big|_{M=M_0} = \tilde{a}\frac{\gamma}{\beta}|\tau|^{\gamma}\left(1+|\tau|^{\alpha'}(-\lambda\ln|\tau|)^{\xi}\right) =$$

$$= \begin{cases} \tilde{a}\dfrac{\gamma}{\beta}|\tau|^{\gamma} & \text{в случае} \quad \alpha' > 0, \\ \tilde{a}\dfrac{\gamma}{\beta}|\tau|^{\gamma}(-\lambda\ln|\tau|)^{\xi} & \text{в случае} \quad \alpha' = 0. \end{cases}$$

Для определения особенности теплоемкости воспользуемся еще раз знакомой формулой

$$C_H - C_M = \frac{\theta}{\theta_0^2}\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H^2\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\tau} = \frac{\theta}{\theta_0^2}\frac{1}{4M^2}\left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau}\right)_H^2\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\tau}.$$

Подставляя сделанные ранее заготовки, получаем при $\tau < 0$ ($|\tau| \to 0$) и $H = 0$

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0}\frac{\tilde{a}\beta\gamma}{\tilde{b}^{2\beta}}|\tau|^{-\alpha'}\left(1+|\tau|^{\alpha'}(-\lambda\ln|\tau|)^{\xi}\right)^2,$$

откуда следует, что при $\alpha' = 2-\gamma-2\beta > 0$

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0}\frac{\tilde{a}\beta\gamma}{\tilde{b}^{2\beta}}|\tau|^{-\alpha'} \sim |\tau|^{-\alpha'};$$

$$M(\tau,0) = M_0(\tau) = \frac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta}} \sim |\tau|^{\beta}; \quad \chi = \frac{\beta}{\tilde{a}\gamma}|\tau|^{-\gamma} \sim |\tau|^{-\gamma},$$

и при $\alpha' = 0$

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0}\frac{\tilde{a}\beta\gamma}{\tilde{b}^{2\beta}}(-\lambda\ln|\tau|)^{2\xi}.$$

Желая в этой уже однопараметрической модели ($\gamma = 2-2\beta$) получить чистую логарифмическую зависимость теплоемкости от $\tau$, положим параметр $\xi = 1/2$. Тогда для теплоемкости, спонтанной намагниченности и восприимчивости получаем

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0}\frac{2\tilde{a}\beta(1-\beta)}{\tilde{b}^{2\beta}}(-\lambda\ln|\tau|) \sim (-\lambda\ln|\tau|);$$

$$M(\tau,0) = M_0(\tau) = \frac{|\tau|^{\beta}}{\tilde{b}^{\beta}}(-\lambda\ln|\tau|)^{1/4}; \quad \chi = \frac{\beta}{2\tilde{a}(1-\beta)}|\tau|^{-2(1-\beta)}(-\lambda\ln|\tau|)^{-1/2}.$$

В параметрической области $\tau > 0$ все проще: так как вдоль критической «изохоры» $M = 0$ в этой области $H = 0$, потенциал $\mathscr{F}(\theta, H; M) = \mathscr{F}_0(\theta)$, то $C_M|_{H=0} = C_H|_{H=0} = C_0(\theta)$ (т. е. показатель $\alpha = 0$), а восприимчивость $\chi$ определяется обобщенным законом Кюри—Вейсса, $\chi \sim \tau^{-\gamma}$.

Восстановить особенность потенциала $\mathscr{F}(\theta, H; M)$ при $H = 0$ по теплоемкости уже труда не представляет (см. аналогичную процедуру в п. з)). Обозначая уже без ненужных штрихов $2-2\beta-\gamma = \alpha$, считая $0 < \alpha < 1$ и предоставляя читателю самостоятельно брать несложные интегралы (важны только главные члены), выпишем сразу каким должен быть ответ для главной асимптотической при $\tau \to 0$ части

потенциала:

$$\Delta\mathscr{F}_\lambda = -A\frac{\theta_0}{(2-\alpha)(1-\alpha)}\tau^{2-\alpha}\left(1-\lambda\tau^\alpha\ln|\tau|\right),$$

откуда для энтропии

$$\Delta S_\lambda = -\frac{\partial\Delta\mathscr{F}_\lambda}{\partial\theta} = -\frac{1}{\theta_0}\frac{\partial\Delta\mathscr{F}_\lambda}{\partial\tau} = \frac{A}{1-\alpha}\tau^{1-\alpha}\left(1-\frac{2}{2-\alpha}\lambda\tau^\alpha\ln|\tau|\right) =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{A}{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} & \text{в случае } 0<\alpha<1, \\ A\tau(-\lambda\ln|\tau|) & \text{в случае } \alpha=0, \end{cases}$$

и, наконец, для теплоемкости (как проверки правильности формулы для $\Delta\mathscr{F}_\lambda$)

$$\Delta C_H = A\tau^{-\alpha}\left(1-\frac{2}{(2-\alpha)(1-\alpha)}\lambda\tau^\alpha\ln|\tau|\right) = \begin{cases} A\tau^{-\alpha} & \text{в случае } 0<\alpha<1, \\ A(-\lambda\ln|\tau|) & \text{в случае } \alpha=0, \end{cases}$$

где в соответствии с проведенным ранее расчетом коэффициент $A = \widetilde{a}\beta\gamma/\widetilde{b}^{2\beta}\theta_0$ и показатель $\gamma = 2(1-\beta)-\alpha$.

Подведем некоторые итоги данному пункту к) (включая и задачи из § 13, связанные с изложенным выше материалом).

Во-первых, если первоначальный вариант теории вырос, исходя из вполне определенных физических представлений о возникновении в ферромагнетике ниже точки Кюри эффективного молекулярного поля (см. том 2, гл. 3), составляющих основу полуфеноменологической теории Вейсса, то произведенное нами дальнейшее обобщение этой теории представляется откровенно формальным. На феноменологическом уровне можно предложить и другие более или менее удачные варианты видоизменения первоначального уравнения состояния $H = H(\theta, M)$. Поэтому гипотеза Видома, включающая два момента, — предположение о структуре этого уравнения состояния, $H = M\Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right) = M\lambda^{-\gamma}\Phi\left(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}\right)$, и предположение о полном подобии всех фазовых переходов $\lambda$-типа и критических явлений, — оказались столь привлекательной именно потому, что она в едином своем акте позволила полностью снять проблему произвола в выборе конкретной модели магнетика. При этом мы молчаливо полагаем, что функция двух аргументов $\Phi$ такова, что поверхность термодинамических состояний $H = H(\theta, M)$ (см. рис. 64-А) как бы натянутая на кривую спонтанной намагниченности $M = M_0(\theta)$, лежащую в плоскости $H = 0$, вне области критической точки $\tau = 0$, $M = 0$ не имеет более никаких аналитических особенностей.

Рассмотренный нами в этом пункте вариант обобщения теории Ландау на произвольные значения критических индексов явился одновременно и показательным примером, позволяющим все необходимые расчеты выполнить до конца на самом элементарном уровне, и наводящим соображением в пользу гипотезы Видома. Заметим, кстати, что эта в целом простая модель не лишена недостатков, в частности, фигурирующая в уравнении состояния $H = H(\theta, M)$ конструкция $\widetilde{a}\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma$, навязанная структурой коэффициента $A(\tau)$ в первоначальной модели, имеет особенность второй производной вдоль изотермы $\tau = 0$ (т. е. как бы след фазового перехода порядка выше второго и тем более выше рассматриваемого нами $\lambda$-перехода).

Во-вторых, в силу самой конструкции потенциала $\mathscr{F}(\theta, H; M)$, как мы уже отмечали выше, в надкритической области $\tau > 0$ вдоль критической «изохоры» $M = 0$ (при этом одновременно $H = 0$) теплоемкость магнетика в любом рассмотренном нами выше варианте при $\tau \to 0$ не обнаруживает какой-либо тенденции иметь особенность: $C_H = C_M = C_0(\theta)$, и критический показатель $\alpha$ при $\tau > 0$ всегда равен нулю. Иными словами, рассмотренная выше теория с ее обобщениями (но все равно

как бы по-наследству основывающаяся на концепции молекулярного поля, пропорционального $M_0(\theta)$, и связывающая $\lambda$-особенность с его поведением при приближении к критической точке) обслуживает, по-существу, только область $\tau < 0$ (в области $\tau > 0$ она дает только обобщенный закон Кюри—Вейсса для намагниченности).

В-третьих, закон подобия по своей структуре и по своей идее, являясь асимптотическим, гарантирует только степенную асимптотику рассчитываемых с его помощью величин (в законе подобия фигурируют только степенные конструкции). Поэтому попытки честным образом получить в рамках этой гипотезы (без ее модернизации и видоизменения) более слабую асимптотику (в частности, логарифмическую для $C_H$) могут носить характер превышения заранее обусловленной асимптотической точности (тем более со стороны $\tau > 0$, где подобная особенность в данной теории не может возникнуть в принципе).

В-четвертых, на показательном примере мы убедились, что для того, чтобы в теплоемкости $C_H$ (в той ее части, которая обусловлена магнитными свойствами системы) появилась бы зависимость от $\zeta = (-\lambda \ln|\tau|)$, необходимо отказаться от гипотезы подобия в ее степенном варианте. Кроме того, для появления логарифмической зависимости от $\tau$ теплоемкости $C_H$, выражаемой через производные $(\partial M/\partial\tau)_H$ и $(\partial H/\partial M)_\tau$, асимптотика последних также должна видоизмениться, причем, не в форме появления дополнительных к ним слагаемых, а в виде сомножителей, содержащих в $\zeta(\tau)$ в соответствующих степенях, что никак не следует из упомянутого выше закона подобия (см. задачу 67), и это еще раз говорит о том, что логарифмические (или какие иные) уточнения в поведении $C_H$ в случае $\alpha = 0$, полученные в рамках подхода, основанного на гипотезе подобия, могут оказаться спорными.

Таким образом, если даже ограничиться только сказанным выше, то становится понятным, что не следует переоценивать изложенный в данном п. к) подход и получаемые с его помощью выводы, сколь привлекательной не была бы голубая мечта идеалиста единой формулой описать многообразие окружающего нас мира.

Можно лишь говорить о возможности существования класса систем, поведение которых укладывается в рассматриваемую нами схему (например, удовлетворяют закону подобия), не забывая при этом, что имеются примеры и таких моделей статистических систем с фазовым переходом $\lambda$-типа, которые сделанным нами общим выводам не удовлетворяют.

## § 7. Обсуждение

Остановимся на некоторых общих итоговых моментах проведенного в данной главе макроскопического рассмотрения термодинамических систем.

**1.** Прежде всего мы уяснили основные положения и характер термодинамического подхода к исследованию систем многих тел. Наиболее важным из этих положений явилось введение понятия, что такое термодинамическая система, что такое и как фиксируется ее состояние, каким основным постулатам должна удовлетворять описывающая ее особенности теория. Именно эти моменты сохраняют свою «стабильность» при любых подходах к исследованию систем, включая и микроскопическую теорию, использующую все эти понятия, так сказать, в готовом виде.

**2.** Так как рассмотренная в этой главе теория была макроскопической, то это фактически заранее и определило ее основной недостаток: конкретизируя термодинамическую систему с помощью уравнений состояния (т. е. по ее макроскопической реакции на внешнее макроскопическое же воздействие разного типа), мы получали возможность рассчитывать любые другие макроскопические характеристики системы. Таким образом, то, что вкладывалось в теорию, и то, что получалось в виде

результата, оказывалось по «качеству» совершенно однородным, а весь аппарат феноменологической термодинамики как бы служил установлению всех возможных связей между различными термодинамическими свойствами рассматриваемой системы (заметим в оправдание, что каждая такая связь, подтверждаемая, как правило, экспериментальными исследованиями, каждый раз подтверждала и правомерность, и непогрешимость всего термодинамического подхода в целом). Чтобы выйти из этого замкнутого круга макроскопических идей и результатов, необходимо привлечь иные подходы. Этому служит микроскопическая теория, к рассмотрению которой мы перейдем в следующей главе (см. том 2, гл. 1).

**3.** Данная глава не охватывает всего круга даже макроскопических явлений, характерных для термодинамических систем. Это связано прежде всего с двумя взятыми нами на себя ограничениями: а) используемые для описания состояния системы параметры, являясь средними значениями, не флуктуируют; б) мы отказались от описания явлений, в которых присутствуют различного характера потоки. Этот общий дефект «квазистатического» подхода будет частично преодолен в томе 3, гл. 1, 4 (там мы установим естественную связь теории термодинамической устойчивости, рассмотренной в § 6, с теорией флуктуаций, рассмотрим вытекающий из II-2 начала термодинамики вопрос о направленности процессов, происходящих в термодинамических системах, о макроскопических явлениях переноса и т. д.).

В заключение сделаем краткий обзор задач и дополнительных вопросов к этой главе. Задачи § 1 посвящены довольно несложным математическим вопросам, напоминание которых (помимо восстановления в памяти чисто математического аспекта проблемы) несколько проясняет, в чем состоит постулирующий момент II начала термодинамики. Цикл задач § 2 также не вполне традиционен для руководств по термодинамике: в них приведены примеры непосредственных оценок критериев квазистатичности процессов разного типа, реально происходящих в системах типа газа. Остальные параграфы посвящены в основном характерным представителям традиционных задач, содержание которых вполне точно отражено в названиях соответствующих параграфов. Из внепрограммных сюжетов в них включены несколько несложных и достаточно известных задач по технической термодинамике (цикл Ренкина и др.), газодинамике (течение идеального газа по трубам, включая рассмотрение сопла Лаваля) и термодинамике слабых растворов. В разделах, посвященных фазовым переходам, к таким необязательным задачам относятся расчет высотного градиента температуры в атмосфере Земли с учетом конденсации водяного пара, теорема Видома о критических индексах, рассмотрение свойств газа Ван-дер-Ваальса в области критической точки и некоторые другие задачи.

# Задачи и дополнительные вопросы

## § 1. Некоторые математические вопросы

**Задача 1.** Показать, что если три величины $x$, $y$, $z$ связаны соотношением $f(x, y, z) = 0$, то имеет место соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1.$$

*Решение.* Связь $f(x, y, z) = 0$ определяет каждую из величин $x$, $y$, $z$ как функцию двух остальных. Положим, например, что $z = z(x, y)$. Тогда приращение

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

представляется как сумма величин, пропорциональных независимым приращениям $dx$ и $dy$. Если же эти последние приращения выбрать так, чтобы $dz = 0$, т. е. $dx = (\partial x/\partial y)_z\, dy$, то, разделив на $dy$, получим

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x,$$

откуда непосредственно и следует написанное в условии задачи соотношение.

Использованный выше способ обозначения частных производных, например $(\partial z/\partial x)_y$ вместо $\partial z(x, y)/\partial x$, в данной задаче совершенно не обязателен. Однако он принят в термодинамике, так как на практике оказывается более удобным указать фиксируемые величины, чем полностью выписывать аргументы дифференцируемой функции (тем более что выбор этих аргументов чаще всего неоднозначен). Сохранение этой традиции в термодинамике поддерживается также и определенной наглядностью такого способа обозначения, когда физическая величина дифференцируется по другой (тоже физической величине) при фиксации определенных параметров системы.

В качестве величин $(x, y, z)$ могут фигурировать разные термодинамические переменные, например $(p, v, \theta)$ и т. п. Если число параметров, описывающих систему, более трех, то указанное соотношение имеет место по отношению к любой тройке из них при условии, что остальные параметры фиксированы. Примерами использования полученной формулы могут служить соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{pN} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VN} \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N},$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial H}\right)_{SV} = \left(-\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{\theta V} \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{HV},$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_{MV} = \left(-\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\theta V} \Big/ \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_{HV}$$

и т. д., которые используются в основном тексте и задачах. ▷

**Задача 2.** Рассмотреть математическую сторону процедуры аппроксимации произвольного квазистатического цикла мелкоступенчатой фигурой, составленной из участков изотерм и адиабат, использованной в § 4, п. г) (см. рис. 22) при установлении эквивалентности формулировок II начала Карно и Клаузиуса.

*Решение.* Идея обсуждаемой процедуры достаточно наглядно изображена на рис. 22. С математической точки зрения переход к пределу $n \to \infty$ приводит к появлению так называемого криволинейного интеграла 2-го рода (в нашем случае — по произвольному замкнутому контуру), записываемого обычно как

$$I = \oint \mathrm{P}(x, y)\, dx + \mathrm{Q}(x, y)\, dy,$$

где для каждого горизонтального кусочка пути $\Delta x_i$ (кусочка изотермы $\theta = \theta_i$) функция $\mathrm{P}(x, y)$ имеет совершенно определенный физический смысл

$$\mathrm{P}^{(i)}\Delta x_i = \begin{cases} \dfrac{\delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} & \text{по верхней «лестнице» 1—2—3,} \\ -\dfrac{\delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} & \text{по нижней «лестнице» 3—4—1,} \end{cases}$$

в то время, как вдоль вертикальных кусочков $\Delta y_i$ (кусочков адиабат $\delta Q = 0$) $\mathrm{Q}^{(i)}\Delta y_i = 0$. Так как для каждого столбика $\Delta x_i$ согласно теореме Карно

$$\left(\mathrm{P}_1^{(i)} - \mathrm{P}_2^{(i)}\right)\Delta x_i = \left(\frac{\delta Q_1}{\theta_1} + \frac{\delta Q_2}{\theta_2}\right)^{(i)} = 0,$$

то возникающее вследствие этого равенство нулю всего интеграла $I = 0$ означает, что функция $\mathrm{P}(x, y)$ не может зависеть от $y$, иначе оставшаяся под знаком интеграла часть $\mathrm{P}\,dx$ не образует полного дифференциала. Переходя к первообразной функции $\mathrm{P}\,dx = d\Phi(x)$ и учитывая, что в данном случае переменная $x$ — это $S$, мы приходим к интегральному равенству Клаузиуса, в котором энтропия измеряется в измененном $\Phi$-масштабе (проще, что эквивалентно предыдущему, было бы сразу положить $\mathrm{P} = 1$, тогда $dx = dS$ без масштабных изменений энтропии).

Может показаться, что приведенное выше рассуждение существенно использует выбор переменных $(\theta — S)$, то есть получающееся из следствия теоремы Карно соотношение $\delta Q/\theta = dS$, где $S$ — однозначная функция термодинамического состояния, как бы незаметно подсовывается.

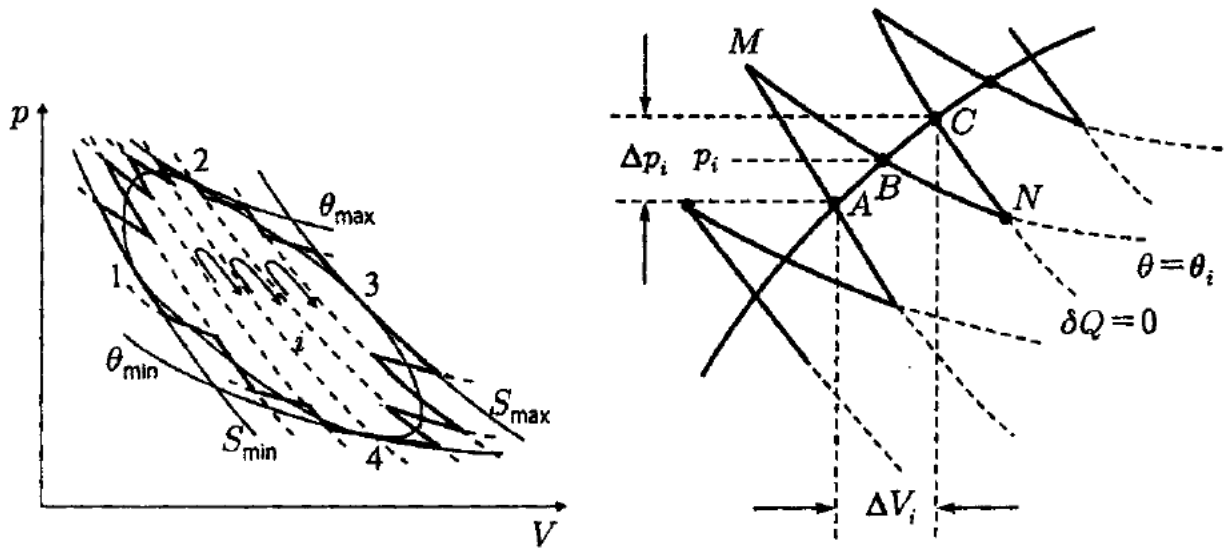



**Рис. 66.** Произвольный замкнутый контур (см. рис. 22) в $(p—V)$-координатах и его аппроксимация зубчатой фигурой, состоящей из кусков изотерм и адиабат. Слева — отдельный фрагмент основного рисунка

Чтобы не возникало недоразумений еще и по этому поводу, можно повторить процедуру, не используя $S$ в качестве координаты. Перенесем произвольный замкнутый контур с рис. 22 на $(p—V)$-плоскость, полагая $x = V$ и $y = p$ (см. рис. 66). Как и на рис. 22

мы ради наглядности и простоты рассмотрения выберем сетку изотерм $\theta = \theta_i$ так, чтобы они пересекали фрагменты исходного контура ровно посередине. Получающаяся зубчатая фигура из кусочков изотерм и адиабат имеет тот же смысл, что и ступеньки на рис. 22, хотя выглядит далеко не столь эстетично. Интеграл по зубчатому контуру вследствие теоремы Карно по-прежнему равен нулю. Для установления равенства Клаузиуса нам достаточно сопоставить этот интеграл с интегралом по заданному гладкому замкнутому контуру только в одном (но любом) $i$-м его фрагменте, т. е. для одного «зубца» контура (см. левую часть рис. 66), именно, интегралы от $\delta Q/\theta$ по пути $ABC$ и ломаному пути $AMBNC$. Сохраняя, как это принято в предвкушении предельного перехода к бесконечно малым величинам, точность рассмотрения до второго порядка по дифференциальным отклонениям (у нас это $\Delta V$, $\Delta p$, $\Delta\theta = \theta_{i+1} - \theta_i$ и т. д.) исключительно, замечаем, что вследствие равенства площадей бесконечно малых треугольников $AMB$ и $BNC$ работа системы, совершаемая ею при переходе из состояния $A$ в состояние $B$ по ломаному пути $AMBNC$ и по фрагменту исходного контура $ABC$ имеют одну и ту же величину. Вследствие однозначности внутренней энергии равными оказываются и величины $\Delta\mathscr{E}_i = \mathscr{E}_C - \mathscr{E}_A$. Если, наконец, сохраняя условленную дифференциальную точность, мысленно вынести, в соответствии с теоремой о среднем, значение температуры в средней точке $B$ (т. е. $\theta = \theta_i$) за знак интеграла и вспомнить, что $\Delta Q = d\mathscr{E} + p\,dV$, то для каждого в пределе бесконечно малого $i$-го кусочка $AC$

$$\int\limits_{AMBNC} \frac{\delta Q}{\theta} = \int\limits_{ABC} \frac{\delta Q}{\theta}.$$

Складывая их в замкнутый контур, мы приходим к равенству Клаузиуса $\oint \delta Q/\theta = 0$ как следствию теоремы Карно. ▷

**Задача 3.** Показать, что дифференциальная форма двух переменных

$$\delta Q = M(x, y)\,dx + N(x, y)\,dy$$

всегда имеет интегрирующий множитель $\beta(x, y)$, такой, что

$$\beta\,\delta Q = dU(x, y),$$

и сформулировать процедуру его нахождения.

*Решение.* Если заданная дифференциальная форма с самого начала представляет полный дифференциал некоторой функции $U(x, y)$, т. е.

$$M\,dx + N\,dy = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy,$$

то вследствие

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

функции $M(x, y)$ и $N(x, y)$ удовлетворяют условию

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y,$$

и наоборот, если $M$ и $N$ удовлетворяют этому соотношению, то заданная форма представляет собой полный дифференциал. Отметим, что, полагая $U(x, y) = C$, мы получаем на плоскости $(x, y)$ семейство непересекающихся кривых $y = y(x, C)$ (рис. 67), являющихся решением дифференциального уравнения $dU = 0$, т. е.

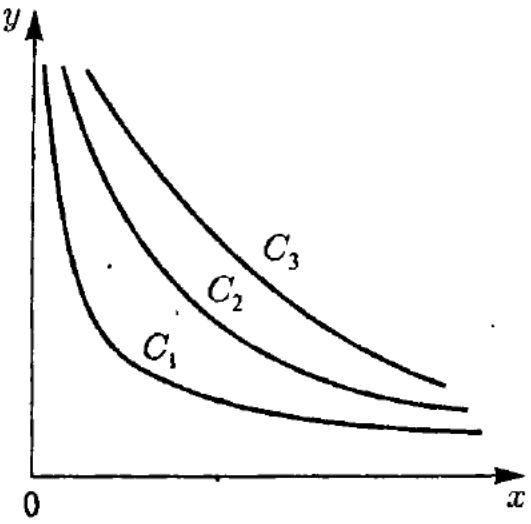



**Рис. 67.** Уровни функции $U(x, y) = C$, являющейся решением уравнения $\delta Q = 0$

$$M\,dx + N\,dy = 0$$

или

$$y' = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)}.$$

Положим теперь, что функции $M(x,y)$ и $N(x,y)$ написанному выше условию не удовлетворяют и $\delta Q$ полным дифференциалом не является. Покажем, что можно найти такую функцию $\beta(x,y)$, умножив на которую исходную дифференциальную форму $\delta Q$, мы получим, что $\beta(x,y)\,\delta Q = dU(x,y)$, т. е.

$$\beta M\,dx + \beta N\,dy = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy.$$

Из условия

$$\frac{\partial(\beta M)}{\partial y} = \frac{\partial(\beta N)}{\partial x}$$

имеем

$$N\frac{\partial \beta}{\partial x} - M\frac{\partial \beta}{\partial y} = \beta\left(\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x}\right),$$

откуда

$$N\frac{\partial \ln\beta}{\partial x} - M\frac{\partial \ln\beta}{\partial y} = \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Это линейное неоднородное дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка типа

$$P\frac{\partial z}{\partial x} + Q\frac{\partial z}{\partial y} = R,$$

где $z = \ln\beta$, $P = N(x,y)$, $Q = -M(x,y)$, $R = \partial M/\partial y - \partial N/\partial x$. Решение таких уравнений обычно ищется в неявном виде

$$V(x,y,z) = 0 \quad (\text{или const}).$$

Учитывая, что

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x}dx + \frac{\partial V}{\partial y}dy + \frac{\partial V}{\partial z}dz = 0,$$

откуда непосредственно следует, что

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x}\Big/\frac{\partial V}{\partial z}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\partial V}{\partial y}\Big/\frac{\partial V}{\partial x},$$

получаем для функции $V(x,y,z)$ уже однородное уравнение

$$P\frac{\partial V}{\partial x} + Q\frac{\partial V}{\partial y} + R\frac{\partial V}{\partial z} = 0,$$

которому соответствует система двух обыкновенных дифференциальных уравнений (уравнений для характеристик)

$$\frac{dx}{P} = \frac{dy}{Q} = \frac{dz}{R}.$$

Выбирая первым из них уравнение

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Q}{P} = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)},$$

мы можем записать его решение в виде $y = y(x, C_1)$, разрешая которое относительно константы интегрирования $C_1$,

$$C_1 = \varphi_1(x,y),$$

мы получаем первый интеграл системы, являющийся также и интегралом исходного уравнения $M\,dx + N\,dy = 0$. Правая часть второго дифференциального уравнения

$$\frac{dz}{dx} = \frac{R}{P} \quad \left(\text{или уравнения } \frac{dz}{dy} = \frac{R}{Q}\right),$$

не зависит от $z$, что сразу определяет вторую константу интегрирования — произвольный сдвиг начала отсчета переменной $z$. Интегрируя это уравнение с учетом полученной связи

$\varphi_1(x, y) = C_1$, приходим к решению, разрешенному относительно $z$

$$z = C_2 + \varphi_2(x, y),$$

которое является частным решением для интегрирующего множителя $\beta$:

$$\beta(x, y, z) = \text{const} \cdot e^{\varphi_2(x,y)}.$$

Располагая первыми интегралами $C_1$ и $C_2$ рассмотренной системы дифференциальных уравнений, можно записать и общее решение исходного неоднородного уравнения (или однородного уравнения $dV = 0$) в виде произвольной функции от констант $C_1$ и $C_2$,

$$V(x, y, z) = \Phi(C_1, C_2) = \Phi(\varphi_1(x, y), z - \varphi_2(x, y)) = 0,$$

разрешая которое относительно $C_2 = z - \varphi_2(x, y)$, получим

$$z = \varphi_2(x, y) + \Psi(\varphi_1(x, y)),$$

где $\Psi(C_1)$ — произвольная функция своего аргумента, или, переписывая это соотношение для интегрирующего множителя $\beta(x, y)$ исходной дифференциальной формы двух переменных $\delta Q$

$$\beta(x, y) = e^z = e^{\varphi_2(x,y)}\mathrm{X}(\varphi_1(x, y)),$$

где $\mathrm{X}(C_1) = \exp\{\Psi(x, y)\}$ — произвольная функция своего аргумента. Из этого соотношения в частности следует, что если $\beta(x, y)$ является интегрирующим множителем дифференциальной формы $\delta Q$, то

$$\beta_1(x, y) = \beta(x, y)\mathrm{X}_1(\varphi_1(x, y)),$$

где $\mathrm{X}_1(C_1)$ — произвольная функция интеграла $C_1 = \varphi_1(x, y)$ однородной дифференциальной формы $M dx + N dy = 0$, также является интегрирующим множителем этой формы.

Обычно на практике нас вполне удовлетворяет частное решение для $\beta$, поэтому произвольную функцию $\mathrm{X}(\varphi_1(x, y))$ стараются выбрать так, чтобы решение для $\beta$ выглядело бы наиболее экономным. Частный случай реализации этой программы приведен в следующей задаче.

Рассмотренные выше чисто математические проблемы небезинтересны при обсуждении основных положений термодинамики. Действительно, если мы будем рассматривать систему типа газа или жидкости с фиксированным числом частиц, то I начало запишется как

$$\delta Q = C_{VN}\, d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] dV,$$

и наличие интегрирующего множителя у этой формы не является аксиоматическим утверждением. Доказать же, что для термодинамической системы он может быть только функцией температуры $\theta$, можно методом, использованным в § 4 в части обсуждения II начала термодинамики. ▷

**Задача 4.** Найти интегрирующий множитель дифференциальной формы

$$\delta Q = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right] dV,$$

выражающей I начало, если в качестве системы выбран идеальный газ:

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} = C_{VN} = N c_{VN} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} = 0, \quad pV = N\theta.$$

*Решение.* Эта задача является математическим упражнением к материалу, рассмотренному в предыдущей задаче. Заметим сразу, что среди приведенных условий, определяющих идеальный газ, одно — $(\partial \mathscr{E}/\partial V)_{\theta N} = 0$ — с термодинамической точки зрения является излишним: согласно § 2 и 4 для задания системы достаточно двух уравнений состояния $pv = \theta$ и $c_{VN} = \text{const}$.

Проведем выкладку, исходя из формы $\delta Q/N$. В ней будут фигурировать только неаддитивные величины. Имеем

$$M(\theta, v) = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_{VN} = \text{const}, \quad N(\theta, v) = \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right] = p = \frac{\theta}{v},$$

поэтому уравнение для $\ln \beta$ будет иметь вид

$$\left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right]\frac{\partial \ln \beta}{\partial \theta} - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v \frac{\partial \ln \beta}{\partial v} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta\, \partial v} - \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial \theta} - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v.$$

Отметим попутно, что из этого уравнения, в частности, следует: если

$$\left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right] = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v,$$

то существует частное решение $\beta = \beta(\theta)$, такое, что

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln 1/\theta} = 1 \quad \Longrightarrow \quad \beta = \text{const}\,\frac{1}{\theta},$$

и наоборот (обратное утверждение рассмотрено в § 4). Для нашей упрощенной модельной системы уравнения, определяющие первые интегралы, имеют вид

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln 1/\theta} = \frac{\theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v}{\left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right]} = 1 \qquad \Longrightarrow \quad C_1 = \beta\theta,$$

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln v} = \frac{v\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v} = \frac{1}{c_{VN}} \qquad \Longrightarrow \quad C_2 = \beta v^{-1/c_{VN}},$$

и общее решение для интегрирующего множителя I начала может быть найдено из уравнения

$$\Phi\left(\beta\theta, \beta v^{-1/c_{VN}}\right) = 0,$$

где $\Phi$ — произвольная функция своих аргументов.

Рассмотрим два частных выбора этой функции. Пусть

$$\Phi\left(\beta\theta, \beta v^{-1/c_{VN}}\right) = \beta\theta - 1, \quad \text{т.е.} \quad \beta = \frac{1}{\theta}.$$

Тогда уравнение

$$ds = \beta\frac{\delta Q}{N} = \frac{1}{\theta}\left(c_{VN}\, d\theta + \frac{\theta}{v}\, dv\right) = d \ln \theta^{c_{VN}} + d \ln v$$

определяет решение

$$s(\theta, v) = c_{VN} \ln \theta + \ln v + s_0.$$

Пусть теперь

$$\Phi\left(\beta'\theta, \beta' v^{-1/c_{VN}}\right) = \beta' v^{-1/c_{VN}} - 1, \quad \text{т.е.} \quad \beta' = v^{1/c_{VN}}.$$

Тогда

$$\frac{1}{c_{VN}}\, ds' = v^{1/c_{VN}}\, d\theta + \theta\frac{1}{c_{VN}} v^{1/c_{VN}-1}\, dv = d\left(\theta v^{1/c_{VN}}\right),$$

и мы получим

$$s'(\theta, v) = c_{VN}\theta v^{1/c_{VN}} + s_0'.$$

Не надо смущаться, что мы получили вроде бы разные результаты. Во-первых, $s$ и $s'$ выражаются друг через друга:

$$s' = c_{VN} \exp\left\{\frac{s - s_0}{c_{VN}}\right\} + s_0', \quad s = c_{VN} \ln \frac{s' - s_0'}{c_{VN}} + s_0,$$

и, приравнивая $s$ и $s'$ константе, мы получим одно и то же семейство адиабат. Во-вторых,

$$\beta' = \beta\frac{s'}{c_{VN}} = \beta\left(\exp\left\{\frac{s - s_0}{c_{VN}}\right\} + \frac{s_0'}{c_{VN}}\right),$$

что полностью согласуется с замечанием, сделанным в конце предыдущей задачи. Кроме этих двух существует, конечно, бесконечно много других решений. ▷

**Задача 5.** Определить условия, при которых между тремя переменными $x$, $y$, $z$, дифференциалы которых $dx$, $dy$, $dz$ подчинены линейному соотношению

$$P(x, y, z)\,dx + Q(x, y, z)\,dy + R(x, y, z)\,dz = 0, \qquad (\Pi)$$

называемому уравнением Пфаффа, существуют:

а) одно соотношение

$$\Phi(x, y, z) = C \quad \text{или} \quad z = z(x, y; C),$$

т. е. уравнение Пфаффа допускает две независимые переменные;
б) два соотношения, т. е. решение уравнения (П) определяется одной независимой переменной.

*Решение.* а) Выясним условия, при выполнении которых уравнение (П) удовлетворяется функцией $z = z(x, y)$. Предположив это, мы имеем

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x}\,dx + \frac{\partial z}{\partial y}\,dy,$$

откуда сразу с помошью уравнения (П) следует

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{P}{R}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{Q}{R}.$$

Однако эта система уравнений для $z$ не всегда совместна. Для обеспечения этой совместности потребуем, чтобы равенство смешанных производных

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\right)\right]_y$$

выполнялось тождественно при всех $x$ и $y$. Подставляя сюда производные $\partial z/\partial x$ и $\partial z/\partial y$, выраженные через функции $P$, $Q$, $R$, получим

$$-\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{P}{R}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{P}{R}\right)\frac{Q}{R} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Q}{R}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{Q}{R}\right)\frac{P}{R},$$

откуда, выполняя дифференцирование и переставляя слагаемые, получим искомое условие в виде

$$P\left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z}\right) + Q\left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x}\right) + R\left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) = 0. \qquad (\Pi^*)$$

Если ввести вектор $\vec{V} = (P, Q, R)$, то это условие, при котором уравнение (П) интегрируется одним соотношением, запишется как

$$(\vec{V} \cdot \operatorname{rot} \vec{V}) = (\vec{V} \cdot [\nabla \times \vec{V}]) = 0.$$

Отметим, что, взяв дифференциал от соотношения $\Phi(x, y, z) = C$, являющегося решением исходного уравнения (П), мы получим также линейную по $dx$, $dy$, $dz$ форму, которая может отличаться от (П) только общим множителем:

$$0 = d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x}\,dx + \frac{\partial \Phi}{\partial y}\,dy + \frac{\partial \Phi}{\partial z}\,dz = \beta(x, y, z)(\mathbf{P}\,dx + \mathbf{Q}\,dy + \mathbf{R}\,dz),$$

что и доказывает, что уравнение (П), коэффициенты которого удовлетворяют специальному условию (П*), имеет интегрирующий множитель, превращающий эту форму в полный дифференциал некоторой функции $\Phi(x, y, z) = C$.

б) Пусть теперь условие (П*), связывающее коэффициенты $\mathbf{P}$, $\mathbf{Q}$, $\mathbf{R}$ исходного дифференциального соотношения, не выполняется. Будем тогда искать его решение, определяемое одной независимой переменной, например $x$. Тогда имеем вместо (П)

$$\mathbf{P} + \mathbf{Q}\frac{dy}{dx} + \mathbf{R}\frac{dz}{dx} = 0,$$

т. е. мы имеем в этом случае одно обыкновенное дифференциальное уравнение с двумя искомыми функциями. Произвол в этой ситуации для выбора решения оказывается очень большим. Положим, например, $z = \varphi(x, y)$, где $\varphi$ — произвольная функция своих аргументов. Тогда получим обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка относительно оставшейся неизвестной $y = y(x)$:

$$\mathrm{P}(x, y, \varphi(x, y)) + \mathrm{R}(x, y, \varphi(x, y))\frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial x} + \left[\mathrm{Q}(x, y, \varphi(x, y)) + \mathrm{R}(x, y, \varphi(x, y))\frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial y}\right]\frac{dy}{dx} = 0,$$

общее решение которого имеет вид

$$y = y(x, C \mid \varphi).$$

Еще раз подчеркнем, что это решение определяется одной произвольной функцией $z = \varphi(x, y)$, т. е. произвольной поверхностью в пространстве $(x, y, z)$, и одной константой, выбирающей одну кривую из семейства $y = y(x, C \mid \varphi)$ на этой произвольной поверхности. Если использовать и далее эту геометрическую интерпретацию решения уравнения (П), то мы получим, что в случае б) произвол в выборе решения настолько велик, что любые две точки $A_1$ и $A_2$ (рис. 68) могут быть соединены этим решением, в то время как в случае а), когда функции P, Q и R подчинены условию (П*) и дифференциальная форма (П) имеет интегрирующий множитель, решения уравнения (П) образуют непересекающие поверхности $\Phi(x, y, z) = C$ (на рисунке их изображено только две), причем вблизи каждой точки $A_1$, принадлежащей решению $\Phi(x, y, z) = C_1$ можно найти бесконечное число точек $A_2$, не принадлежащих этому решению (т. е. лежащих на поверхности $\Phi(x, y, z) = C_2$, где $C_2 \neq C_1$).

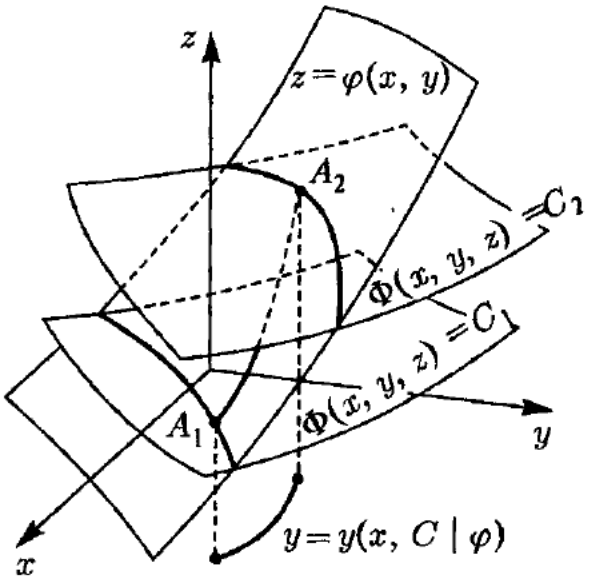



**Рис. 68.** Геометрическая интерпретация решений уравнения Пфаффа в случаях, когда форма (П) имеет интегрирующий множитель и когда не имеет его

Таким образом, мы приходим к выводу, что принцип адиабатической недостижимости Каратеодори (см. § 4, обсуждение II начала), эквивалентный, как мы только что видели на примере трех переменных (для большего числа переменных все еще сложнее, но общий вывод тот же), требованию существования у дифференциальной формы Пфаффа интегрирующего множителя

$$\beta(P\,dx + Q\,dy + R\,dz) = d\Phi$$

по отношению к дифференциальному выражению I начала термодинамики в общем случае, когда число термодинамических переменных может быть любым, является аксиомой, выбирающей возможность а) (частный случай двух переменных, рассмотренный в предыдущей задаче, является приятным исключением). ▷

## § 2. Оценки времен релаксации

**Задача 6.** Оценить время установления равновесных значений давления $p$, равновесных концентраций компонент в смеси газов типа воздуха $n_i$ и температуры, если газ находится при нормальных условиях в сосуде объемом 1 л.

*Решение.* Процессы релаксации в системе должны описываться, естественно, временными уравнениями, включающими указанные выше характеристики. Если подходить к этой проблеме феноменологически, то необходимо рассматривать уравнения типа уравнений гидродинамики неидеальной жидкости смешанного состава. Это очень сложно, да и вряд ли целесообразно, так как любое математически корректное решение этих уравнений даст заранее известный ответ: время полного выравнивания всех характеристик бесконечно. Эффективную же физическую оценку можно сделать и не решая этих уравнений.

Начнем с процесса установления давления. Основной физический механизм выравнивания давления — волна плотности газа, порожденная первоначальным возмущением, т. е. основным из упомянутых выше уравнений, описывающих этот процесс, является уравнение гиперболического типа (для простоты — одномерное)

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

которое в безграничной среде имеет решение типа распространяющихся волн $p(x,t) = f_1(x+ct) + f_2(x-ct)$. Поэтому масштаб времени релаксации давления — это время, за которое эта волна проходит путь $L$ (т. е. от стенки до стенки), т. е.

$$\tau_p \sim \frac{L}{c}.$$

Так как в газе типа воздуха скорость звука $c \approx 300$ м/с $= 3 \cdot 10^4$ см/с, размер сосуда согласно условию $L \approx 10$ см, то время установления давления оказывается порядка $\tau_p \sim 3 \cdot 10^{-4}$ с.

Выравнивание концентраций компонент смеси газов — это уже в основном процесс диффузионного типа, описываемый в простейшем случае уравнением параболического типа (для простоты одномерным)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

В безграничной среде это уравнение (если возмущение в момент $t=0$ имело вид $n(0,x) = \delta(x)$) имеет простое решение типа расплывающегося гауссовского распределения

$$n(t,x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\},$$

откуда средний квадрат размера облака частиц, создающих возмущение однородной системы,

$$\overline{x^2} = \int x^2 n(t,x)\, dx = 2Dt.$$

Если же система ограничена стенками, то размер «кляксы» $\sqrt{\overline{x^2}}$ достигает величины $L$ по прошествии времени

$$\tau_n \sim \frac{L^2}{2D}.$$

В трехмерном случае вследствие $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2}$ будем иметь

$$\tau_n \sim \frac{L^2}{6D}.$$

Коэффициенты диффузии $D$ таких «обиходных» и привычных для нас газов, как $O_2$, $N_2$, $CO_2$ и т. п. по табличным данным составляют величины $D \sim 0{,}14$–$0{,}2$ см$^2$/с, поэтому при $L \sim 10$ см

$$\tau_n \sim \frac{100}{6 \cdot 0{,}2} \approx 100 \text{ с}.$$

Выравнивание температуры $\theta$ связано с исследованием такого же уравнения параболического типа, но в нем вместо коэффициента $D$ стоит коэффициент температуропроводности $K$, который равен коэффициенту теплопроводности, деленному на произведение плотности газа на его удельную теплоемкость. Для газа типа воздуха эта величина оказывается порядка $K \sim 0{,}2$ см$^2$/с (совпадение порядка этой величины с коэффициентом $D$ чисто случайное), так что

$$\tau_\theta \sim \frac{L^2}{6K} \approx 100 \text{ с}.$$

Рассмотренный выше простой пример оценки времени релаксации позволяет сделать и некоторые общие выводы.

Во-первых, оценка времени $\tau$, являющегося существенной величиной при определении квазистатичности термодинамического процесса (см. § 3), производится методами, выходящими за рамки квазистатической термодинамики (как всегда, критерии какого-либо приближения должны определяться в рамках более общего рассмотрения).

Во-вторых, процессы релаксации различных термодинамических характеристик различны и по самому механизму этой релаксации, поэтому времена $\tau$ могут существенно отличаться друг от друга по величине, по-разному зависеть от макроскопических параметров (например, $\tau_p \sim L$, $\tau_n \sim L^2$ и т. п.).

В-третьих, мы рассмотрели выше только «газовый» вариант системы, релаксационные процессы в которой определяются макроскопическими уравнениями движения сплошной среды. При рассмотрении релаксационных процессов, связанных с учетом электромагнитных полей и т. д., проведение необходимых оценок приближается к микроскопическому уровню, так как требует привлечения некоторых параметров уже атомно-молекулярного уровня (время поворота молекулы в поле, время поглощения и испускания фотона и т. д.). Аналогичная ситуация возникает и при рассмотрении релаксационных процессов в локальных областях термодинамических систем, связанных с учетом взаимодействия частиц друг с другом и т. д. (см. § 3). ▷

**Задача 7.** Исследовать возможность применения формул квазистатической термодинамики при определении величины скорости распространения акустического возбуждения в воздухе, считая, что время образования локальных термодинамических характеристик по порядку величины близко к среднему времени свободного пробега молекул газа $\tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с.

*Решение.* Для акустических колебаний частота $\nu \sim 10-10^4$ Гц, длина волны в воздухе $\lambda \sim 3-3 \cdot 10^3$ см. Так как среднее расстояние между частицами

$$a \sim \sqrt[3]{\frac{V_0}{N_0}} = \sqrt[3]{\frac{22{,}4 \cdot 10^3 \text{ см}^3}{6 \cdot 10^{23}}} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ см},$$

то во всем указанном диапазоне частот гидродинамическое приближение (приближение сплошной среды) $\lambda \gg a$ себя оправдывает. Кроме того, периоды колебаний $T \sim 10^{-4}-10^{-1}$ с $\gg \tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с, т. е. акустическую волну можно описывать с помощью локальных характеристик (плотность, давление, температура и т. д.). В простейшем случае это известные уравнения непрерывности и Эйлера

$$\begin{cases} \dot{\rho} + \operatorname{div} \rho\vec{u} = 0, \\ \rho\dot{\vec{u}} + \operatorname{grad} p = \vec{F}_{\text{внешн}} = 0. \end{cases}$$

Выясним теперь, как выравнивается температура вдоль длины волны акустического возмущения. Заимствуя значение коэффициента температуропроводности из таблиц, $K \sim 0{,}2$ см$^2$/с, и выбирая минимальное значение $\lambda \sim 3$ см, получим в соответствии с предыдущей задачей

$$\tau \sim \frac{\lambda^2}{K} \sim 50 \text{ с},$$

т. е. период колебания $T \ll \tau$ (для $\lambda \sim 3$ см, $T \sim 10^{-4}$ с), и никакого выравнивания температуры за время $T$ не происходит, а значит, явлениями теплопроводности между отдельными слоями воздуха в данном случае вообще можно пренебречь и считать процессы сжатия и расширения, связанные с прохождением акустической волны, адиабатическими.

Линеаризуем теперь написанные выше уравнения (что соответствует акустическому приближению), полагая $\rho = \rho_0 + \rho_1$, $\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1$ ($\rho_0$ — равновесная массовая плотность газа, $\rho_0 = m/v$, $\vec{u}_0 = 0$ — равновесная система покоится). Тогда, направив ось $x$ вдоль grad $p$, будем иметь $\vec{u}_1 = (u_1, 0, 0)$ и в соответствии с установленным выше адиабатическим характером изменения давления

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{\text{ад}} = \left(\frac{\partial p(\theta, \rho)}{\partial \rho}\right)_{\text{ад}} \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Получающееся линейное уравнение относительно $\rho_1$

$$\begin{cases} \dot{\rho}_1 + \rho_0 \dfrac{\partial u_1}{\partial x} = 0 \\ \rho_0 \dot{u}_1 + \left(\dfrac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\text{ад}} \dfrac{\partial \rho_1}{\partial x} = 0 \end{cases} \Rightarrow \quad \ddot{\rho}_1 - c^2 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} = 0$$

имеет общее решение

$$\rho_1(t, x) = f_1(x - ct) + f_2(x + ct),$$

где $f_1$ и $f_2$ — произвольные функции, а квадрат скорости звука

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\text{ад}} = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial p}{\partial (1/v)}\right)_{\text{ад}} = \frac{v^2}{m}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}}.$$

В задаче 16 мы покажем, что $\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = -\frac{c_p}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta}$, и если теперь аппроксимировать уравнение состояния газа $p = p(\theta, v)$ простейшим вариантом $pv = \theta$, то

$$c^2 = \frac{c_p}{c_V}\frac{kT}{m}.$$

Полагая $c_p/c_V = 7/5$ (экспериментальное значение $c_p/c_V = 1{,}41$), средний молекулярный вес для воздуха $M = 29$, постоянную Больцмана $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, $m = M/N_0$, получим

$$c \approx \sqrt{0{,}04 \cdot (273 + t)} \cdot 10^3 \text{ м/с},$$

что дает, например, для $t = 0$, 20 и 100°C соответственно значения 331, 349 и 386 м/с, отличающиеся от экспериментальных менее чем на треть процента. ▷

## § 3. Работа в квазистатической термодинамике

**Задача 8.** Написать формулу для работы $\delta W$ пространственно неоднородного газа при его квазистатическом расширении и рассчитать работу $\Delta W$ идеального газа, находящегося в вертикальном цилиндрическом сосуде в поле $U = mgz$, по поднятию поршня с высоты $h_1$ до $h_2$ в случае, если этот процесс является изотермическим.

*Решение.* В § 2, п. 2 а) мы получили для работы пространственно однородной системы, производимой ею при расширении, формулу $\delta W = p\,dV$. В пространственно неоднородном случае эта формула нуждается в уточнении. Рассмотрим участок стенки сосуда (рис. 69), включающего газ, в окрестности точки $\vec{r}$ которой произошла бесконечно малая (но макроскопическая) деформация, приведшая к изменению объема системы на величину $\delta V(\vec{r})$. Давление на стенку в окрестности этой точки определяется некоторым локальным значением $p(\vec{r})$. Мысленно разбивая область $\delta V(\vec{r})$ на маленькие цилиндры и складывая величины $\delta W_i$ для каждого из них, получим

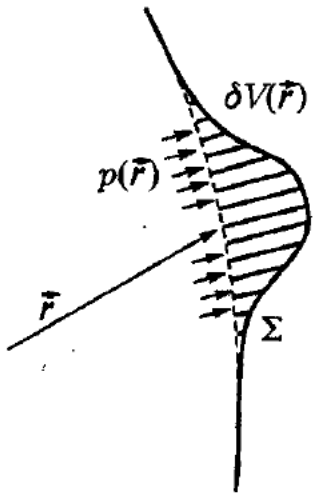



**Рис. 69.** К определению работы газа при деформации стенки сосуда

$$\delta W(\vec{r}) = p(\vec{r})\,\delta V(\vec{r})$$

— работа системы, связанная с ее локальным расширением на заданную величину $\delta V(\vec{r})$. Для расчета работы системы

$$\Delta W = \int_{1\to 2} \delta W(\vec{r})$$

при конечном ее расширении необходимо помимо задания конечной деформации сосуда знать еще и конкретный режим этого расширения.

Рассмотрим один несложный пример расчета $\Delta W$ для намеренно упрощенного случая. Идеальный газ $pv = \theta$ (или $p = n\theta$) в цилиндре высоты $h$ (рис. 70) помещен в однородное поле $U = mgz$, которое создает пространственную неоднородность плотности числа частиц и давления (см. § 6, п. б)):

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/\theta}, \quad p(z) = \theta n(z), \quad n_0 = \frac{N}{V}\frac{mgh/\theta}{1 - \exp\{-mgh/\theta\}}.$$

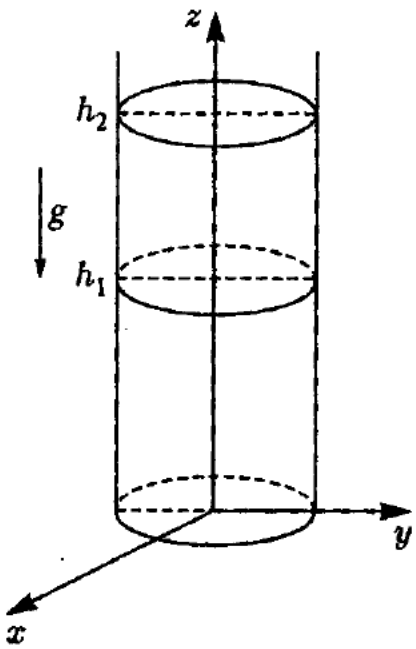



**Рис. 70.** К расчету работы газа, помещенного в однородное поле $U = mgz$, по поднятию поршня

Для простоты будем считать площадь сечения цилиндра $S = 1$ см$^2$, тогда $V = h \cdot 1$, и давление на верхнюю крышку сосуда

$$p(h) = N\theta \frac{mg/\theta}{1 - \exp\{-mgh/\theta\}} e^{-mgh/\theta},$$

откуда для работы газа по поднятию поршня с высоты $h_1$ до $h_2$ в изотермическом варианте имеем

$$\Delta W = N\theta \int_{h_1}^{h_2} \frac{(mg/\theta)\, dh}{\exp\{mgh/\theta\} - 1} = N\theta \ln \frac{1 - \exp\{-mgh_2/\theta\}}{1 - \exp\{-mgh_1/\theta\}}.$$

Расчет неизотермических вариантов квазистатического расширения (например, адиабатического) усложняется вследствие учета зависимости $\theta = \theta(h)$.

Заметим, что если цилиндр, сохраняя свою высоту $h$, будет расширяться в направлении $x$ и $y$, сохраняя при этом геометрию прямого цилиндра, то работа изотермического расширения газа

$$\Delta W = N\theta \ln \frac{V_2}{V_1}$$

совпадает с результатом для пространственно однородного случая. Действительно, в этом случае расширение каждого горизонтального слоя $\Delta z_i$ сохраняющего при $h = \text{const}$ внутри себя постоянное среднее число частиц $N_i$, происходит так же, как в пространственно однородном случае, т. е.

$$\Delta W_i = N_i\theta \ln \frac{V_2^{(i)}}{V_1^{(i)}},$$

но, вследствие того что цилиндр в целом остается прямым,

$$\frac{V_2^{(i)}}{V_1^{(i)}} = \frac{S_2 \Delta z_i}{S_1 \Delta z_i} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{S_2 h}{S_1 h} = \frac{V_2}{V_1},$$

что и приводит после суммирования по слоям к написанной выше формуле для $\Delta W$.

Рассмотренный выше пример позволяет сделать вывод, что расчеты различных эффектов (у нас это было только $\Delta W$) в пространственно неодиородных случаях представляют в основном техническую задачу, и расчетные трудности, которые при этом возникают, не являются трудностями теоретического плана. Поэтому в дальнейшем, интересуясь главным образом термодинамическим аспектом отдельных явлений, мы в основном будем рассматривать пространственно однородные системы, каждая из которых при необходимости может потом считаться отдельным фрагментом большой в целом неоднородной системы. ▷

**Задача 9.** Написать формулу для элементарной работы $\delta W$ пространственно однородного элеиента упругой среды, связанной с его продольной деформацией.

*Решение.* В качестве указанного в условии элемента рассмотрим однородный упругий стержень с сечением 1 см$^2$ и длиной $l$. Абсолютную и относительную его деформации обозначим $\Delta l$ и $u = \Delta l/l$ (рис. 71). Экспериментальный закон Гука (R. Hooke, 1660) связывает прямой пропорциональной зависимостью натяжение $p$ (сила, растягивающая стержень сечения 1 см$^2$ на величину $\Delta l$) и деформацию $\Delta l$. В форме, приданной ему Юнгом (T. Young, 1807), он записывается как $p = Eu$, где $E = E(\theta)$ — модуль Юнга, и представляет собой термодинамическое уравнение состояния. Так как $p$ — внешняя сила, то работа самого стержня при его удлинении на $dl$ равна

$$\delta W = -\delta W_{\text{внешн}} = -p\, dl = -lp\, du,$$

откуда работа единицы объема упругой среды

$$\delta w = \frac{1}{V}\delta W = -p\, du.$$

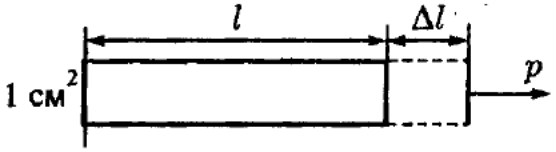



Рис. 71. Пояснение к закону Гука

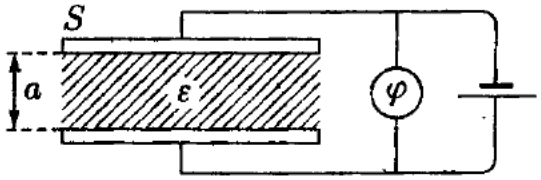



Рис. 72. К выводу выражения для работы диэлектрика

**Задача 10.** Вывести выражения для элементарной работы единицы объема $\delta w = \delta W/V$ изотропного диэлектрика, выбирая в качестве внешнего параметра $a$ индукцию $D$, поляризацию $P$ и напряженность электростатического поля $E$.

*Решение.* Как и в предыдущих случаях, выясним вопрос на простейшем примере. Рассмотрим диэлектрик, находящийся в однородном электростатическом поле. В случаях же неоднородного поля, неодиородного диэлектрика и т. п. полученные результаты будут относиться к каждой локальной области системы. Для простоты будем считать также, что диэлектрик характеризуется только продольной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon$ (так сказать, диэлектрик типа керосина). Ответ для $\delta W$ можно было бы написать и сразу, сославшись на соответствующий раздел курса макроскопической электродинамики, однако для выяснения физического смысла указанных в условии различных возможностей для выбора величины $a$ целесообразно провести вывод выражений для $\delta W$ с самого начала и полностью. В качестве источника однородного электростатического поля используем (как мы увидим несколько позже, чисто символически) плоский конденсатор, подключенный к источнику ЭДС (рис. 72), заполненный диэлектриком с проницаемостью $\varepsilon$. Площадь пластин $S$, расстояние между ними $a$, объем диэлектрика $V = Sa$. Работа внешнего источника по перенесению заряда с одной пластины на другую равна

$$\delta W_{\text{внешн}} = \varphi\, dq.$$

Учтем, что разность потенциалов $\varphi = Ea$, где $E$ — напряженность электростатического поля внутри конденсатора, запишем $dq = S\, d\sigma$, где поверхностная плотность зарядов $\sigma$ в плоском конденсаторе связана с электростатической индукцией $D$ соотношением $\sigma = 4\pi D$ (мы используем и впредь будем пользоваться гауссовой системой единиц). Тогда из выражения для $\delta W_{\text{внешн}}$ исчезнут все атрибуты «внешнего оформления» диэлектрика: пластины, источник ЭДС и т. д., и мы получим

$$\delta W_{\text{внешн}} = EaS\, d\sigma = VE\, d\left(\frac{D}{4\pi}\right),$$

откуда полная работа единицы объема системы, заполненной диэлектриком, будет равна

$$\frac{1}{V}\delta W_D = \delta w_D = -E\, d\left(\frac{D}{4\pi}\right).$$

Если воспользоваться известным соотношением $D = E + 4\pi P$, где $P$ — поляризация (дипольный момент единицы объема) диэлектрика, то из этого выражения можно выделить работу, проводимую за счет изменения электростатической энергии единицы объема физического вакуума:

$$\delta w_D = -d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - E\, dP.$$

Поэтому работа единицы объема диэлектрика, производимая за счет изменения его поляризации, будет равна

$$\frac{1}{V}\delta W_P = \delta w_P = -E\, dP.$$

Рассмотрим теперь среднюю потенциальную энергию $U$ диэлектрика во внешнем электростатическом поле $E$. Положим для простоты, что система состоит из $N$ электрических диполей $\vec{p}_i$, обозначим средние величины чертой сверху, учтем, что в изотропном диэлектрике $\vec{E} \parallel \vec{P}$, величина $P$ есть средний дипольный момент 1 см$^3$ диэлектрика. Тогда

$$\frac{1}{V}U = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\overline{(-\vec{p}_i\vec{E})} = -\frac{1}{V}\vec{E}\left(\overline{\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i}\right) = -EP.$$

Теперь мы можем записать полную работу единицы объема диэлектрика еще в одном виде:

$$\delta w_D = -d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) + d(-EP) + P\,dE$$

и предложить еще одно выражение для работы диэлектрика:

$$\frac{1}{V}\delta W_E = \delta w_E = P\,dE$$

— работа диэлектрика за счет изменения его поляризации плюс за счет изменения его потенциальной энергии во внешнем поле. Таким образом, при рассмотрении термодинамики диэлектриков возможны три варианта выбора независимой переменной $a$: $D/4\pi$, $P$ и $E$. Выражений для $\delta W_a$ тоже три, но они различны по физическому содержанию. При решении какого-либо вопроса термодинамики диэлектриков конкретный выбор варианта $a$ производится из соображений целесообразности. ▷

**Задача 11.** Написать дифференциальное выражение для I и II начал термодинамики для единицы объема изотропного диэлектрика, используя полученные в предыдущей задаче варианты выбора параметра.

*Решение.* Конкретный выбор выражения для $\delta W_a = A\,da$ означает не только конкретный выбор термодинамической переменной $a$ (и обобщенной силы $A$), но и выбор определенного физического смысла внутренней энергии системы. Действительно, записывая (II), имеем, полагая $V = 1$ см$^3$,

$$\delta Q = \theta\,dS = d\mathscr{E}_D + \left(-E\,d\frac{D}{4\pi}\right) = d\mathscr{E}_P + (-E\,dP) = d\mathscr{E}_E + P\,dE,$$

где $\mathscr{E}_D$ — полная внутренняя энергия единицы объема системы, $\mathscr{E}_P = \mathscr{E}_D - E^2/8\pi$ — внутренняя энергия 1 см$^3$ самого диэлектрика (без энергии электростатического поля $E^2/8\pi$), $\mathscr{E}_E = \mathscr{E}_P - PE$ — внутренняя энергия самого диэлектрика плюс потенциальная энергия его во внешнем поле $E$. Как ясно из написанного выше дифференциального соотношения, энтропия $S$ при разных вариантах выбора $a$ смысла своего не меняет. Свободная энергия $\mathscr{F}_a = \mathscr{E}_a - \theta S$, как и $\mathscr{E}_a$, может быть использована в трех вариантах:

$$\mathscr{F}_D = \mathscr{F}_P + \frac{E^2}{8\pi} = \mathscr{F}_E + \frac{E^2}{8\pi} + PE.$$ ▷

**Задача 12.** Получить выражение для работы единицы объема изотропного магнетика, считая внешним параметром индукцию $B$, намагничение $M$ или напряженность магнитного поля $H$.

*Решение.* Задача во многом аналогична рассмотренной нами выше. В качестве источника однородного поля теперь необходимо использовать уже не конденсатор, а участок прямого соленоида. Пусть он имеет длину $L$, сечение $S$, имеет $N$ витков (без сопротивления), через которые идет ток $I$ (рис. 73). Учтем, что поток индукции через эти витки равен $\Phi = NSB$, ЭДС индукции $\mathfrak{E} = d\Phi/dt$, протекший за время $dt$ заряд $dq = I\,dt$, напряженность магнитного поля внутри соленоида $H = 4\pi(N/L)I$. Тогда работу внешнего источника тока по перемещению заряда $dq$ против ЭДС $\mathfrak{E}$ можно записать в виде выражения, не содержащего ни источника тока, ни проволоки и т. п.:

$$\delta W_{\text{внешн}} = \mathfrak{E}\,dq = NS\frac{dB}{dt}I\,dt = NS\,dB\frac{H}{4\pi}\frac{L}{N} = VH\,d\left(\frac{B}{4\pi}\right),$$

откуда следует, что полная работа единицы объема системы с магнетиком равна

$$\frac{1}{V}\delta W_B = \delta w_B = -H\,d\left(\frac{B}{4\pi}\right).$$

Повторяя рассуждения задачи 10, получим для работы единицы объема магнетика, производимой за счет изменения его намагниченности, выражение

$$\frac{1}{V}\delta W_M = \delta w_M = -H\,dM,$$

а для работы, производимой 1 см$^3$ магнетика за счет изменения его намагниченности плюс за счет изменения его потенциальной энергии во внешнем поле $H$, формулу

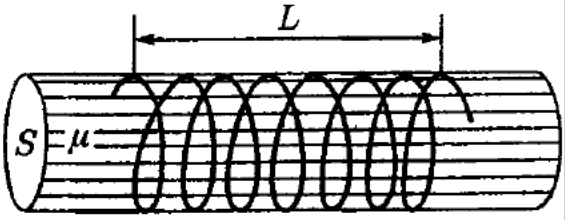



**Рис. 73.** К выводу выражения для работы магнетика $\delta w_B$

$$\frac{1}{V}\delta W_H = \delta w_H = M\,dH. \qquad \triangleright$$

Физический смысл вариантов внутренней энергии магнетика $\mathscr{E}_B$, $\mathscr{E}_M$ и $\mathscr{E}_H$ аналогичен соответствующим величинам, рассмотренным в предыдущей задаче для диэлектрика.

Сделаем одно общее замечание относительно систем, рассмотренных в этой и предыдущей задачах. Для диэлектриков (не сегнетоэлектриков) и магнетиков выше точки Кюри (не ферромагнетиков) величины векторов индукции $D$ или $B$ и электрического или магнитного моментов $P$ или $M$ представляются однозначными функциями состояния, обращающимися в нуль при выключении поля $E$ и поля $H$. В уравнении состояния $A = A(\theta, a)$ в связи с этим представляется естественным ограничение лишь линейным приближением по величине поля $a$:

$$A(\theta, a) = \alpha(\theta)a$$

(это ограничение используется во всей линейной электродинамике, в которой материальные уравнения имеют вид $P = \alpha E$, $M = \chi H$ и т. д.). Поэтому для конкретизации таких систем достаточно задавать, например, в случае магнетиков лишь восприимчивость

$$\chi = \lim_{H\to 0}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta = \chi(\theta)$$

как функцию температуры (магнитная проницаемость $\mu = 1 + 4\pi\chi$). В такой постановке в нашем последующем изложении рассматривается целый ряд задач по термодинамике диэлектриков и магнетиков.

В области температур ниже точки Кюри, когда в системе существует спонтанная намагниченность, однозначного соответствия величин $M$ и $B$ с $H$ уже нет, обратимых квазистатических изменений термодинамических состояний тоже нет, в связи с чем рассмотрение конкретных проблем сильно усложняется. Приведем в утешение один пример, когда решение термодинамической задачи основывается на полученных выражениях для $\delta W$, I начале термодинамики и заданной (измеренной или взятой из справочника) петли гистерезиса ферромагнитного материала (этот пример настолько прост, что не хочется выделять его в виде отдельной задачи).

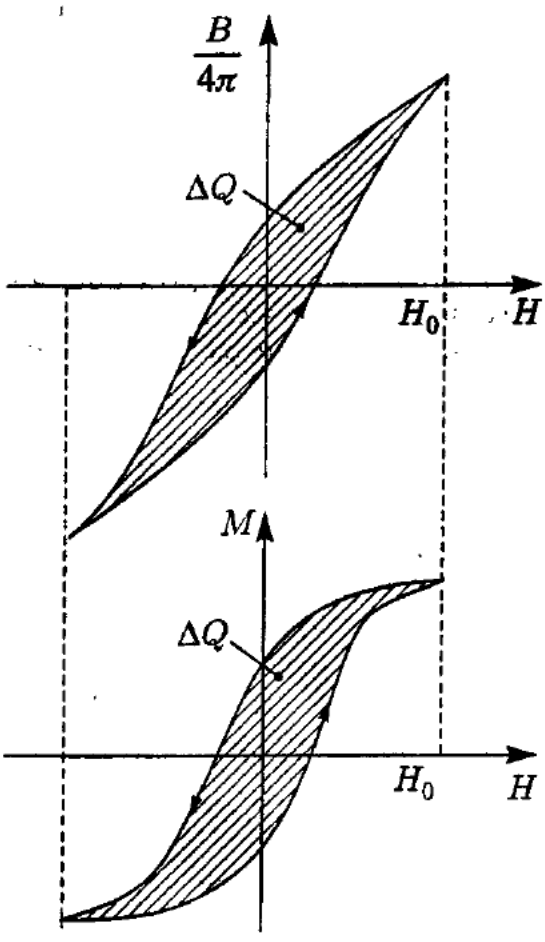



**Рис. 74.** К определению тепловых потерь за цикл перемагничивания ферромагнетика: $H_0$ — пропорциональная амплитудному значению тока в обмотках величина магнитного поля

Если этот материал используется в качестве сердечника, работающего в стационарном режиме на переменном токе трансформатора, то тепловые потери за цикл его перемагничивания, связанные с переориентировкой магнитных моментов узлов кристаллической решетки магнетика (мы не касаемся потерь на токи Фуко, механическую вибрацию и т. д.), определяются элементарно: вследствие однозначности внутренней энергии как функции термодинамического состояния

$$\Delta Q = \oint \delta Q = \oint d\mathcal{E} + \oint \delta W = \oint \delta W = -\oint \frac{H\,dB}{4\pi} = -\oint H\,dM = \oint M\,dH.$$

Таким образом, площади петли гистерезиса, вычерченной на плоскостях $(B/4\pi, H)$ и $(M, H)$, одинаковы (рис. 74) и равны тепловым потерям $\Delta Q$ за цикл перемагничивания ($\Delta Q < 0$ — магнетик отдает тепло термостату).

## § 4. Калорические свойства системы, политропические процессы

**Задача 13.** Показать, что удельная теплоемкость $c_V(\theta, v)$ для газа Ван-дер-Ваальса (и идеального газа, как его частного случая) может зависеть только от температуры.

*Решение.* В соответствии со следствием II начала $(*'')$ (см. § 4) имеем

$$\frac{\partial c_V(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p(\theta, v)}{\partial \theta^2},$$

откуда следует, что $c_V(\theta, v) = c_V(\theta)$ для всех газов, уравнения состояния которых выражаются линейной по температуре формой

$$p(\theta, v) = \theta f_1(v) + f_2(v).$$

К такому типу уравнений как раз и принадлежит уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

(уравнение Дитеричи (см. § 6, п. а) — уже нет).

**Задача 14.** Для слабонеидеального классического газа, уравнение состояния которого в случае электрически нейтральных частиц имеет вид вириального (по степеням $1/v$) разложения:

$$p = \frac{\theta}{v}\left(1 - \frac{1}{2v}\beta_1(\theta) + \dots\right),$$

а в случае ионизированных —

$$p = \frac{\theta}{v} - \frac{e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{\theta}}\frac{1}{v^{3/2}} + \dots,$$

определить удельную теплоемкость $c_V(\theta, v)$, считая ее в пределе $v \to \infty$ известной (теплоемкость идеального газа $c_V^{(0)}(\theta)$).

*Решение.* Интегрируя $(*'')$ по удельному объему с учетом условия $c_V(\theta, v)\big|_{v\to\infty} = c_V^{(0)}(\theta)$, получаем

$$c_V(\theta, v) = \int_\infty^v \theta \frac{\partial^2 p(\theta, v')}{\partial \theta^2}\,dv' + c_V^{(0)}(\theta) = \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\int_\infty^v p(\theta, v')\,dv' + c_V^{(0)}(\theta),$$

откуда, выполняя несложные математические операции, получаем

$$c_V(\theta, v) = c_V^{(0)}(\theta) + \frac{1}{v}\left(\theta \frac{d\beta_1(\theta)}{d\theta} + \frac{\theta^2}{2}\frac{d^2\beta_1(\theta)}{d\theta^2}\right) + \dots$$

для газа с короткодействием и

$$c_V(\theta, v) = c_V^{(0)}(\theta) + \frac{e^3\sqrt{\pi}}{2}\frac{1}{\theta^{3/2}v^{1/2}} + \dots$$

для ионизованного газа. ▷

**Задача 15.** Показать, что приближение $c_V = \text{const}$ и $c_p = \text{const}$ может соответствовать только идеальному газу с поправкой на собственный объем $p(v - b) = \theta$.

*Решение.* В общей формуле для разности теплоемкостей (в даином случае постоянных)

$$c_p - c_V = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2 \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta$$

положим для удобства дальнейших выкладок правую часть равной единице (это можно сделать за счет выбора масштаба $\theta$). Так как согласно результату задачи 13 условие $c_V = \text{const}$ совместимо с уравнением состояния $p(\theta, v) = \theta f_1(v) + f_2(v)$, то, полагая $c_p - c_V = 1$, имеем при любых значениях $\theta$

$$\theta f_1^2 = -\theta f_1' - f_2',$$

откуда следует

$$f_1^2 = -\frac{\partial f_1}{\partial v} \quad \text{или} \quad f_1 = \frac{1}{v + c_1}, \quad f_2' = 0 \quad \text{или} \quad f_2 = c_2,$$

т. е. с точностью до двух констант

$$p = \frac{\theta}{v + c_1} + c_2.$$

Удовлетворяя физическому требованию $p|_{v\to\infty} \to 0$, положим $c_2 = 0$, поэтому, обозначив в соответствии с общепринятым стандартом $c_1 = -b$, получим окончательно

$$p = \frac{\theta}{v - b}, \quad c_V = \text{const}, \quad c_p - c_V = 1.$$

Последнюю формулу (см. также задачу 18) можно записать, умножив обе части равенства на постоянную Больцмана $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град (т. е. перейдя от энергетических единиц для температуры $\theta$ к градусам шкалы Кельвина) и на число Авогадро $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$. Тогда получим для идеального газа разность молярных теплоемкостей

$$(c_p - c_V)_{\text{моль}} = N_0 k \doteq R_0.$$

Величина $R_0$ называется универсальной газовой постоянной.

Предполагается, что именно этим соотношением воспользовался Карно (см. § 4) при своей оценке механического эквивалента теплоты. Реконструируем эту выкладку, используя, конечно, уже современные экспериментально полученные данные.

Теплоемкости $c_p$ и $c_V$ определяются с помощью калориметрирования. Измерения дают при температуре $T_0 = 273$ К ($t = 0°$ С) и атмосферном давлении $p_0 = 1{,}033$ кг/см$^2$ величину $R_0 = 1{,}986$ кал/град · моль. С другой стороны, эта разность равна работе расширяющегося при $p = p_0$ моля идеального газа при изменении его температуры на один градус. Так как (опять — экспериментальные данные) коэффициент объемного расширения идеального газа оказался равным 1/273, то

$$\Delta C = \Delta W = p_0 \Delta V = \frac{p_0 V_0}{273},$$

и мы получаем в левой части величину $\Delta C$ в калориях, в правой — работу $\Delta W$ в механических единицах, что и позволяет произвести непосредственный расчет механического эквивалента теплоты

$$\frac{\Delta W}{\Delta C} = \frac{p_0 V_0}{T_0 R_0} \cdot 10^3 \text{ кгм/ккал} = \frac{1{,}033 \cdot 224150}{273{,}16 \cdot 1{,}986} \approx 427 \text{ кгм/ккал},$$

или в более употребительных теперь единицах — 4,185 Дж/кал. ▷

**Задача 16.** Для газовой системы с заданными величинами теплоемкостей $c_p$ и $c_V$ написать на основе I начала термодинамики дифференциальное уравнение политропического процесса (процесса с заданной теплоемкостью $c$) и проинтегрировать его для случая идеального газа $pv = \theta$.

*Решение.* В качестве исходного соотношения используем уравнения (I′) (см. § 4) для случая $N = \text{const}$, которое мы запишем по отношению к удельным величинам

$$\frac{1}{N}\delta Q = c\,d\theta = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right] dv.$$

Полагая $v = \text{const}$, имеем

$$c_V = \frac{1}{N}\left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_{vN} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v$$

— эта величина считается заданной. Полагая $p = \text{const}$, имеем

$$c_p = \frac{1}{N}\left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_{pN} = c_V + \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p$$

— тоже заданная величина. Если с помощью этого соотношения выразить $[(\partial\varepsilon/\partial v)_\theta + p]$ и исключить эту величину из (I′), то мы получим

$$\frac{1}{N}\delta Q = c\,d\theta = c_V\,d\theta + (c_p - c_V)\left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p dv.$$

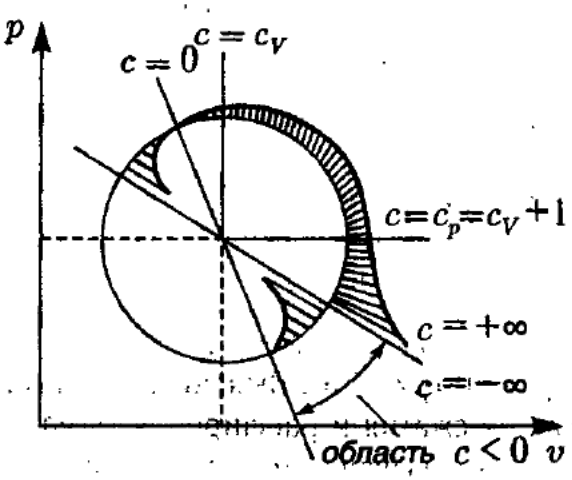



**Рис. 75.** Теплоемкость политропического процесса в зависимости от его направления на $p$—$v$-диаграмме

Исключив дифференциал температуры

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p dv,$$

получим, объединяя слагаемые с $d\theta$,

$$(c_V - c)\left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v dp + (c_p - c)\left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p dv = 0,$$

или, учитывая, что согласно задаче 1

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

в окончательном виде

$$\frac{dp}{dv} = \frac{c_p - c}{c_V - c}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = k\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta.$$

Это и есть искомое дифференциальное уравнение политропы (величина $k$ называется ее показателем), которое на $p$—$v$-диаграмме определяет тангенс угла наклона политропы как функцию заданной теплоемкости $c$. Можно обратить это уравнение, выразив теплоемкость $c$ как функцию $dp/dv$. Значения этой теплоемкости условно представлены на рис. 75 как функции направления квазистатического процесса, начинающегося в заданной точке $(p, v)$:

$$c = c_V + \frac{c_p - c_V}{1 - \dfrac{dp}{dv}\Big/\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}.$$

Для идеального газа $pv = \theta$, $c_V = \text{const}$, $c_p - c_V = 1$ дифференциальное уравнение политропы $dp/dv = -kp/v$ интегрируется без труда. Получаем

$$pv^k = \text{const} \quad \text{или} \quad p^{1/k}v = \text{const}',$$

или, исключая с помощью уравнения $pv = \theta$ давление или объем,

$$\theta v^{k-1} = \text{const}, \quad p\theta^{k/(1-k)} = \text{const}^{1/(1-k)}.$$

Для теплоемкости же $c$ имеем

$$c = c_V + \frac{1}{1 + \frac{v}{p}\frac{dp}{dv}}.$$

В интервале углов $-(p/v)(c_p/c_V) < dp/dv = \operatorname{tg}\alpha < +\infty$ теплоемкость $c$ положительна и монотонно изменяется в интервале $0 < c < +\infty$. При $-\infty < \operatorname{tg}\alpha < -(p/v)(c_p/c_V)$ теплоемкость отрицательна $-\infty < c < 0$.

Отметим характерные частные случаи политропических процессов:

а) $c = 0$ (т. е. $\delta Q = 0$), $k = c_p/c_V = \gamma$, $\operatorname{tg}\alpha = -\gamma p/v$ — адиабата, $pv^\gamma = \text{const}$

б) $c = c_V$, $k = (c_p - c)/(c_V - c) \to \infty$, $\operatorname{tg}\alpha = \infty$ — изохора, $v = \text{const}'$

в) $c = c_p$, $k = 0$, $\operatorname{tg}\alpha = 0$ — изобара, $p = \text{const}$

г) $c = \infty$, $k = 1$, $\operatorname{tg}\alpha = -p/v$ — изотерма, $pv = \text{const}$.

Тепловой эффект политропического процесса с идеальным газом в качестве рабочего тела определяется как

$$\frac{\Delta Q}{N} = c(\theta_2 - \theta_1),$$

изменение внутренней энергии

$$\frac{\Delta \mathscr{E}}{N} = c_V(\theta_2 - \theta_1),$$

работа системы

$$\frac{1}{N}\Delta W = \frac{1}{N}(\Delta Q - \Delta \mathscr{E}) = (c - c_V)(\theta_2 - \theta_1) = \frac{\theta_1}{1-k}\left(\frac{\theta_2}{\theta_1} - 1\right) = \frac{\theta_1}{k-1}\left(1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1-k}\right).$$

Для случая $k = 1$ формулу для $\Delta W$ целесообразно написать отдельно:

$$\left(\frac{1}{N}\Delta W\right)_\theta = \theta \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Эти формулы сводят расчеты комбинаций политропических процессов (КПД циклов и т. д., см. § 6) к арифметическим задачам. Политропические процессы в сочетании с уравнениями сплошной среды широко используются также в газовой динамике (см. § 7). ▷

**Задача 17.** В области температур от 0 до +4° С у воды наблюдается аномальное поведение коэффициента теплового расширения $(\partial v/\partial\theta)_p < 0$ (рис. 76). Выяснить характер термических эффектов, происходящих при процессах ее сжатия и расширения (в частности, процессах, формирующих цикл Карно), сравнив их с имеющими место для систем с положительным коэффициентом теплового расширения (например, для той же воды при $t > 4°$ С), а также характерные особенности адиабат в области $t \sim 4°$ С.

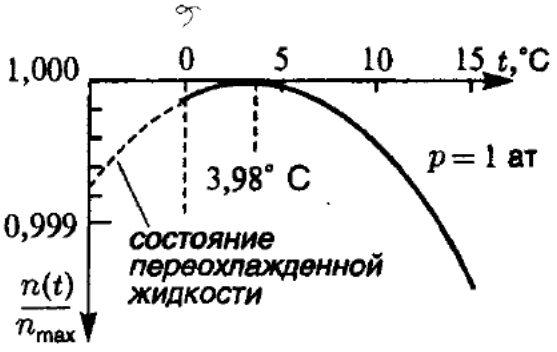



**Рис. 76.** Зависимость от температуры относительной плотности воды $n(t)/n(4°\text{ C})$. Плотность воды (без примеси воздуха) при $t = 3{,}98°$ С максимальна и равна $n_{\max} = 0{,}999973$ г/см$^3$. Плотность льда при $t = 0°$ С $n_{\text{льда}} = 0{,}917$ г/см$^3$ (в выбранном укрупненном масштабе эта величина на рисунке не поместилась)

*Решение.* Учитывая, что согласно задаче 1

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p,$$

получим, что вследствие условия устойчивости системы $(-\partial p/\partial v)_\theta > 0$ знак теплового эффекта при изотермическом расширении

$$\delta Q|_{\theta=\text{const}} = \left(C_V\, d\theta + \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v dV\right)_\theta = \theta\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p dV$$

определяется знаком коэффициента теплового расширения. В нормальной области (для воды при $t > 4^\circ$ C) при изотермическом расширении ($dV > 0$, $d\theta = 0$) имеем $\delta Q > 0$ — система поглощает тепло, отбирая энергию от термостата. В аномальной области $0 < t < 4^\circ$ C все наоборот: при $dV > 0$, $d\theta = 0$ имеем $\delta Q < 0$ — система отдает тепло в термостат (и при этом еще совершает положительную работу $\delta W = p\, dV$).

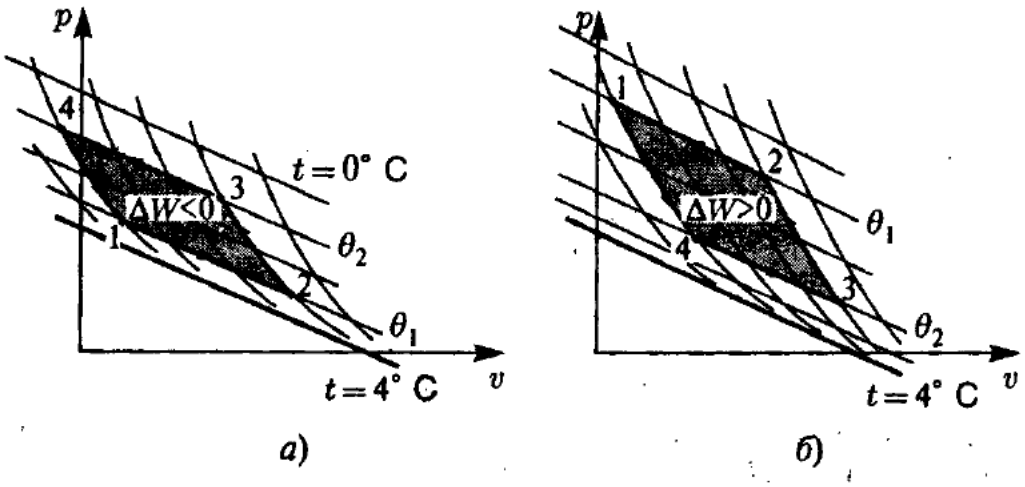



**Рис. 77.** Схема расположения изотерм и адиабат воды:
*а*) в области температур $0 < t < 4^\circ$ C;
*б*) в области $t > 4^\circ$ C; $\theta_1$ и $\theta_2$ — температуры нагревателей и холодильников ($\theta_1 > \theta_2$)

Расположение адиабат по отношению к изотермам определяется на $p-v$-диаграмме величиной отношения $c_p/c_V = \gamma$ (в соответствии с предыдущей задачей $(\partial p/\partial v)_s = \gamma(\partial p/\partial v)_\theta$). Но так как

$$c_p - c_V = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \theta\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p^2,$$

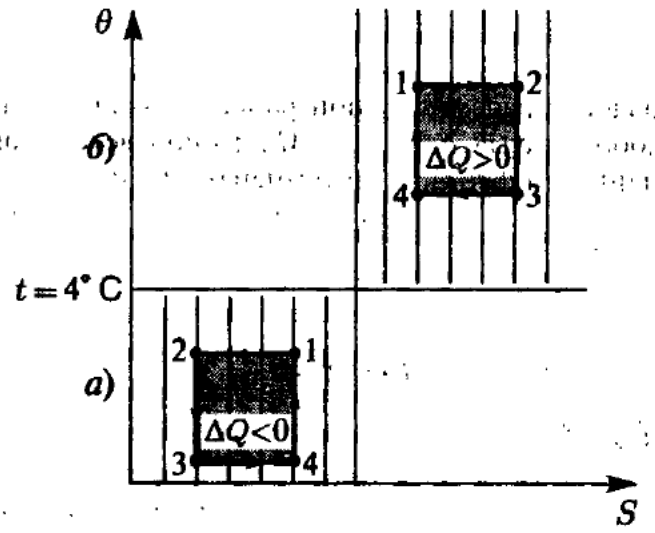



**Рис. 78.** Циклы Карно для воды:
*а*) в области $t < 4^\circ$ C: $Q_{12} < 0$, $Q_{34} > 0$, $\Delta Q < 0$, $\Delta W < 0$;
*б*) в области $t > 4^\circ$ C: $Q_{12} > 0$, $Q_{34} < 0$, $\Delta Q > 0$, $\Delta W > 0$

то при приближении к изотерме $t = 4^\circ$ C с обеих сторон $(\partial v/\partial \theta)_p \to 0$ и $c_p \to c_V$ (или $\gamma \to 1$), т. е. адиабаты $p = p(v)$ при расширении системы стремятся к «предельной», совпадающей с изотермой $t = 4^\circ$ C (ситуация со стороны $t > 4^\circ$ C формально аналогична той, которую мы рассматривали в § 4 в области абсолютного нуля $\theta = 0$, когда нулевая изотерма совпадала с нулевой адиабатой). Эта ситуация схематично изображена на рис. 77 отдельно для $t < 4^\circ$ C и $t > 4^\circ$ C. Циклы Карно, обозначенные точками 1→2→3→4→1, работают, как это видно из рис. 77 и 78 (те же процессы, но на $\theta-S$-диаграмме), по-разному: если цикл (*б*) работает как тепловой двигатель ($\Delta Q > 0$, $\Delta W > 0$), то цикл (*а*) — как тепловой насос ($\Delta W < 0$, $\Delta Q < 0$), хотя в обоих из них процессы изотермического расширения совершаются при температурах нагревателей $\theta_1$, а сжатие — при температурах холодильников $\theta_2 < \theta_1$. Из рис. 78 также видно, что построение цикла Карно с использованием изотерм из разных областей (одна — из области (*а*), другая — из (*б*)) невозможно (нет соединяющих их адиабат), так же как и с использованием адиабат из разных областей (нет соединяющих их изотерм). ▷

**Задача 18.** Определить теплоемкости $C_H$ и $C_M$ единицы объема магнетика, считая его магнитную восприимчивость $M/H = \chi(\theta)$ заданной. Показать, что для парамагнетиков Кюри (P. Curie, 1895) $\chi(\theta) = b/\theta$, Кюри—Вейсса (P. Weiss, 1907) $\chi(\theta) = b/(\theta - \theta_0)$ и антиферромагнетика Нееля (L. Neel, 1932) $\chi(\theta) = b/(\theta + \theta_0)$ теплоемкость $C_M$ совпадает с теплоемкостью кристаллической решетки.

*Решение.* Исходя из следствия II начала (*″)

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial a}\right)_\theta = \theta\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2}\right)_a$$

и полагая в соответствии с задачей 12 $a = H$, $A = M = \chi(\theta)H$, получаем

$$\frac{\partial C_H}{\partial H} = \theta\frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2}H,$$

откуда

$$C_H = C(\theta) + \theta\frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2}\frac{H^2}{2},$$

где $C(\theta)$ — теплоемкость единицы объема твердого тела при отсутствии магнитного поля. Сделав выбор $a = M$, $A = -H = -M/\chi$, имеем

$$\frac{\partial C_M}{\partial M} = -\theta\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\left(\frac{1}{\chi}\right)M,$$

$$C_M = C(\theta) - \theta\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\left(\frac{1}{\chi}\right)\frac{M^2}{2} = C(\theta) - \theta\chi^2\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\left(\frac{1}{\chi}\right)\frac{H^2}{2}.$$

В перечисленных в условии задачи случаях обратная восприимчивость является линейной функцией температуры: $1/\chi = (\theta \mp \theta_0)/b$, поэтому сразу имеем

$$C_M = C(\theta), \quad C_H = C(\theta) + \frac{b\theta}{(\theta \mp \theta_0)^3}H^2.$$

Нельзя не заметить аналогии этой задачи с рассмотренной ранее задачей 13. Действительно, если сопоставить независимые «координаты» $a \leftrightarrow v \to M$, то соответствующие им силы $A \to p \to -H = -M/\chi$ являются линейными функциями температуры, поэтому в обоих случаях $C_a(\theta, a) = C_a(\theta)$. Случай $\theta_0 \neq 0$ соответствует газу Ван-дер-Ваальса, а случай $\theta_0 = 0$ — идеальному газу, в связи с чем парамагнетик Кюри часто называют идеальным. ▷

## § 5. Термодинамическое задание системы и расчет ее характеристик

**Задача 19.** Рассчитать энтропию, внутреннюю энергию, свободную энергию, химический потенциал и разность теплоемкостей $c_p - c_V$ для газа Ван-дер-Ваальса (в случае $a = 0$, $b = 0$ идеального газа) с постоянной теплоемкостью $c_V$:

$$\begin{cases} \left(p + \dfrac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta, \\ c_V = \text{const}. \end{cases}$$

*Решение.* Системы дифференциальных уравнений (см. § 4, пп. а), б)) для энтропии и внутренней энергии (удельных) в случае газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{1}{v - b}, \quad \theta\frac{\partial p}{\partial \theta} - p = \frac{a}{v^2}$$

имеют вид

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \dfrac{1}{v-b}, \\ \left(\dfrac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \dfrac{c_V}{\theta}, \end{cases} \qquad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta = \dfrac{a}{v^2}, \\ \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_V, \end{cases}$$

допускающий их элементарное интегрирование

$$s(\theta, v) = c_V \ln\theta + \ln v + s_0 + \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) = s^{(0)}(\theta, v) + \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right),$$

$$\varepsilon(\theta, v) = c_V\theta + \varepsilon_0 - \frac{a}{v} = \varepsilon^{(0)}(\theta) - \frac{a}{v},$$

где $s^{(0)}(\theta, v)$ и $\varepsilon^{(0)}(\theta)$ — энтропия и удельная внутренняя энергия идеального газа $pv = \theta$. Для разности удельных теплоемкостей в соответствии с § 4, п. г) имеем

$$c_p - c_V = (c_p - c_V)^{(0)} + \frac{2a(v-b)^2}{\theta v^3 - 2a(v-b)^2}, \quad (c_p - c_V)^{(0)} = 1.$$

Удельная свободная энергия $f(\theta, v)$ и химический потенциал рассчитываются на уровне арифметики

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) = f^{(0)}(\theta, v) - \frac{a}{v} - \theta\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right),$$

$$\mu(\theta, v) = f(\theta, v) + pv = \mu^{(0)}(\theta, v) - \theta\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - 2\frac{a}{v} + \frac{\theta b}{v-b},$$

где соответствующие значения для идеального газа

$$f^{(0)}(\theta, v) = c_V\theta(1 - \ln\theta) - \theta\ln v + \varepsilon_0 - \theta s_0,$$

$$\mu^{(0)}(\theta, v) = c_V\theta(1 - \ln\theta) - \theta\ln v + \varepsilon_0 - \theta s_0 + \theta = \theta\ln p + c_p\theta(1 - \ln\theta) + \varepsilon_0 - \theta s_0.$$

Формула для $\mu^{(0)}(\theta, v)$ была использована нами в § 6, п. б) при определении барометрического распределения плотности идеального газа в поле $U = mgz$. ▷

**Задача 20.** Определить внутреннюю энергию моля идеального газа, находящегося в установившемся состоянии во вращающемся с угловой скоростью $\omega$ цилиндре радиуса $R$ и высоты $h = 1$ см, если его температура равна $\theta$, а масса молекулы газа $m$.

*Решение.* Если перейти во вращающуюся систему координат, относительно которой система будет покоиться, то частицы газа окажутся в «поле» центробежной силы $F_{цб}(r) = m\omega^2 r$, которой в области $0 < r < R$ можно сопоставить потенциал $U_{цб}(r) = -m\omega^2 r^2/2$ (рис. 79). В соответствии с условием равновесия § 6, п. б) имеем, заимствуя химический потенциал идеального газа $\mu(p, \theta) = \theta\ln p + \varphi(\theta)$ из предыдущей задачи,

$$\mu(p(r), \theta) + U_{цб}(r) = \theta\ln p(r) + \varphi(\theta) - \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \text{const},$$

откуда

$$p(r) = p_0 e^{m\omega^2 r^2/2\theta}, \quad n(r) = \frac{p(r)}{\theta} = n_0 e^{m\omega^2 r^2/2\theta},$$

где в соответствии с условием нормировки

$$\int_0^R n(r) 2\pi r\, dr = N$$

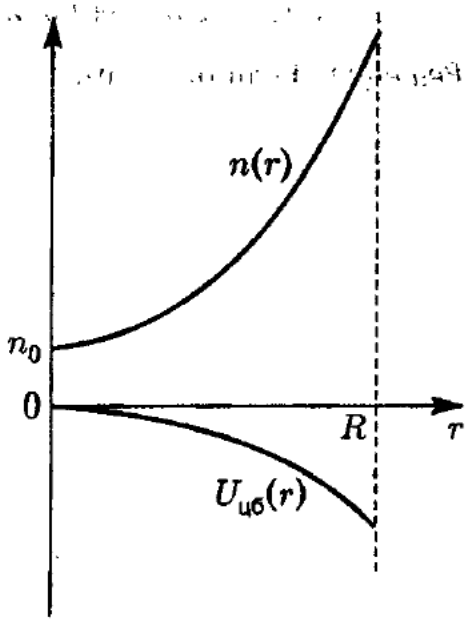



**Рис. 79.** Распределение плотности числа частиц $n(r)$ идеального газа во вращающемся цилиндре и вид «центробежного» потенциала $U_{цб}(r)$

плотность газа на оси вращения

$$n_0 = \frac{p_0}{\theta} = \frac{N}{\pi R^2}\left(\frac{\alpha}{e^\alpha - 1}\right), \quad \alpha = \frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}.$$

Внутреннюю энергию газа относительно неподвижного наблюдателя можно записать как

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^{(0)} + \Delta\mathscr{E},$$

где $\mathscr{E}^{(0)} = Nc_V\theta + \mathscr{E}_0$ — внутренняя энергия идеального газа без учета его вращения, а средняя энергия вращения равна

$$\Delta\mathscr{E} = \int_0^R mn(r)2\pi r\,dr\frac{\omega^2 r^2}{2} = \frac{I\omega^2}{2},$$

где момент инерции распределенного по закону $n(r)$ газа

$$I = \int_0^R dM(r)r^2 = \int_0^R mn(r)2\pi r\,dr\cdot r^2 = NmR^2\frac{(\alpha-1)e^\alpha + 1}{\alpha(e^\alpha - 1)}.$$

В случае $\alpha \ll 1$ — это момент инерции однородного диска $I = NmR^2/2$, при $\alpha \gg 1$ — обруча массы $M = Nm$, $I = NmR^2$.

Если в цилиндре находится смесь двух газов с молекулами разной массы, то рассмотренное устройство может служить для их разделения. Действительно, величина отношения концентраций газов $\nu(r) = n_1(r)/n_2(r)$ на оси вращения ($r = 0$) и вблизи обода ($r = R$) оказывается различной:

$$\frac{\nu(0)}{\nu(R)} = e^{\omega^2 R^2(m_2 - m_1)/2\theta}$$

и в зависимости от параметров задачи может достигать значительной величины. ▷

**Задача 21.** Идеальный газ ($N$ частиц массы $m$) находится в горизонтальном цилиндре длиной $h$ с сечением $S = 1$ см$^2$. Температура газа и окружающей среды $\theta$. Определить работу по поднятию этого цилиндра (вес стенок не учитывать) до вертикального положения (рис. 80), а также происходящие при этом изменения энтропии и внутренней энергии.

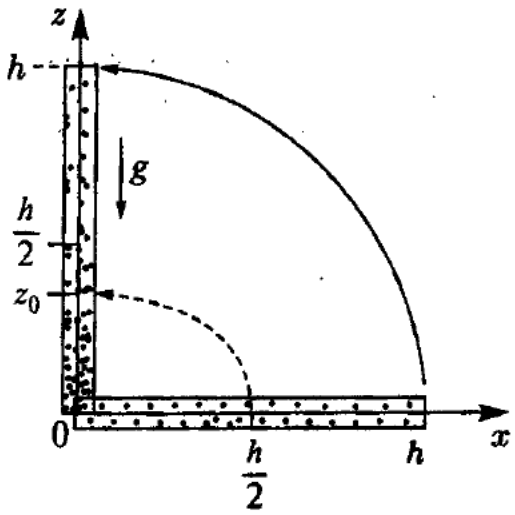



Рис. 80. Схема процесса, рассчитываемого в задаче 21

*Решение.* Если бы стержень при изменении своего положения оставался однородным (как твердое тело), то

$$\Delta W_{\text{внешн}} = Nmg\frac{h}{2}, \quad \Delta\mathscr{E} = Nmg\frac{h}{2},$$

а изменения его энтропии не происходило бы вообще:

$$\theta\Delta S = \Delta Q = \Delta\mathscr{E} - \Delta W_{\text{внешн}} = 0.$$

Дело существенно меняется, если этот «стержень» газовый, так как рассматриваемый процесс сопровождается изменением состояния газа — он становится пространственно неоднородным (см. § 6, п. б)):

$$n = n_0 e^{-mgz/\theta}, \quad n_0 = \frac{N}{1\cdot h}\left(\frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha}}\right), \quad \alpha = \frac{mgh}{\theta}.$$

Потенциальная энергия газа меняется на величину

$$\int_0^h mgzn(z)\,dz = N\theta\left(1 - \frac{\alpha}{e^\alpha - 1}\right) = Nmgz_0,$$

где $z_0$ — положение центра тяжести вертикального столба газа, а внутренняя энергия становится равной

$$\mathscr{E}_2 = Nc_V\theta + Nmgz_0 = \mathscr{E}_1 + \Delta\mathscr{E}.$$

Так как удельная (в расчете на частицу газа) энтропия на высоте $z$ равна в соответствии с результатом, полученным в задаче 19:

$$s(\theta, n(z)) = c_V \ln\theta - \ln n(z) + s_0 = s\left(\theta, \frac{N}{h}\right) - \ln\frac{\alpha}{1-e^{-\alpha}} + \frac{mgz}{\theta},$$

то общее изменение энтропии при «изотерическом» поднятии цилиндра до вертикального положения будет равно

$$\Delta S = \int_0^h s(\theta, n(z))n(z)\,dz - N\left(c_V \ln\theta - \ln\frac{N}{h} + s_0\right) = N\left(\ln\frac{1-e^{-\alpha}}{\alpha} + \frac{mgz_0}{\theta}\right),$$

откуда

$$\Delta Q = \theta\Delta S = N\theta\left(\ln\frac{1-e^{-\alpha}}{\alpha} + 1 - \frac{\alpha}{e^{\alpha}-1}\right).$$

Нетрудно показать, что $\Delta S < 0$ (т. е. $\Delta Q < 0$ и при поднятии цилиндра газ отдает тепло окружающей среде), в частности

$$\Delta S \cong \begin{cases} -\dfrac{\alpha^2}{24} & \text{в случае} \quad \alpha \ll 1 \quad \text{т. е.} \quad h \ll \theta/mg, \\ 1 - \ln\alpha & \text{в случае} \quad \alpha \gg 1 \quad \text{т. е.} \quad h \gg \theta/mg. \end{cases}$$

Работа по поднятию цилиндра:

$$\Delta W_{\text{внешн}} = \Delta\mathscr{E} - \Delta Q = Nmgz_0 + \theta|\Delta S| = N\theta\ln\frac{\alpha}{1-e^{-\alpha}} > Nmgz_0$$

оказывается большей, чем работа по поднятию центра тяжести системы на высоту $z_0$.

Если бы цилиндр был изолирован, то при его поднятии в нем возросла бы температура. Уравнение для ее определения

$$S(\theta_1, 0) = S(\theta_2, \alpha_2), \quad \alpha_2 = \frac{mgh}{\theta_2}$$

имеет трансцендентную структуру:

$$c_V \ln\frac{\theta_1}{\theta_2} = \ln\frac{1-e^{-\alpha_2}}{\alpha_2} + 1 - \frac{\alpha_2}{e^{\alpha_2}-1}.$$

В случае $\alpha \ll 1$, полагая $\theta_1 = \theta$, $\theta_2 = \theta + \Delta\theta$, имеем

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} \cong \frac{1}{24c_V}\left(\frac{mgh}{\theta}\right)^2. \qquad \triangleright$$

**Задача 22.** Считая, что удельная внутренняя энергия $\varepsilon$ связана с величиной $pv$, где $v = V/N$, линейным соотношением $pv = k\varepsilon$, найти уравнения адиабаты для такой системы в переменных $p$—$v$, $p$—$\theta$ и $\theta$—$v$. Полагая, что теплоемкость системы $c_V$ пропорциональна $\theta^a$ $(a > 0)$, определить с точностью до численных коэффициентов все термодинамические характеристики системы.

*Решение.* Условие задачи $pv = k\varepsilon$ оправдывается для идеальных газов (см. том 2, гл. 2, § 2), обобщая такие системы, как квантовые ферми- и бозе-газы, равновесное излучение и т. д., отличающиеся друг от друга разными значениями параметров $k$ и $a$, а также коэффициентом в соотношении $c_V \sim \theta^a$.

В рассматриваемом случае к дифференциальному выражению I и II начал термодинамики

$$\theta\,ds = d\varepsilon + p\,dv = d\varepsilon + k\varepsilon\frac{dv}{v}$$

очень несложно подобрать интегрирующий множитель, не прибегая для этого к общей методике (см. задачу 3):

$$d(\varepsilon v^k) = v^k\,d\varepsilon + \varepsilon k v^{k-1}\,dv = \theta v^k\,ds.$$

Отсюда сразу следует, что, во-первых,

$$\theta v^k = f(s)$$

(иначе в левой части не будет полного дифференциала типа $f(x)\,dx = dF(x)$), т. е. удельная энтропия $s$ зависит от $\theta$ и $v$ не порознь, а от их комбинации:

$$s = s(\theta v^k),$$

во-вторых, теплоемкость $c_V$ (калорическое уравнение состояния) тоже является функцией этой комбинации:

$$c_V = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \theta s'(\theta v^k) v^k = c_V(\theta v^k),$$

и, в-третьих, уравнение адиабаты $ds = 0$ можно написать сразу, причем во многих вариантах:

$$pv^{k+1} = \text{const}, \quad \varepsilon v^k = \text{const}, \quad \theta v^k = \text{const}, \quad \frac{\varepsilon}{\theta} = \text{const}, \quad p\theta^{-(k+1)/k} = \text{const}.$$

Заметим еще, что в случае $\theta = 0$ из исходного дифференциального соотношения следует уравнение для удельной энергии основного состояния $\varepsilon_0(v) = \varepsilon(0, v)$:

$$0 = d\varepsilon_0(v) + k\varepsilon_0(v)\frac{dv}{v},$$

откуда следует, что $\varepsilon_0(v) = cv^{-k}$, где $c$ — некоторая константа.

Обратимся теперь к условию $c_V \sim \theta^a$. Согласно § 4 (следствие III начала термодинамики), если $c_V = ab(v^k\theta)^a$, то $s = b(v^k\theta)^a$ ($b$ — некоторая константа). Для удельной внутренней энергии теперь имеем ($\varepsilon_0 = cv^{-k}$)

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + \int_0^\theta c_V\,d\theta' = \varepsilon_0(v) + \frac{ab}{a+1}v^{ak}\theta^{a+1},$$

для свободной энергии —

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s = \varepsilon_0(v) - \frac{b}{a+1}v^{ak}\theta^{a+1},$$

для химического потенциала —

$$\mu(\theta, v) = f + pv = (k+1)\varepsilon_0(v) + \frac{b(ak-1)}{a+1}v^{ak}\theta^{a+1},$$

для уравнения состояния —

$$p(\theta, v) = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} = ckv^{-k-1} + \frac{bak}{a+1}v^{ak-1}\theta^{a+1},$$

для теплоемкости $c_p$ —

$$c_p = c_V + \frac{bakv^{ak-1}\theta^{2a+1}}{ck(k+1)v^{-k-2} - \frac{bak(ak-1)}{a+1}v^{ak-2}\theta^{a+1}} \cong c_V = ab(v^k\theta)^a$$

и т. д.

В частных случаях полученные решения реализуются (см. том 2, гл. 1, § 2, 3) для нерелятивистского вырожденного ферми-газа, для которого $k = 2/3$, $a = 1$, а константы $c$ и $b$ определяются из соотношений

$$\frac{5}{3}\varepsilon_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad \frac{1}{6}bv^{2/3}\theta^2 = \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2,$$

для вырожденного нерелятивистского бозе-газа $k = 2/3$, $a = 3/2$, $c = 0$, а константа $b$ определяется из сопоставления

$$c_V = \frac{3b}{2}v\theta^{3/2} = 1{,}92\ldots\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}, \quad \theta_0 = \frac{3{,}31\ldots\hbar^2}{mv^{2/3}}$$

и т. д. Для равновесного излучения $k = 1/3$, $a = 3$, $c = 0$ и $ab/(a+1) = \sigma$ — постоянная в законе Стефана—Больцмана (кроме того, для излучения, когда число $N$ не является независимым параметром, необходимо вернуться к полным значениям $\varepsilon \to \mathscr{E}$, $v \to V$, $s \to S$ и т. д.). Рассмотренную схему можно применить с некоторыми оговорками даже для идеального одноатомного классического газа, для которого $c_V = 3/2$. Это предельный случай

$a \to 0$, $ab \to 3/2$, $c = 0$, при этом не надо забывать, что формальный результат для энтропии $s = b(v^k\theta)^a$ здесь не имеет места, так как в случае $a = 0$, учитывая, что энтропия $s = s(\theta v^k)$ зависит от комбинации $\theta v^k$, где, как всегда в нерелятивистском случае $k = 2/3$, имеем

$$s = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{c_V}{\theta'}\, d\theta' = \frac{3}{2}\ln\theta + \ln f(v) = \ln\left(\theta^{3/2}v\right) + s_0$$

— это результат, полученный нами ранее (см. задачу 19). ▷

**Задача 23.** Рассчитать связанные с наличием поля $E$ термодинамические характеристики изотропного диэлектрика, считая диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = \varepsilon(\theta)$ заданной.

*Решение.* В соответствии с процедурой, предложенной в § 5 для расчета той части свободной энергии, которая связана с полем $a$, имеем

$$\Delta\mathscr{F} = \mathscr{F}(\theta, a) - \mathscr{F}(\theta, 0) = -\int_0^a A(\theta, a')\, da'.$$

Полагая (см. задачу 10) $a = D/4\pi$, $A = -E = -(4\pi/\varepsilon)D/4\pi$, получим для свободной энергии единицы объема (см. задачу 11) диэлектрика

$$\Delta\mathscr{F}_D = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{ED}{8\pi}.$$

Для двух других вариантов имеем соответственно

$$\Delta\mathscr{F}_P = \Delta\mathscr{F}_D - \frac{E^2}{8\pi} = (\varepsilon - 1)\frac{E^2}{8\pi} = \frac{P^2}{2\alpha} = \frac{PE}{2},$$

$$\Delta\mathscr{F}_E = \Delta\mathscr{F}_P - PE = -\frac{PE}{2} = -\frac{\alpha E^2}{2}.$$

Для внутренней энергии согласно формуле Гиббса—Гельмгольца получаем

$$\Delta\mathscr{E}_D = \Delta\mathscr{F}_D - \theta\frac{\partial\mathscr{F}_D}{\partial\theta} = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}\left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{d\theta}\right)$$

и т. д. Энтропия не зависит от выбора вариантов параметра $a$,

$$\Delta S = -\frac{\partial\Delta\mathscr{F}_D(\theta, D)}{\partial\theta} = -\frac{\partial\Delta\mathscr{F}_P(\theta, P)}{\partial\theta} = -\frac{\partial\Delta\mathscr{F}_E(\theta, E)}{\partial\theta} = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{d\theta} = \frac{P^2}{2\alpha^2}\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{E^2}{8\pi}\frac{d\varepsilon}{d\theta}.$$

Теплоемкости:

$$\Delta C_E = \theta\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial\theta}\right)_E = \theta\frac{E^2}{8\pi}\frac{d^2\varepsilon}{d\theta^2},$$

$$\Delta C_D = \theta\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial\theta}\right)_D = \theta\frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\frac{d^2\varepsilon}{d\theta^2} - \theta\frac{D^2}{4\pi\varepsilon^3}\left(\frac{d\varepsilon}{d\theta}\right)^2$$

и т. д. ▷

**Задача 24.** Для идеального парамагнетика, для которого поляризационная внутренняя энергия $\mathscr{E}_M$ зависит только от температуры и не зависит от $M$ (как для идеального газа: внутренняя энергия зависит только от $\theta$, но не зависит от $V$), показать, что уравнение состояния $M = M(\theta, H)$ и сдвиг энтропии $\Delta S(\theta, H) = S(\theta, H) - S_0(\theta)$, где $S_0(\theta)$ — энтропия системы в случае $M = 0$, $H = 0$, имеют вид

$$M = M(H/\theta), \quad \Delta S = \Delta S(H/\theta).$$

*Решение.* Полагая $a = M$, $A = -H$, имеем в соответствии со следствием II начала (*)

$$\left(\frac{\partial\mathscr{E}_M}{\partial M}\right)_\theta = -\theta\left(\frac{\partial H}{\partial\theta}\right)_M + H = 0 \implies \left(\frac{dH}{H} = \frac{d\theta}{\theta}\right)_M \quad \text{или} \quad \left(d\ln\frac{H}{\theta}\right)_M = 0,$$

откуда следует, что для данной системы $H/\theta = \Phi(M)$, где $\Phi$ — произвольная функция $M$. Разрешая эту функцию относительно намагничения $M$, получаем

$$M = \varphi(H/\theta).$$

Так как для парамагнетика при слабых полях $M = \chi H$, $\chi > 0$, то, разлагая функцию $\varphi$ в ряд по ее аргументу, мы должны потребовать, чтобы $\varphi(0) = 0$, и $\varphi'(0) > 0$, откуда

$$\chi = \frac{\varphi'(0)}{\theta} = \frac{b}{\theta}.$$

Такое температурное поведение магнитной восприимчивости называют законом Кюри (см. задачу 18).

Дифференциальное уравнение для энтропии при том же выборе $a = M$ с учетом полученного выше выражения для $(\partial H/\partial\theta)_M$ приобретает вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_M = -\frac{H}{\theta} = -\Phi(M).$$

Учитывая, что при $M = 0$ энтропия $S = S_0(\theta)$, получаем после интегрирования по $M$, что величина $\Delta S$

$$\Delta S = S(\theta, M) - S_0(\theta) = -\int_0^M \Phi(M')\,dM' = \Psi(M)$$

является функцией только $M$, а следовательно, только отношения $H/\theta$

$$\Delta S = \Delta S(H/\theta).$$

В случай слабых полей, когда $M = \chi H$ и $H/\theta = M/b$, функция $\Phi(M) = -M/b$, поэтому $\Delta S = -M^2/2b$, что полностью согласуется с решением, полученным в задаче 25. ▷

**Задача 25.** Рассчитать термодинамические характеристики парамагнетика Кюри—Вейсса (см. задачу 18), помещенного в магнитное поле $H$.

*Решение.* Задача в формальном отношении полностью аналогична задаче 23, поэтому мы не будем использовать здесь все варианты выбора поля $a$. Уравнения состояния в рассматриваемом случае имеют вид

$$M = \frac{b}{\theta - \theta_0} H, \quad C_M = C(\theta),$$

поэтому

$$\Delta \mathscr{F}_H(\theta, H) = -\int_0^H M(\theta, H')\,dH' = -\frac{b}{\theta - \theta_0}\frac{H^2}{2},$$

откуда энтропия

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta \mathscr{F}_H(\theta, H)}{\partial \theta} = -\frac{b}{(\theta - \theta_0)^2}\frac{H^2}{2} = -\frac{1}{2b}M^2.$$

Сдвиги теплоемкостей (см. для сравнения задачу 18)

$$\Delta C_H = \theta\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta}\right)_H = \frac{\theta b}{(\theta - \theta_0)^3}H^2, \quad \Delta C_M = \theta\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta}\right)_M = 0$$

и т. д. ▷

**Задача 26.** Полагая теплоемкость кристаллической решетки равной $C(\theta) = a\theta^3$ — низкие температуры — закон Дебая (P. Debye, 1912), или $C(\theta) = \text{const}$ — высокие температуры — закон Дюлонга и Пти (P. Dulong, A. Petit, 1819), получить уравнение адиабаты для парамагнетика Кюри—Вейсса. Показать, что адиабатическое выключение магнитного поля приводит к понижению температуры парамагнетика.

*Решение.* В соответствии с уравнением $\partial S/\partial\theta = C(\theta)/\theta$ и решением предыдущей задачи

$$S(\theta, M) = \int_{\theta_a}^{\theta} \frac{C(\theta')}{\theta'}\, d\theta' - \frac{M^2}{2b} + S(\theta_a).$$

В низкотемпературном случае, полагая $\theta_a = 0$ и $S(0) = 0$, имеем

$$S(\theta, M) = \frac{a}{3}\theta^3 - \frac{1}{2b}M^2.$$

В случае высоких температур

$$S(\theta, M) - S(\theta_a) = C \ln\frac{\theta}{\theta_a} - \frac{1}{2b}M^2.$$

При адиабатическом выключении поля $H$ (или поля $M = H/\chi$) необходимо рассмотреть уравнение

$$S(\theta_1, M) = S(\theta_2, 0).$$

В области низких температур получаем

$$\theta_2^3 - \theta_1^3 = -\frac{3}{2ab}M^2 = -\frac{3b}{2a}\frac{H^2}{(\theta_1 - \theta_0)^2} < 0,$$

а в случае высоких

$$\ln\frac{\theta_2}{\theta_1} = -\frac{1}{2bC}M^2 = -\frac{b}{2C}\frac{H^2}{(\theta_1 - \theta_0)^2} < 0,$$

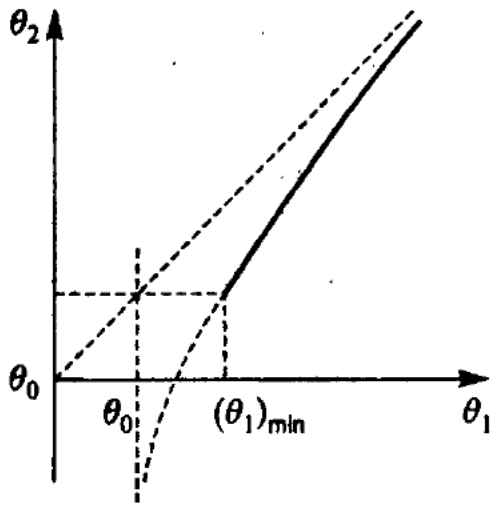



**Рис. 81.** Эффект понижения температуры ($\theta_1$ — начальное, $\theta_2$ — конечное ее значение) парамагнетика при адиабатическом выключении магнитного поля

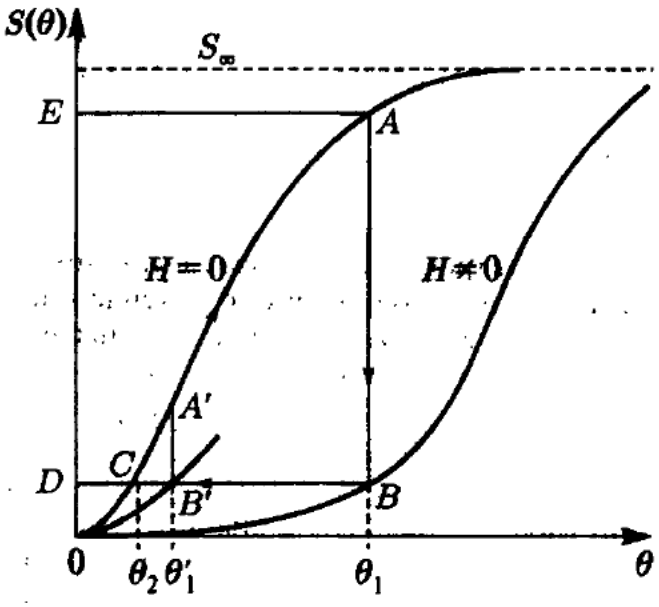



**Рис. 82.** Цикл $ABCA$ процесса метода магнитного охлаждения парамагнитной системы на $S$—$\theta$ диаграмма. Процесс $A'B'C$ соответствует условиям задачи 26

т. е. в обоих случаях $\theta_2 < \theta_1$. Метод охлаждения с помощью аднабатического размагничивания парамагнитной соли является одним из основных в криогенной технике, особенно в области очень низких температур (градусы и доли градуса), где другие методы получения низких температур оказываются неэффективными.

Заметим, что так как рассматриваемая модель имеет физические основания в области $\theta > \theta_0$, то существует минимальная исходная температура $(\theta_1)_{min} > \theta_0$, такая, что после адиабатического выключения поля $H$ температура магнетика достигает значения $\theta_2 = \theta_0$ (рис. 81). Если же исходная температура $\theta_1 < (\theta_1)_{min}$, но $\theta_1 > \theta_0$, то в результате адиабатического размагничивания образец может перейти в ферромагнитное состояние ($\theta_2 < \theta_0$), которое исходными уравнениями состояния не описывается.

Идея использования адиабатического размагничивания парагматика с целью получения низких температур была предложена Петером Дебаем в 1926 г. (в этом же году Камерлинг-Оннес, используя очень мощные насосы, откачивающие пары $He^4$ над испаряющейся жидкостью, довел ее температуру до 0,7 К, и это тогда казалось пределом технических возможностей). Совершенно новый по своей идее магнитный метод охлаждения оказался настолько эффективным, что барьер в 0,7 К был через несколько лет с успехом преодолен. Теперь — это фактически единственный надежный и не слишком дорогой метод, работающий в диапазоне $2 \cdot 10^{-3}$ К $< T <$ 1 К.

На практике дело обстоит несколько сложнее, чем это определено условиями только что решенной задачи. На рис. 82 представлены два характерных графика зависимости удельной энтропии $S(\theta, H)$ парамагнетика от температуры в случаях $H = 0$ и $H \neq 0$. Эту зависимость

можно оправдать теоретически, а можно, как это и делается на практике, получить ее на основе использования измеренной заранее удельной теплоемкости $C_H(\theta, H)$ и формулы (см. § 4, III начало, а также § 5, п. г))

$$S(\theta, H) = \int_0^{\theta} \frac{C_H(\theta', H)}{\theta'} d\theta'.$$

В области низких температур согласно III началу термодинамики энтропия магнетика, как его теплоемкость, пропорциональны $\theta^3$. С повышением температуры в системе магнитных моментов (имеющих спин $s$) наступает состояние разупорядоченности по направлениям этих моментов, которое уже практически не изменяется при дальнейшем повышении температуры, и энтропия стремится к своему предельному значению $S_\infty = \ln(2s+1)$.

Сам процесс магнитного метода охлаждения можно представить следующим образом. Начиная с состояния, изображенного точкой $A(\theta = \theta_1, H = 0)$ включают магнитное поле (т. е. ток через соответствующие обмотки магнита), поддерживая $\theta = \theta_1 = \text{const}$, переходят в точку $B(\theta = \theta_1, H \neq 0)$. Затем по возможности быстро, чтобы избежать теплообмена с окружающими телами, снимают магнитное поле (выключают ток). В результате система по адиабате

$$S(\theta_1, H) = S(\theta_2, 0) = \text{const}$$

переходит в точку $C(\theta = \theta_2, H = 0)$. Замыкает цикл (если его нужно замкнуть для повторения процесса) линия $H = 0$ вдоль графика $S = S(\theta, 0)$. Понижение температуры системы $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ определяется длиной отрезка $BC$, тепловой эффект изотермического намагничения (процесс $AB$) равен площади прямоугольника $ABDE$,

$$\Delta Q_{AB} = \theta_1(S(\theta_2, H) - S(\theta_1, 0)) < 0,$$

а охлаждающий тепловой эффект за цикл равен площади фигуры $ACDE$, ограниченной справа линией $S(\theta, 0)$.

Условиям задачи 26 соответствует начальная точка $A'$, расположенная в области, где еще сохраняется кубическая зависимость $S$ от температуры, поэтому и результат для $\Delta\theta = \theta_1' - \theta_2$ оказывается значительно более скромным.

Как было указано выше, метод ограничен снизу температурой Кюри $\theta_0$ используемой в качестве охладителя парамагнитной соли. Эта температура (см. том 2, гл. 3, § 2) пропорциональна величине обменного взаимодействия соседних молекул, и поэтому надо подобрать такой парамагнетик, у которого перекрытие электронных волновых функций тех орбит, которые ответственны за возникновение магнитных моментов молекул с их тенденцией к упорядочению, будет наименьшим. Одним из рекордсменов в этом отношении является соль $2Ce^3(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, для которой $2s + 1 = 3$ и $T_0 = \theta_0/k = 0{,}002$ K.

Ниже $T \sim 10^{-3}$ K этот метод уже не работает. Но и тут не возникает тупика, так как в «запасе» есть еще ядерный магнетизм. Взаимодействие магнитных моментов ядер значительно меньше упомянутого выше обменного межмолекулярного взаимодействия, оно пропорционально $\beta_n^2/r^3$, где $\beta_n$ — ядерный магнетон (почти в 2 000 раз меньший магнетона Бора для электрона $\beta = e\hbar/2mc$), $r$ — расстояние между ядрами, а температура Кюри оказывается порядка $10^{-7}$ K. Именно с помощью метода адиабатического размагничивания ядерного «парамагнетика» (линия $BC$) и были получены предельные к настоящему времени температуры, измеряемые миллионными долями градуса ($10^{-6}$ K). Расчет этого эффекта производится по схеме, аналогичной изображенной на рис. 82, только без процесса $AB$. ▷

**Задача 27.** В низкотемпературной области калорическое уравнение состояния подавляющего числа твердых тел ведет себя как

$$C_V = bv\theta^3 + \ldots,$$

где $b$ — константа, теоретическое значение которой (см. том 2, гл. 2) $b = 2\pi^2/5c^3\hbar^3$ ($c$ — эффективная скорость распространения акустических колебаний в твердом теле) для нас сейчас не существенно. Показать, что разность теплоемкостей $c_p - c_V$, где $c_p$ — экспериментально измеряемая теплоемкость твердого тела, имеет не гарантированный этой аппроксимацией порядок по температуре.

*Решение.* В соответствии с альтернативным вариантом постановки термодинамической задачи термодинамики (см. § 5, п. г)) имеем для внутренней энергии и энтропии

$$\varepsilon(\theta, v) = \int_0^\theta c_V(\theta', v)\, d\theta' + \varepsilon_0(v) = \frac{1}{4} b v \theta^4 + \ldots + \varepsilon_0(v),$$

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_V(\theta', v)}{\theta'}\, d\theta' = \frac{1}{3} b v \theta^3 + \ldots,$$

откуда для удельной свободно энергии следует

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) = -\frac{1}{12} b v \theta^4 + \ldots + \varepsilon_0(v).$$

С помощью известной формулы для разности теплоемкостей (см. § 4, п. 2) и учитывая, что $p(\theta, v) = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v}$, получаем

$$c_p - c_V = \frac{\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)^2}{\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta} = \frac{\theta \left(-\frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial \theta \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial v^2}} = \frac{b^2}{9} \frac{\theta^7}{\frac{\partial \varepsilon_0(v)}{\partial v^2}} + \ldots,$$

т. е. разность $c_p - c_V \sim \theta^7$ выходит за рамки исходного кубического приближения для $c_V$, и полученная ее величина в этом смысле представляет пример превышения точности рассмотрения (отброшенные в $c_V$ члены выше $\theta^3$, естественно, сильнее, чем $\theta^7$), а гарантированная в этом приближении теплоемкость $c_p$ оказывается одинаковой с «теоретической» теплоемкостью $c_V$,

$$c_p(\theta, v) = b v \theta^3 + \ldots. \qquad \triangleright$$

## § 6. Условия устойчивости равновесного состояния термодинамической системы

**Задача 28.** Полагая систему типа газа или магнетика изолированной, исследовать условия термодинамической устойчивости ее равновесных состояний.

*Решение.* Согласно изложенному в § 6 в адиабатически изолированной системе (термодинамическое состояние фиксируется параметрами $\mathscr{E}$, $V$, $a$, $N$) устойчивое равновесное состояние соответствует максимальному значению энтропии,

$$S_{\max} = S(\mathscr{E}, V, a, N).$$

Этот результат, являющийся следствием нулевого и второй части II начала термодинамики, приводит к постановке вариационной задачи

$$\delta S\big|_{\mathscr{E} V a N} = 0; \quad \delta^2 S\big|_{\mathscr{E} V a N} < 0,$$

определяющей само равновесное состояние системы и критерии его устойчивости.

Рассмотрим сначала систему типа газа. Полагая, что внутри зафиксированной адиабатическими стенками системы удельный объем (или обратная ему величина — плотность числа частиц) и температура могут принимать локальные значения $v(\vec{r})$ и $\theta(\vec{r})$, имеем

$$S = \int_{(V)} s\left(\theta(\vec{r}), v(\vec{r})\right) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r} = \max, \qquad \mathscr{E} = \int_{(V)} \varepsilon\left(\theta(\vec{r}), v(\vec{r})\right) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}, \qquad N = \int_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r},$$

где $\varepsilon(\theta, v)$ и $s(\theta, v)$ — локальные удельные значения внутренней энергии и энтропии, а $d\vec{r}/v(\vec{r})$ — число частиц в объеме $d\vec{r} = dx\, dy\, dz$. Эта задача на условный экстремум

с помощью процедуры Лагранжа сводится к эквивалентной задаче на безусловный экстремум для функционала

$$\widetilde{S} = S + \lambda_1\left(\int\limits_{(V)} \varepsilon(\theta, v)\frac{1}{v}d\vec{r} - \mathscr{E}\right) + \lambda_2\left(\int\limits_{(V)} \frac{1}{v}d\vec{r} - N\right)$$

по отношению к вариациям $\theta(\vec{r})$, $v(\vec{r})$ и изменениям не зависящих от $\vec{r}$ множителей Эйлера $\lambda_1$ и $\lambda_2$.

Приравнивая нулю первую вариацию этого функционала

$$\delta\widetilde{S} = \int\limits_{(v)} d\vec{r}\,\frac{1}{v}\left\{\left(\frac{\partial s}{\partial\theta} + \lambda_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta}\right)\delta\theta + \left(\frac{\partial s}{\partial v} + \lambda_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} - \frac{s}{v} - \lambda_1\frac{\varepsilon}{v} - \lambda_2\frac{1}{v}\right)\delta v\right\} = 0,$$

получаем, что равный нулю коэффициент при вариации $\delta\theta$

$$\frac{\partial s(\theta(\vec{r}), v(\vec{r}))}{\partial\theta(\vec{r})} + \lambda_1\frac{\partial\varepsilon(\theta(\vec{r}), v(\vec{r}))}{\partial\theta(\vec{r})} = c_V(\theta(\vec{r}), v(\vec{r}))\left(\frac{1}{\theta(\vec{r})} + \lambda_1\right) = 0$$

определяет всюду одинаковое значение температуры

$$\frac{1}{\theta(\vec{r})} = \frac{1}{\theta} = -\lambda_1 = \text{const}.$$

Приравнивая нулю коэффициент при $\delta v$ и подставляя в него $\lambda_1 = -1/\theta$, получаем, учитывая, что $\partial s/\partial v = \partial p/\partial\theta$ и что $\partial\varepsilon/\partial v = \theta\partial p/\partial\theta - p$,

$$\frac{pv - \theta s + \varepsilon - \lambda_2}{\theta v^2} = \mu\frac{(\theta, v(\vec{r})) - \lambda_2}{\theta v^2(\vec{r})} = 0,$$

т. е. $\lambda_2 = \mu(\theta, v(\vec{r})) = \text{const}$, что определяет всюду в системе одинаковое значение равновесной плотности числа частиц $1/v(\vec{r}) = n(\vec{r}) = \text{const}$.

Для второй вариации, взятой при условии $\delta\widetilde{S} = 0$ (т. е. выражение, стоящее в фигурных скобках под интегралом в $\delta S$ равно нулю) имеем

$$\delta^2\widetilde{S}\big|_{\delta\widetilde{S}=0} = \int\limits_{(V)} d\vec{r}\,\delta\left(\frac{1}{v}\right)\cdot\{\ldots\} +$$

$$+\int\limits_{(V)} d\vec{r}\,\frac{1}{v}\left[\left(\frac{\partial^2 s}{\partial\theta^2} + \lambda_1\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\theta^2}\right)\delta\theta^2 + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} + \lambda_1\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2} + \frac{s + \lambda_1\varepsilon + \lambda_2}{v^2} - \frac{1}{v}\frac{\partial s}{\partial v} - \frac{\lambda_1}{v}\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)\delta v^2 +\right.$$

$$\left. + \left(2\left(\frac{\partial^2 s}{\partial\theta\partial v} + \lambda_1\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\theta\partial v}\right) - \frac{1}{v}\left(\frac{\partial s}{\partial\theta} + \lambda_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta}\right)\right)\delta\theta\,\delta v\right].$$

Учитывая, что $\partial s/\partial\theta = c_V/\theta$, для коэффициента при $\delta\theta^2$ получаем, полагая $\lambda_1 = -1/\theta$, величину $-c_{VN}/\theta^2$. Исключая из коэффициента при $\delta v^2$ величину $\lambda_2$ и выражая производные $\partial s/\partial v$ и $\partial\varepsilon/\partial v$ как и раньше через уравнение состояния $p = p(\theta, v)$, получаем, что этот коэффициент равен $(\partial p/\partial v)_\theta/\theta$. Используя те же соотношения для производных энтропии и удельной внутренней энергии в коэффициенте при $\delta v\,\delta\theta$, убеждаемся, что он равен нулю. Таким образом, под интегралом в выражении для $\delta^2\widetilde{S}$ образуется диагональная квадратичная форма относительно вариаций $\delta\theta$ и $\delta v$,

$$\delta^2\widetilde{S}\big|_{\delta\widetilde{S}=0} = \int\limits_{(v)} d\vec{r}\,\frac{1}{v}\left[-\frac{c_{VN}}{\theta^2}\delta\theta^2 - \frac{1}{\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta\delta v^2\right].$$

Термодинамическая устойчивость равновесного состояния, определяемого условием $\delta\widetilde{S}\big|_{\varepsilon VN} = 0$, реализуется в случае $\delta^2\widetilde{S} < 0$, что соответствует полученным нами в § 6 условиям

$$c_{VN} > 0 \quad \text{и} \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta > 0.$$

Равновесное значение удельного объема определяются из условия $\partial\widetilde{S}/\partial\lambda_2 = 0$, что сразу даёт $v = V/N$, а равновесное значение удельной внутренней энергии — из условия $\partial\widetilde{s}/\partial\lambda_1 = 0$, что при условии независимости величин $\theta$ и $v$ от $\vec{r}$ дает $\varepsilon = \mathscr{E}/N$.

Переходя к вопросу об условиях устойчивости магнетика, заметим, что мы могли бы формальио произвести замену $v \to a = -B/4\pi$, $p \to A = H$ и просто переписать в других буквенных обозначениях полученные выше условия устойчивости системы типа газа или жидкости. Однако эта задача имеет определенную специфику, в связи с чем мы остановимся на ней как на отдельной проблеме.

Во-первых, как это было указано в задачах 10–12, термодинамика магнетика (и диэлектрика тоже) строится по отношению к единице его объема (т. е. 1 см$^3$). В связи с этим фигурирующие в рассмотрении величиины — это не удельные в расчете на одну частицу, а плотности (т. е. в расчете на 1 см$^3$) энергии, энтропии и т. д., которые мы во всех предыдущих задачах обозначали большими буквами $\mathscr{E}$, $S$ и т. д. Понятно поэтому, что плотность числа частиц $n = 1/v$ в вариационной задаче для магнетика уже не фигурирует (для твердого магнетика она вообще может считаться фиксированной).

Во-вторых, в соответствии с предложенными в задаче 10 вариантами (и их физическим смыслом) выражений для $\delta W$, $\mathscr{E}$ и т. д. и указаниями, сделаиными в § 6, при исследовании условий устойчивости термодинамической системы мы должны рассматривать ее целиком, не исключая из нее каких-либо энергетических частей. Это определяет еднистенно разумный вариант выбора $a = B/4\pi$, $A = -H$, $\delta W_B$, $\mathscr{E}_B$ и т. д. (индекс $B$ в дальиейшем писать не будем, а множитель $1/4\pi$ в выражении для $a$ временно опустим, чтобы не мешал, обещая сделать в окончательных формулах обратную замену $B \to B/4\pi$).

В-третьих, в качестве вариационных параметров, которые могут принимать неравновесные значения, целесообразно использовать как и в газовой задаче температуру $\theta(\vec{r})$ и локальное значение индукции $B(\vec{r})$, определяемой локальным значением магнитной проницаемости $\mu(\vec{r}) = B(\vec{r})/H$.

Таким образом, мы приходим в итоге к вариациониой задаче с двумя условиями,

$$S = \int\limits_{(V)} S\,(\theta(\vec{r}), B(\vec{r}))\,d\vec{r} = \max, \qquad \mathscr{E} = \int\limits_{(V)} \mathscr{E}\,(\theta(\vec{r}), B(\vec{r}))\,d\vec{r}, \qquad B = \frac{1}{V}\int\limits_{(V)} B(\vec{r})d\vec{r}$$

Варьируя расширенный функционал

$$\widetilde{S} = \int\limits_{(V)} S(\theta, B)\,d\vec{r} + \lambda_1\left(\int\limits_{(V)} \mathscr{E}(\theta, B)\,d\vec{r} - \mathscr{E}\right) + \lambda_2\left(\frac{1}{V}\int B\,d\vec{r} - B\right) = \max$$

по величинам $\theta(\vec{r})$ и $B(\vec{r})$, имеем

$$\delta\widetilde{S} = \int\limits_{(V)} d\vec{r}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial\theta} + \lambda_1\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\theta}\right)\delta\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial B} + \lambda_1\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial B} + \lambda_2\right)\delta B\right\}.$$

Условие равновесия системы $\delta\widetilde{S} = 0$ определяет смысл множителей Эйлера: приравнивая нулю коэффициенты при $\delta\theta$, получаем

$$\frac{\partial S(\theta, B)}{\partial\theta} = \frac{1}{\theta}C_B = -\lambda_1\frac{\partial\mathscr{E}(\theta, B)}{\partial\theta}, \quad \text{т. е.} \quad \lambda_1 = -\frac{1}{\theta} = \text{const},$$

приравнивая нулю коэффициент при $\delta B$ и учитывая то, что

$$\frac{\partial S(\theta, B)}{\partial\theta} = \frac{\partial A}{\partial\theta} = \left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_\theta; \quad \frac{\theta\mathscr{E}}{\partial a} = \theta\left(\frac{\partial A}{\partial\theta}\right)_a - A = H - \theta\left(\frac{\partial H}{\partial\theta}\right)_B,$$

получаем, что

$$\lambda_2 = -\lambda_1 H = -\frac{H}{\theta} = \text{const}.$$

Вторая вариация функционала $\widetilde{S}$, взятая при условии $\delta\widetilde{S} = 0$, будет иметь вид

$$\delta^2\widetilde{S}\big|_{\delta\widetilde{S}=0} = \int\limits_{(V)} d\vec{r}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\theta^2} + \lambda_1\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial\theta^2}\right)\delta\theta^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial B^2} + \lambda_1\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial B^2}\right)\delta B^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\theta\partial B} + \lambda_1\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial\theta\partial B}\right)\delta\theta\,\delta B\right].$$

Используя приведенные выше выражения для производных $S$ и $\mathcal{E}$ по $A$ и $\theta$, убеждаемся, что коэффициент при $\delta\theta\delta B$ в случае $\delta\widetilde{S}=0$ (т. е. $\lambda_1=-1/\theta=\text{const}$) равен нулю, а само выражение для $\delta^2\widetilde{S}|_{\delta\widetilde{S}=0}$, которое обязано быть меньше нуля, приобретает вид интеграла от диагональной квадратичной формы относительно вариаций $\delta\theta$ и $\delta B$,

$$\delta^2\widetilde{S}|_{\delta\widetilde{S}=0}=\int\limits_{(V)}d\tau\left[-\frac{1}{\theta^2}C_B\delta\theta^2-\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_\theta\delta B^2\right]<0.$$

Дорабатывая полученное выше условие устойчивости магнетика

$$C_B>0,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_\theta>0$$

так, как это было сделано в п. а) § 6, т. е. выражая их через уравнение состояния $M=M(\theta,H)$, получаем из второго — условие, ограничивающее величину изотермической восприимчивости,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta+\frac{1}{4\pi}=\chi+\frac{1}{4\pi}>0,$$

а из первого — условие на калорическое уравнение состояния

$$C_B=C_H-\frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial\theta}\right)_H^2}{\frac{1}{4\pi}+\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta}=C_M+\frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial\theta}\right)^2}{\left(1+4\pi\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta\right)\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta}>0.$$

Отмечая очевидное неравенство

$$C_H>C_B>C_M,$$

заметим, что в то время, как вопрос о знаке теплоемкости $C_M$ диамагнетика, для которого $-\frac{1}{4\pi}<\chi<0$, не возникает — всегда $C_M>0$, для парамагнетика, как мы уже отмечали в конце пункта а) § 6, он нуждается в дополнительной договоренности, основанной на физическом анализе магнитной системы, выходящем за рамки формальной термодинамики. Этот анализ приводит к выводу, что нормальным парамагнетиком следует считать систему с положительной величиной теплоемкости $C_M$. ▷

## § 7. Циклы тепловых установок

**Задача 29.** Рассчитать коэффициент полезного действия $\eta$ совершаемого идеальным газом ($pv=\theta$, $c_V=\text{const}$) цикла, индикаторная диаграмма которого (в $p$—$v$-координатах) приведена на рис. 83. Рассмотреть частные случаи, когда этот модельный цикл соответствует работе четырехтактного двигателя внутреннего сгорания, дизеля, газотурбинных установок с разными вариантами сгорания топлива.

*Решение.* Для фиксации параметров изображенного на рис. 83 цикла введем обычно используемые в технике относительные величины:

$\varepsilon=\dfrac{v_1}{v_2}$ — степень адиабатического сжатия;

$\beta=\dfrac{p_2}{p_1}=\varepsilon^\gamma$ — степень адиабатического повышения давления (используется иногда вместо $\varepsilon$);

$\lambda=\dfrac{p_3}{p_2}$ — степень повышения давления;

$\rho=\dfrac{v_4}{v_3}$ — степень предварительного расширения;

$\widetilde{\varepsilon}=\dfrac{v_5}{v_4}$ — степень адиабатического расширения.

На участке 2–3–4 система получает от внешнего источника тепло в количестве (учли, что $c_p = c_V + 1$)

$$q_1 = c_V(\theta_3 - \theta_2) + c_p(\theta_4 - \theta_3) = c_V(\theta_4 - \theta_2) + \theta_4 - \theta_3,$$

на участке 5–6–1 — отдает количество тепла

$$q_2 = c_V(\theta_5 - \theta_6) + c_p(\theta_6 - \theta_1) = c_V(\theta_5 - \theta_1) + \theta_6 - \theta_1.$$

Рассчитаем теперь, начиная с точки 1, параметры газа во всех последующих поворотных точках. После адиабатического сжатия 1→2 имеем

$$\theta_2 = \theta_1\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1} = \theta_1\varepsilon^{\gamma-1}, \quad v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon}, \quad p_2 = p_1\varepsilon^{\gamma}.$$

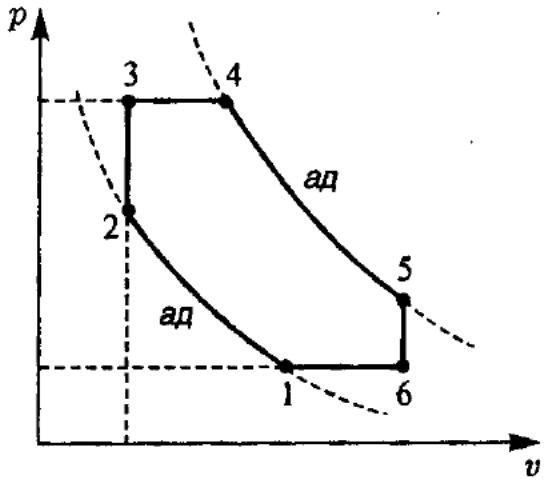



**Рис. 83.** Модельный цикл, рассматриваемый в задаче 29

После изохорического перехода 2→3

$$\theta_3 = \theta_2\lambda = \theta_1\lambda\varepsilon^{\gamma-1}, \quad v_3 = v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon}, \quad p_3 = p_2\lambda = p_1\lambda\varepsilon^{\gamma}.$$

После изобарического расширения 3→4

$$\theta_4 = \theta_3\rho = \theta_1\lambda\rho\varepsilon^{\gamma-1}, \quad v_4 = v_3\rho = \frac{v_1\rho}{\varepsilon}, \quad p_4 = p_3 = p_1\lambda\varepsilon^{\gamma}.$$

После адиабатического расширения 4→5

$$\theta_5 = \theta_4\left(\frac{v_4}{v_5}\right)^{\gamma-1} = \theta_1\lambda\rho\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\varepsilon}}\right)^{\gamma-1}, \quad v_5 = v_4\tilde{\varepsilon} = v_1\rho\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon}, \quad p_5 = p_4\tilde{\varepsilon}^{-\gamma} = p_1\lambda\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\varepsilon}}\right)^{\gamma}.$$

Наконец,

$$\theta_6 = \theta_1\frac{v_6}{v_1} = \theta_1\rho\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon}, \quad v_6 = v_5 = v_1\rho\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon}, \quad p_6 = p_1.$$

Замечая, что

$$\theta_4 - \theta_3 = \theta_1\lambda\varepsilon^{\gamma-1}(\rho - 1), \qquad \theta_4 - \theta_2 = \theta_1\varepsilon^{\gamma-1}(\lambda\rho - 1),$$

$$\theta_6 - \theta_1 = \theta_1\left(\rho\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon} - 1\right), \qquad \theta_5 - \theta_1 = \theta_1\left[\lambda\rho\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\varepsilon}}\right)^{\gamma-1} - 1\right],$$

получим для КПД цикла

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_V[\lambda\rho(\varepsilon/\tilde{\varepsilon})^{\gamma-1} - 1] + (\rho(\tilde{\varepsilon}/\varepsilon) - 1)}{c_V\varepsilon^{\gamma-1}(\lambda\rho - 1) + \lambda\varepsilon^{\gamma-1}(\rho - 1)}$$

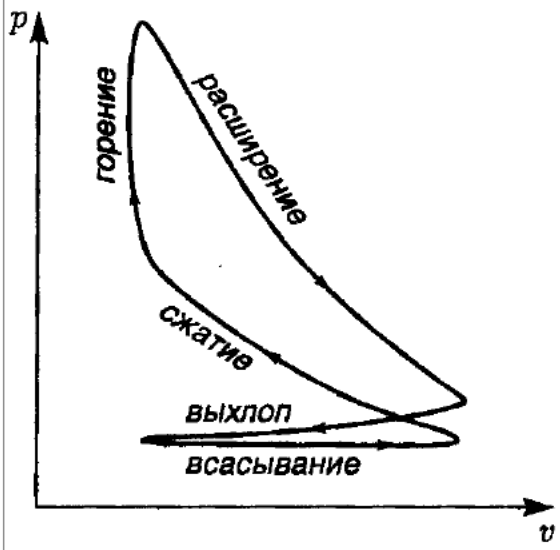



**Рис. 84.** Индикаторная диаграмма четырехтактного двигателя внутреннего сгорания

Циклы реальных тепловых двигателей, конечно, много сложнее рассмотренного выше. К примеру на рис. 84 представлена индикаторная диаграмма четырехтактного двигателя. И дело не только в различии геометрического рисунка, т. е. в том, что в реальных условиях нет идеальных адиабат, изобар, изохор, точек поворота и т. д. Во многих случаях (поршневые двигатели, газовые турбины, паровые машины и т. д.) рабочее тело после участия только в одном цикле выбрасывается в окружающую среду, а вместо него забирается новая порция рабочей смеси, пара и т. п., и процесс начинается снова (так что о замкнутых термодинамических и, конечно, квазистатических циклах, совершаемых одним рабочим телом, говорить уже не приходится). Приведем несколько наиболее распространенных частых случаев цикла, изображенного на рис. 83, которые аппроксимируют циклы зависимостей давления от объема (так называемых индикаторных $p$—$v$-диаграмм) в реальных двигательных установках (рис. 85).

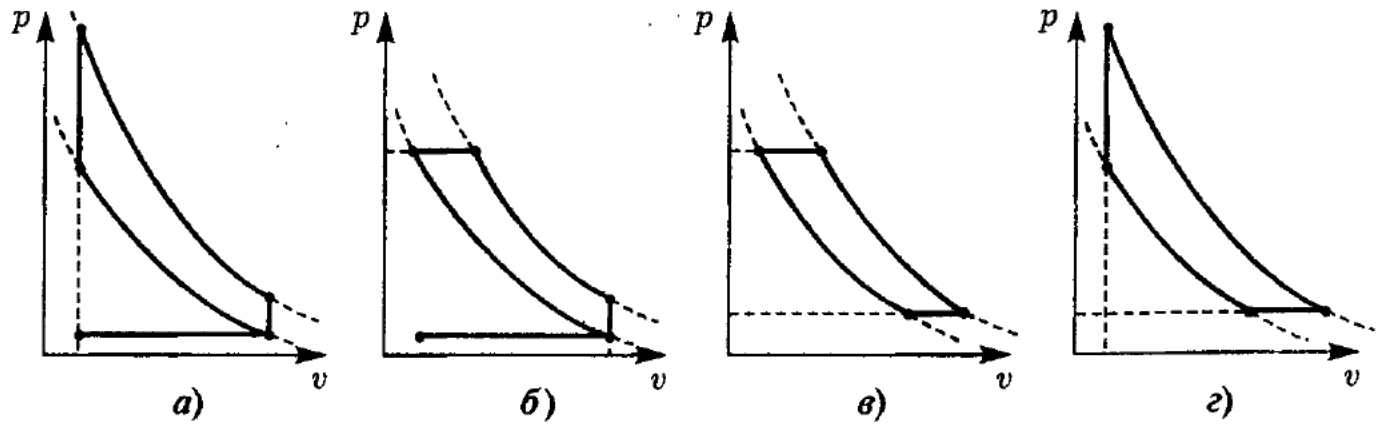



**Рис. 85.** Модельные циклы двигателей с адиабатическим сжатием и расширением рабочей смеси: *а*) цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом тепла при $v = \text{const}$; *б*) с подводом тепла при $p = \text{const}$; *в*) цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $p = \text{const}$; *г*) со сгоранием топлива при $v = \text{const}$

Случай (*а*) — цикл Отто (N. A. Otto, 1876). Полагая $\rho = 1$, $\rho\widetilde{\varepsilon}/\varepsilon = 1$ или $\widetilde{\varepsilon} = \varepsilon$, имеем для КПД

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}.$$

Случай (*б*) — цикл Дизеля (R. Diesel, 1897). Полагая $\lambda \doteq 1$ и $\rho\widetilde{\varepsilon}/\varepsilon = 1$, получаем

$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}(\rho - 1)}.$$

Приблизительно по этим двум циклам работает большинство четырехтактных двигателей внутреннего сгорания.

Случай (*в*) — цикл газовой турбины со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ (такой же цикл у прямоточного воздушно-реактивного двигателя и у турбореактивного двигателя) — соответствует выбору $\lambda = 1$ и $\widetilde{\varepsilon} = \varepsilon$. Из общей формулы получим

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \left(\frac{1}{\beta}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Случай (*г*) — цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $v = \text{const}$ (а также пульсирующего воздушно-реактивного двигателя) — соответствует $\rho = 1$ и $\lambda = (\widetilde{\varepsilon}/\varepsilon)^{\gamma}$. При подстановке этих значений в общую формулу получим

$$\eta = 1 - \frac{\gamma(\lambda^{1/\gamma} - 1)}{\lambda - 1}\left(\frac{1}{\beta}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Сравнение величин этих КПД друг с другом и с КПД цикла Карно, работающего между максимальной температурой $\theta_4$ и минимальной $\theta_1$:

$$\eta_C = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_4} = 1 - \frac{1}{\lambda\rho\varepsilon^{\gamma-1}},$$

предоставляется читателю. ▷

**Задача 30.** Рассчитать КПД паросиловой установки, работающей по циклу, изображенному на рис. 86, без перегрева пара (1–2–3–4–5–1). Воду считать несжимаемой жидкостью, а ее удельный объем — значительно меньшим удельного объема водяного пара.

*Решение.* В отличие от циклов, рассмотренных в предыдущей задаче, где рабочим телом являлся газ (даже идеальный), в данном случае рабочим телом является двухфазная система вода—пар. Изображенный на рис. 86 цикл Ренкина (W. Rankine, 1854) состоит из двух изобар $p_1$ и $p_2$, которые на двухфазных участках 5–1 и 2–3 совпадают с изотермами $\theta_1$ и $\theta_2$, и двух адиабат 1–2 и 3–4. В силу принятого в условии предположения о несжимаемости воды адиабата 3–4 вертикальна и совпадает с изотермой воды $\theta_2$. Рассмотрим работу установки без перегрева пара (см. рис. 86). Вода из состояния 4 нагревается до температуры $\theta_1$ (температура

кипения при давлении $p_1$) вдоль 4–5, затем полностью испаряется 5–1 (этот процесс может происходить и в паровом котле, и в трубах ядерного реактора АЭС, и т. п.), поступает в цилиндр паровой машины или через соответствующие сопла на лопатки паровой турбины, где, адиабатически расширяясь 1–2, совершает полезную работу и попадает в холодильник $\theta_2$, в котором полностью конденсируется в воду 2–3 (если пар был перегрет до состояния $1'$ или $1''$, то его путь по изотерме $\theta_2$ — это $2''-2'-3$), которая в свою очередь подается насосом в нагреватель $\theta_1$ (путь 3–4 вдоль изохоры $v_ж(\theta_2)$).

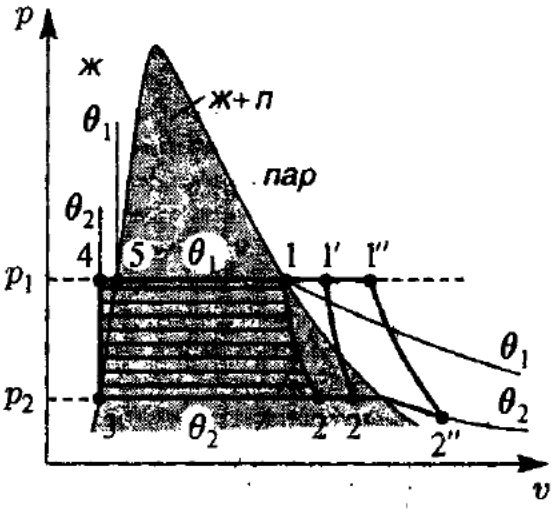



**Рис. 86.** Цикл паросиловой установки (цикл Ренкина) без перегрева пара (заштрихован горизонтальными линиями) и с его перегревом (точки $1'$, $2'$ и $1''$, $2''$)

Количество тепла $Q_1$, полученное от нагревателя, подсчитывается просто:

$$Q_1 = Q_{45} + Q_{51} = c_ж(\theta_1 - \theta_2) + q_1,$$

где $q_1 = q_1(\theta_1)$ — скрытая теплота парообразования при температуре $\theta_1$. Чтобы попасть из точки 1 в точку 2, надо определить адиабату внутри двухфазной области (на рисунке она окрашена в серый цвет). Параметрами термодинамического состояния в этой области является температура $\theta$ (или давление насыщенного пара $p(\theta)$) — горизонтальный отрезок изотермы, и точка на ней, определяющая относительную концентрацию $\xi$ пара в смеси Ж + П (или коэффициент сухости см. более подробно задачу 52);

$$0 \leqslant \xi \leqslant 1, \quad \xi_ж = 0, \quad \xi_п = 1.$$

Для удельной энтропии смеси воды и насыщенного пара можно написать

$$s(\theta, \xi) = (1 - \xi)s_ж(\theta) + \xi s_п(\theta) = s_ж(\theta) + \xi(s_п - s_ж) = s_ж + \xi\frac{q(\theta)}{\theta},$$

где $s_ж$ и $s_п$ — удельные энтропии чистой воды и чистого насыщенного пара. Так как жидкость считается несжимаемой, то

$$\delta Q_ж = c_ж\, d\theta = \theta\, ds_ж,$$

и в случае $c_ж \cong \text{const}$

$$s_ж \cong c_ж \ln\theta + s_0,$$

поэтому

$$s(\theta, \xi) \cong c_ж \ln\theta + \xi\frac{q(\theta)}{\theta} + s_0.$$

Адиабатический переход 1–2 можно теперь записать как

$$s(\theta_1, 1) - s(\theta_2, \xi_2) = c_ж \ln\frac{\theta_1}{\theta_2} + \frac{q_1}{\theta_1} - \xi_2\frac{q_2}{\theta_2} = 0.$$

Заметим, что отведенное во время процесса полной конденсации 2–3 тепло $Q_2 = \xi_2 q(\theta_2) = \xi_2 q_2$ равно

$$Q_2 = q_1\frac{\theta_2}{\theta_1} + \theta_2 c_ж \ln\left(1 + \frac{\Delta\theta}{\theta_2}\right), \quad \Delta\theta = \theta_1 - \theta_2,$$

поэтому для КПД рассматриваемого цикла получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{q_1\frac{\Delta\theta}{\theta_1} + c_ж\Delta\theta - c_ж\theta_2\ln\left(1 + \frac{\Delta\theta}{\theta_2}\right)}{q_1 + c_ж\Delta\theta}.$$

В случае $\Delta\theta \ll \theta_1 = \theta$ отсюда после разложения в ряд логарифма следует простая формула

$$\eta = \frac{\Delta\theta}{\theta_1}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{c_ж\theta_1}{q_1}\frac{\Delta\theta}{\theta_1} + \ldots\right)\Big/\left(1 + \frac{c_ж\theta_1}{q_1}\frac{\Delta\theta}{\theta_1}\right) \cong \frac{\Delta\theta}{\theta_1}\frac{1}{1 + \frac{1}{2}\frac{c_ж\theta_1}{q_1}\frac{\Delta\theta}{\theta_1}} = \frac{\eta_C}{1 + \frac{\eta_C}{\mathrm{Cl}_1}}.$$

Величина $\Delta\theta/\theta_1 = \eta_C$ представляет собой КПД цикла Карно, а комбинацию $2q_1/c_ж\theta_1 = \mathrm{Cl}(\theta_1) = \mathrm{Cl}_1$ называют иногда числом Клаузиуса.

Расчет КПД цикла Ренкина с выходом в область перегретого пара (точки $1'$, $1''$ и т. д.) несложно выполнить, полагая сухой пар идеальным газом. При проведении технических

расчетов паросиловых установок обычно используют готовые таблицы или диаграммы, составленные для основных характеристик водяного пара и воды. ▷

**Задача 31.** Определить удельную холодопроизводительность компрессионной холодильной установки, работающей на испарении фреона, если температура внутри камеры $\theta_2$ и температура окружающей среды $\theta_1$ заданы.

*Решение.* Если идеальную тепловую машину (т. е. такую, каждая часть цикла которой представляет собой обратимый квазистатический процесс) заставить работать в обратном направлении, то за счет совершаемой над ней работы $\Delta W$ она будет отбирать некоторое количество тепла $Q_2$ от холодильника $\theta_2$ и передавать тепло $Q_1 = Q_2 + \Delta W$ нагревателю $\theta_1$. Такое устройство называют тепловым насосом. Эффективность работы теплового насоса характеризуют величиной коэффициента преобразования

$$\xi = \frac{Q_2}{\Delta W}.$$

Учитывая, что КПД обращенной тепловой машины равнялся $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = \Delta W/Q_1$, получим

$$\xi = \frac{1-\eta}{\eta} = \frac{1}{\eta} - 1,$$

т. е. чем меньше КПД прямого цикла, тем эффективнее работа обращенного цикла в качестве теплового насоса.

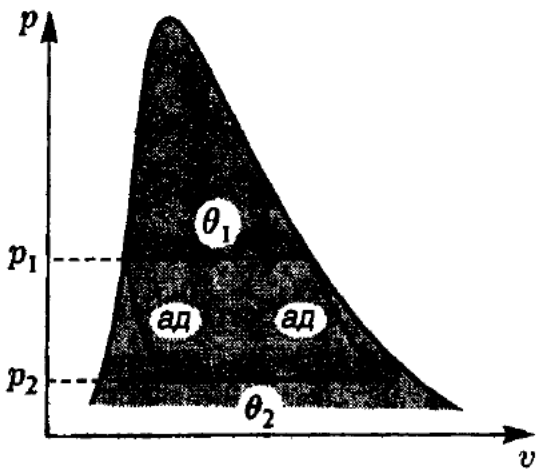



**Рис. 87.** Цикл холодильной установки, работающей на двухфазной системе

Холодильник представляет собой тепловой насос, который отбирает тепло $Q_2$ от холодильной камеры, а отдает $Q_1$ окружающей среде. В установках типа домашнего холодильника в качестве рабочего тела используется двухфазная система, имеющая подходящие значения температуры кипения и давления насыщенного пара (очень удобными для этих целей оказались фторхлорпроизводные углеводородов, называемые фреонами). Цикл простейшей установки подобного типа представлен на рис. 87. Находящаяся при температуре $\theta_1$ жидкость, пройдя через расширитель (адиабатическое расширение), попадает в испарительную камеру, где, испаряясь при температуре $\theta_2$, отбирает от нее некоторое количество тепла $Q_2$. Затем компрессор (адиабатическое сжатие) подает оставшуюся смесь фаз в конденсатор, имеющий температуру окружающей среды $\theta_1$, в котором, отдавая среде тепло $Q_1$ рабочая смесь становится вновь полностью однофазной (жидкой). Это не обращенный цикл Ренкина (см. рис. 86). Участок 5–4–3 проходить незачем: сразу из состояния 5 начинается спуск по адиабате до двухфазной изотермы $\theta_2$. Это обращенный цикл Карно: две адиабаты замыкают изотермы $\theta_1$ и $\theta_2$, а так как КПД этого цикла равен

$$\eta = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

вне зависимости от природы рабочего тела, то для холодопроизводства рассматриваемой установки получаем

$$\xi = \frac{Q_2}{\Delta W} = \frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2}.$$

Тепловой насос может быть использован и в качестве отопителя. Тогда $\theta_2$ — это температура окружающей среды, $\theta_1$ — температура отапливаемого объекта (как и раньше у нас $\theta_1 > \theta_2$). Коэффициент теплопроизводства насоса в этом случае будет определяться выражением

$$\xi = \frac{Q_1}{\Delta W} = \frac{1}{\eta}.$$

Так как $\eta < 1$, то такой отопитель может быть (в случаях небольшой величины $\eta$) значительно эффективнее нагревателя, в котором $\Delta W = Q_1$ (типа электрического камина). ▷

Наконец, чтобы закончить параграф о простейших тепловых машинах, остановимся вкратце на тепловых трансформаторах (повышающих или понижающих), представляющих собой соединения теплового насоса с тепловым двигателем. Рассмотрим для простоты случай повышающего теплотрансформатора, когда и насос и двигатель работают по циклу Карно (рис. 88). Нагревателем для двигателя служит термостат $\theta_2$, а холодильником — окружающая среда $\theta_3$. С помощью теплового насоса ($H$), который приводится в действие двигателем ($Д$), тепло $Q_1$ переводится в термостат $\theta_1$ ($\theta_1 > \theta_2$). Коэффициентом преобразования теплового трансформатора называют отношение

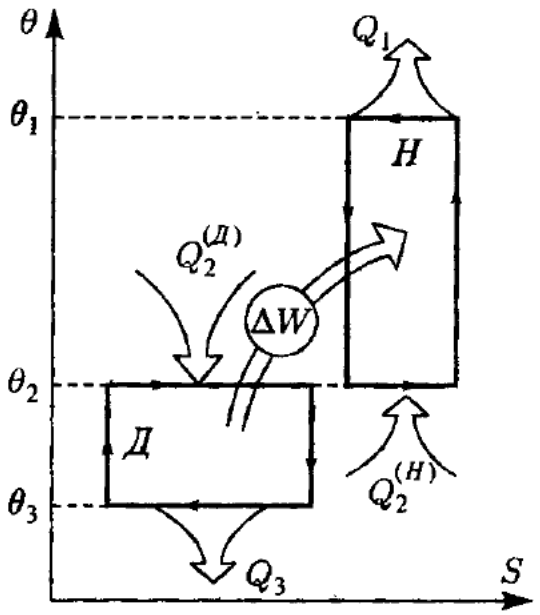



**Рис. 88.** Схема работы повышающего теплового трансформатора, работающего по циклам Карно

$$\psi = \frac{Q_1}{Q_2},$$

где $Q_2 = Q_2^{(H)} + Q_2^{(Д)}$ — полное количество тепла, взятого у нагревателя $\theta_2$. Расчет этого коэффициента в случае, изображенном на рис. 88 в виде $\theta - S$-диаграммы ($(Д)$ и $(H)$ — циклы Карно), достаточно прост. Имеем, учитывая величины КПД обоих циклов:

$$\begin{cases} \Delta W^{(H)} = Q_1 - Q_2^{(H)} = Q_1 \dfrac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}, \\ \Delta W^{(Д)} = Q_2^{(Д)} - Q_3 = Q_2^{(Д)} \dfrac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_2}, \\ \Delta W^{(H)} = \Delta W^{(Д)}, \end{cases}$$

откуда следует, что коэффициент преобразования

$$\psi = \frac{\theta_1}{\theta_2} \frac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_1 - \theta_3} = \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_2}\right) \Big/ \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_2} \Big/ \frac{\theta_1}{\theta_2}\right)$$

(так как $\theta_1 > \theta_2$, то $\psi < 1$).

## § 8. Стационарное течение идеального газа

**Задача 32.** Записать в терминах удельных величин закон сохранения энергии (I начало термодинамики) для стационарного течения идеального газа по каналу произвольного сечения. Внешнее поле считать однородным.

*Решение.* Система задана с помощью простейших уравнений состояния

$$pv = \theta, \quad c_V = \text{const}.$$

Приведем еще несколько соотношений, характеризующих идеальный газ. Так как для него (см. задачу 15) $c_p = c_V + 1$, то, обозначая, как и раньше, $c_p/c_V = \gamma$, имеем

$$c_V = \frac{1}{\gamma - 1}, \quad c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1}.$$

Удельная внутренняя энергия идеального газа и его удельная энтальпия (см. § 5) равны

$$\varepsilon = c_V\theta + \varepsilon_0, \quad h = \varepsilon + pv = (c_V + 1)\theta + \varepsilon_0 = c_p\theta + \varepsilon_0.$$

Рассмотрим стационарное течение идеального газа по каналу (рис. 89). Сохранение числа частиц газа означает, что поток числа частиц а каждом сечении трубки постоянен:

$$j = Snw = \frac{Sw}{v} = \text{const}$$

($S$ — площадь сечения трубки, $n = 1/v$ — плотность числа частиц газа, $w$ — его гидродинамическая скорость). За время $\Delta t$ через любое сечение трубки проходит $\Delta N = j\Delta t$ частиц. Имеем для изменения их кинетической энергии, связанной с движением газа по трубке,

$$\Delta\mathscr{E}_{\text{кин}} = \left(\frac{m}{2}w_2^2 - \frac{m}{2}w_1^2\right)j\Delta t = \frac{m}{2}\Delta w^2 j\Delta t,$$

для изменения их потенциальной энергии в поле силы тяжестн

$$\Delta\mathscr{E}_{\text{пот}} = mg(z_2 - z_1)j\Delta t = mg\Delta z j\Delta t,$$

их термодинамической (внутренней) энергии

$$\Delta\mathscr{E}_{\text{ТД}} = c_V(\theta_2 - \theta_1)j\Delta t = c_V\Delta\theta\, j\Delta t,$$

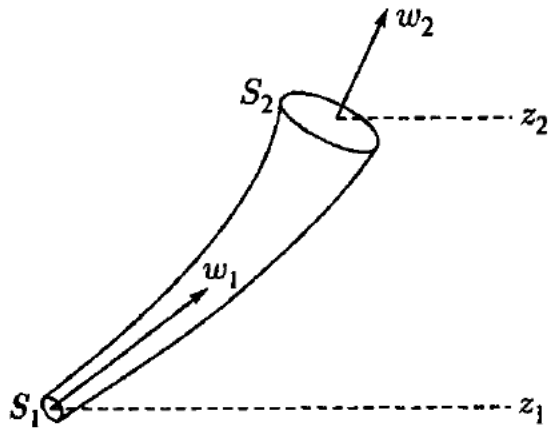



**Рис. 89.** Схема движения газа по каналу переменного сечения

наконец, для работы внешних сил над газом за этот же промежуток времени, заставляющих его двнгаться по трубке тока,

$$\Delta W_{\text{внешн}} = p_1 S_1 w_1 \Delta t - p_2 S_2 w_2 \Delta t = -\Delta(pv)j\Delta t.$$

Подводя баланс этих величнн, получаем в соответствии с законом сохранения энергии для подведенного за время $\Delta t$ количества тепла в расчете на частицу газа величину

$$\Delta q = c_V\Delta\theta + \Delta(pv) + \frac{m}{2}\Delta w^2 + mg\Delta z = \Delta\left(h + \frac{m}{2}w^2 + mgz\right).$$

Разделив обе части на $\Delta t$, из этого соотношення можно получить связь секундных изменений подводимого тепла $q$, температуры $\theta = (h - \varepsilon_0)/c_p$, гидродинамической скорости $w$ и высоты $z$. ▷

**Задача 33.** Для случая адиабатического стационарного течения идеального газа по каналу, когда $\delta q = 0$:

а) вывести уравнение Бернулли;

б) связать параметры критического течения газа с параметрами заторможенного газа (для простоты считать $\Delta z = 0$).

*Решение.* Положим $\Delta q = 0$. Введя массовую плотность $\rho = mn = m/v$ и записав удельную энтальпию $h$ в виде

$$h = c_p\theta = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\theta = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{p}{\rho}m,$$

получим, разделив на $m$, в соответствии с результатом предыдущей задачи

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{p}{\rho} + \frac{w^2}{2} + gz = \text{const}.$$

Это и есть уравнение Бернулли (D. Bernoulli, 1738) для идеального газа (для идеальной несжимаемой жидкости коэффициент перед $p/\rho$ равен единице).

Отсчитывая энтальпию от уровня $\varepsilon_0$, можем выразить константу, стоящую в правой части этого уравнения, через температуру заторможенного газа (член $mgz$ в соответствии с условием опускаем):

$$h + \frac{m}{2}w^2 = h_0 = c_p\theta_0 = \text{const}.$$

Эту же величину можно связать и с максимальной скоростью, до которой может быть разогнан рассматриваемый газ, условно соответствующей случаю $\theta = 0$:

$$w_{\max}^2 = \frac{2}{m}h_0 = \frac{2}{m}c_p\theta_0.$$

В газодинамических задачах температуру $\theta$ обычно выражают через скорость звука. Согласно задаче 7

$$c^2 = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_\theta = \gamma\frac{\theta}{m},$$

и мы получаем для максимальной скорости потока

$$w_{\max}^2 = \frac{2}{\gamma-1}\gamma\frac{\theta_0}{m} = \frac{2}{\gamma-1}c_0^2,$$

где $c_0$ — скорость звука в заторможенном газе. Для скорости потока $w$ в тех же задачах обычно используют относительные единицы. В наиболее распространенном варианте величину $w$ измеряют в масштабе скорости звука в единицах числа Маха (E. Mach, 1880-е годы)

$$M = \frac{w}{c}, \quad M^2 = \frac{w^2}{c^2} = w^2\frac{m}{\gamma\theta}.$$

Течение газа при $M = 1$ (т. е. со скоростью $w = c$) называют критическим. Параметры критического течения определяются из соотношения

$$h_{\text{кр}} + \frac{mc^2}{2} = c_p\theta_{\text{кр}} + \frac{m}{2}\gamma\frac{\theta_{\text{кр}}}{m} = c_p\theta_0.$$

Получаем для них (использованы уравнения адиабаты идеального газа $pv^\gamma = \text{const}$, $\theta v^{\gamma-1} = \text{const}$, $p\theta^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const}$)

$$\frac{\theta_{\text{кр}}}{\theta_0} = \frac{2}{\gamma+1}, \quad \frac{p_{\text{кр}}}{p_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)}.$$

В ряде задач скорость $w$ удобнее измерять в масштабе критической скорости звука $c_{\text{кр}}$, где

$$c_{\text{кр}}^2 = \gamma\frac{\theta_{\text{кр}}}{m} = c_0^2\frac{2}{\gamma+1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1}\frac{\theta_0}{m},$$

с помощью так называемого коэффициента скорости

$$\lambda = \frac{w}{c_{\text{кр}}}.$$

Нетрудно связать величину $\lambda$ с числом Маха (рис. 90):

$$\lambda^2 = \frac{\left(\frac{\gamma+1}{2}M^2\right)}{\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)}, \quad \text{или} \quad M^2 = \frac{\left(\frac{2}{\gamma+1}\lambda^2\right)}{\left(1-\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\lambda^2\right)}.$$

Число $M$ $(0 < M < \infty)$ используется чаще в случаях, когда тело двигается в атмосфере (всюду одна и та же температура и величина $c$), число $\lambda$ $(0 < \lambda < \sqrt{(\gamma+1)/(\gamma-1)})$ — при рассмотрении течений газа в трубках и т. д.

Запишем, наконец, как меняются термодинамические параметры газа в зависимости от скорости его течения по каналу. Из основного уравнения для адиабатического течения газа имеем, подставляя $h = c_p\theta$, для температуры

$$\frac{\theta_0}{\theta} = 1 + \frac{\gamma-1}{2}M^2 \quad \text{или} \quad \frac{\theta}{\theta_0} = 1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\lambda^2,$$

для давления

$$\frac{p_0}{p} = \left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad \text{или} \quad \frac{p}{p_0} = \left(1-\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\lambda^2\right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

и для плотности

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{n_0}{n} = \frac{v}{v_0} = \left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{1/(\gamma-1)} \quad \text{или} \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \left(1-\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\lambda^2\right)^{1/(\gamma-1)},$$

где $\theta_0$, $p_0$ и $\rho_0 = mn_0 = m/v_0$ — параметры заторможенного газа. Эти соотношения совместно с уравнением постоянства потока $\rho wS = \text{const}$ и заданной формой трубки (т. е. $S = S(x)$) позволяют рассчитать параметры газа в любом из сечений трубки. ▷

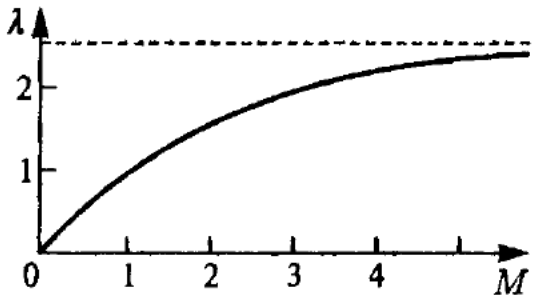



**Рис. 90.** Связь коэффициента скорости $\lambda$ с числом Маха $M$ для случая $\gamma = 7/5$ (двухатомный идеальный газ); пунктиром обозначена максимальная величина $\lambda_{max} = \sqrt{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \cong 2{,}45$

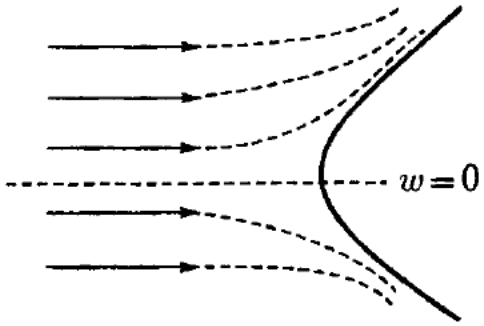



**Рис. 91.** Обтекание кромки двигающегося в воздухе предмета

**Задача 34.** Определить скорость самолета, если температура кромки его крыла в два раза выше температуры окружающего воздуха.

*Решение.* Полагая $\theta_0/\theta = 2$ и считая для двухатомного газа $\gamma = 7/5$, получаем

$$2 = 1 + \frac{M^2}{5},$$

откуда

$$M = \frac{w}{c} = \sqrt{5} \cong 2{,}236.$$

Вариант той же задачи: определить скорость падения метеорита (ракеты), при которой он еще не плавится. Полагая $\theta_0 = \theta_{пл}$, получаем в соответствии с результатами предыдущей задачи

$$w^2 = \frac{1}{m}\frac{2\gamma}{\gamma-1}(\theta_{пл} - \theta) \cong \frac{N_0}{29} \cdot 7kT_{пл} \approx 4R_0T_{пл},$$

где $R_0 = kN_0$ — универсальная газовая постоянная. ▷

**Задача 35.** Определить изменение скорости адиабатического течения идеального газа по каналу переменного сечения. Исследовать возможность перехода этого течения из дозвукового в сверхзвуковое.

*Решение.* Так как для адиабатического изменения состояния перетекающего газа

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_s = -\gamma\frac{p}{v} = -\frac{m}{v^2}\gamma\frac{\theta}{m} = -\frac{mc^2}{v^2},$$

то изменение его энтальпии в случае $ds = 0$ можно представить в виде

$$(dh)_s = (\theta\, ds + v\, dp)_s = (v\, dp)_s = -mc^2\frac{dv}{v}.$$

С другой стороны, то же изменение энтальпии можно, продифференцировав обобщенное уравнение Бернулли (см. задачу 33)

$$h + \frac{mw^2}{2} = \text{const},$$

связать с изменением скорости потока газа

$$(dh)_s = -mw\, dw,$$

и мы получаем, сократив на массу $m$,

$$-c^2\frac{dv}{v} + w\, dw = 0.$$

Условие постоянства потока числа частиц вдоль каиала $Sw/v = \text{const}$ позволяет исключить из полученного соотношения дифференциал удельного объема

$$\frac{dv}{v} = \frac{dw}{w} + \frac{dS}{S},$$

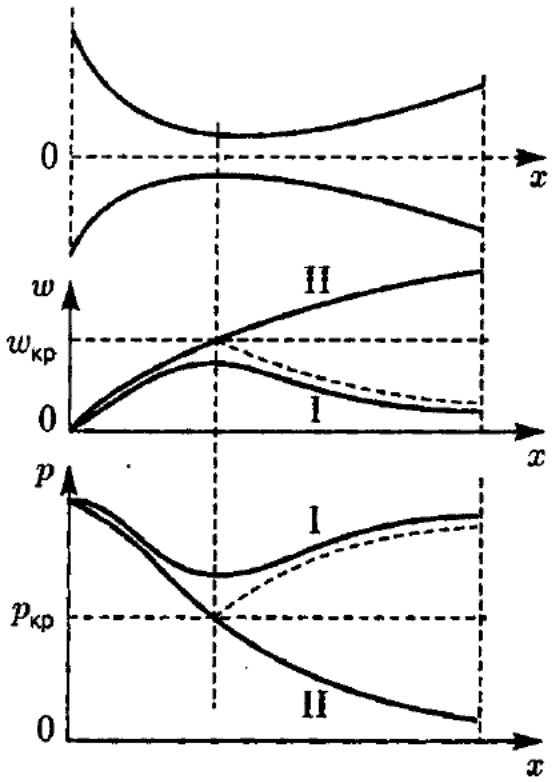



**Рис. 92.** Графики скорости течения газа $w(x)$ и его давления $p(x)$ при его течении через сопло Лаваля (его профиль — на верхнем рисунке): I — дозвуковое течение; II — течение с непрерывным переходом в сверхзвуковое. Начальная скорость считается малой, $w \approx 0$

и тогда, разделив на элемент длины канала $dx$, получим, приведя подобные члены, для связи изменения скорости адиабатического течения газа $dw/dx$ с изменением площади сечения канала $dS/dx$, по которому это течение происходит, формулу

$$\left(w^2 - c^2\right)\frac{1}{w}\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{S}\frac{dS}{dx}.$$

Эта формула определяет, как меняется скорость движения потока в зависимости от формы канала. Рассмотрим три типичных случая.

а) Если течение происходит по суживающемуся каналу (так называемое сопло, или конфузор), т. е. если $dS/dx < 0$, и начальная скорость газа $w < c$, то газ будет в таком сопле разгоняться, $dw/dx > 0$, вплоть до критической скорости $w_{кр} = c$.

б) Если канал расширяется $dS/dx > 0$ (диффузор), то дозвуковой поток ($w < c$) будет в нем замедляться, $dw/dx < 0$, а сверхзвуковой ($w > c$) — разгоняться до еще больших скоростей, так как при $w > c$ положительна также и производная $dw/dx > 0$.

в) Если сужающееся сопло в том месте, в котором газ разгоняется до критической скорости $w = c$ (сечение этого места $S = S_{кр}$ называют критическим), переходит в расширяющееся (рис. 92), то течение газа, прошедшего горловину со скоростью $w = c$, в диффузоре станет сверхзвуковым и все более и более ускоряющимся (срывы сверхзвукового течения, происходящие по разным причинам, мы здесь не обсуждаем). Такое несложное устройство для получения сверхзвуковых потоков было впервые предложено известным шведским инженером Карлом Патриком Лавалем (K. P. G. Laval, 1889) и называется соплом Лаваля (теоретическое объяснение процессов, происходящих в сопле Лаваля, дано С. А. Чаплыгиным в 1902 г. в его докторской диссертации «О газовых струях»). Для расчетов, связанных с соплом Лаваля, вводят безразмерную плотность тока газа по каналу

$$q(\lambda) = \frac{S_{кр}}{S} = \frac{\rho w}{\rho_{кр} c_{кр}} = \frac{\rho}{\rho_{кр}}\lambda.$$

Эту величину называют коэффициентом расхода. Он целиком выражается через коэффициент скорости $\lambda = w/c_{кр}$ и показатель адиабаты газа $\gamma = c_p/c_V$:

$$q(\lambda) = \frac{\rho}{\rho_0}\frac{\rho_0}{\rho_{кр}}\lambda = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{1/(\gamma-1)}\left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\lambda^2\right)^{1/(\gamma-1)}\lambda.$$

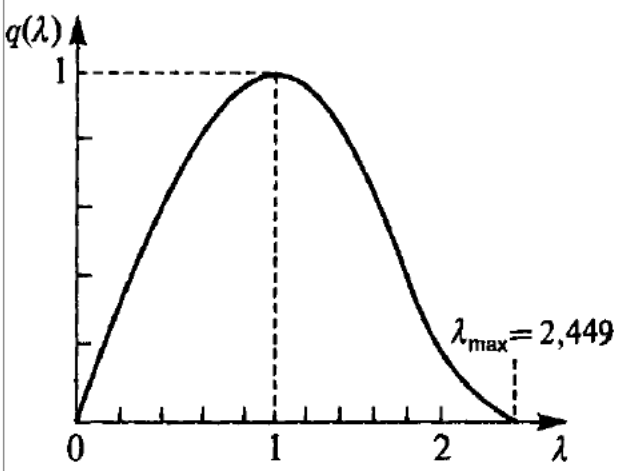



**Рис. 93.** Коэффициент расхода как функция скорости $\lambda = w/c_{кр}$ для воздуха ($\gamma = 1{,}4$)

График этой функции для случая $\gamma = 7/5$ (двухатомный идеальный газ) приведен на рис. 93.

Если ввести секундный расход массы газа

$$\dot{M} = \rho w S = q(\lambda) S \rho_{кр} c_{кр}$$

и выразить $\rho_{кр} c_{кр}$ через параметры заторможенного газа $\theta_0$ и $p_0$ (при малой начальной скорости — это по существу входные значения температуры и давления), то получим

$$\dot{M} = S\frac{A q(\lambda) p_0}{\sqrt{\theta_0}},$$

где

$$A = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \sqrt{m\gamma}.$$

При критическом течении $q(1) = 1$ (когда в горловине сопла $w = c_{кр}$) критическое сечение сопла оказывается непосредственно связанным с расходом газа

$$\dot{M} = S_{кр}\frac{Ap_0}{\sqrt{\theta_0}}.$$

Таким образом, задав на входе в сопло $\theta_0$, $p_0$ и расход $\dot{M}$, а на выходе из него, например, $p_2$ (этот «выход» из сопла может быть любым его промежуточным сечением), можно рассчитать по формулам (или с помощью графиков), которые были приведены в этой задаче и задаче 33, скорость течения $w_2$ (или $\lambda_2$), сечение $S_2$, температуру $\theta_2$ и т. д. ▷

**Задача 36.** Рассчитать скорость газа на выходе суживающегося адиабатического сопла, считая входные данные газа и его давление на выходе заданными.

*Решение.* Так как $(dh)_s = v\,dp$, то в соответствии с уравнением Бернулли (см. задачу 33)

$$\frac{mw_2^2}{2} - \frac{mw_1^2}{2} = (h_1 - h_2)_s = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp,$$

где интегрирование ведется вдоль адиабаты $pv^\gamma = \text{const}$ (рис. 94). Взяв несложный интеграл, получим

$$w_2^2 = \frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{p_1v_1}{m}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right] + w_1^2.$$

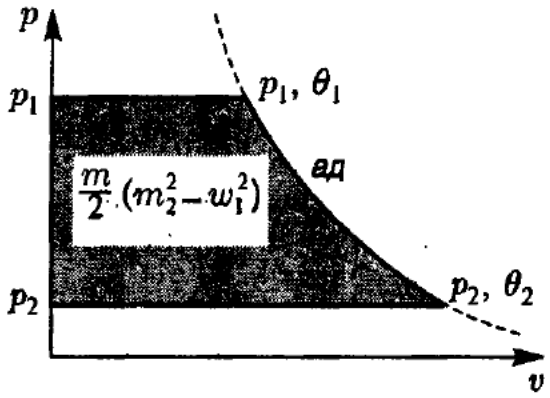



**Рис. 94.** К расчету скорости потока газа на выходе из сопла

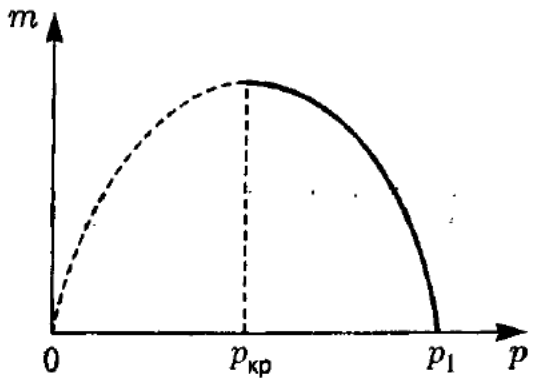



**Рис. 95.** Зависимость секундного расхода газа от давления на выходе из сопла

В случае малых начальных скоростей вторым слагаемым в этой формуле можно пренебречь. Для секундного расхода $\dot{M}$ тогда получим

$$\dot{M} = m\frac{w_2S_2}{v_2} = m\frac{w_2S_2}{v_1}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1/\gamma} = \sqrt{m}S_2\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{p_1}{v_1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/\gamma} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma+1)/\gamma}\right]\right)^{1/2}.$$

График этой функции приведен на рис. 95. Точка экстремума, в которой $\partial\dot{M}/\partial p_2 = 0$, определяет величину давления

$$\frac{(p_2)_{max}}{p_1} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)},$$

совпадающую (см. задачу 33) с критическим значением давления: $(p_2)_{max} = p_{кр}$. В критическом режиме, когда $w_2 = c_{кр}$, для $\dot{M}$ получим, естественно, результат предыдущей задачи, в котором надо положить $S_2 = S_{кр}$. ▷

**Задача 37.** Для неадиабатического стационарного течения идеального газа (с подводом тепла и совершением технической работы) по каналу переменного сечения получить формулу для $dw/dx$ — изменения его скорости вдоль канала, обобщающую результат задачи 35.

*Решение.* Обозначив $q = q(x)$ количество тепла, подводимое в расчете на частицу газа к участку канала $(0, x)$, $W = W(x)$ — удельную величину совершенной газом на этом пути технической работы (поворот колеса турбины и т. п.), будем иметь для закона сохранения энергии

$$h + \frac{mw^2}{2} + mgz = \left(h + \frac{mw^2}{2} + mgz\right)_{x=0} + q - W.$$

Дифференцируя (т. е. имея в виду сдвиг сечения на $dx$), получаем

$$0 = dh + mw\,dw + mg\,dz - dq + dW.$$

Учтем, что для идеального газа

$$dh = c_p\,d\theta = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\,d\theta = \theta\,ds + v\,dp = \theta\,ds + d\theta - p\,dv$$

и что при чисто феноменологическом учете трения газа $\theta\,ds = dq + dq_{\text{тр}}$, получим

$$dh = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\,d\theta = dq + dq_{\text{тр}} + d\theta - p\,dv.$$

Так как в силу сохранения потока числа частиц $Sw/v = \text{const}$

$$\frac{dv}{v} = \frac{dw}{w} + \frac{dS}{S},$$

то, учитывая $pv = \theta = mc^2/\gamma$, получим, разрешив уравнение относительно $d\theta$, для изменения температуры вдоль канала

$$d\theta = (\gamma - 1)\,dq + (\gamma - 1)\,dq_{\text{тр}} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} mc^2 \left(\frac{dw}{w} + \frac{dS}{S}\right).$$

Подставляя в дифференциальный закон сохранения величину $dh = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\,d\theta$, получим после приведения подобных членов

$$\frac{w^2 - c^2}{w}\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{S}\frac{dS}{dx} - \gamma\frac{1}{m}\frac{dq_{\text{тр}}}{dx} - \frac{\gamma - 1}{m}\frac{dq}{dx} - g\frac{dz}{dx} - \frac{1}{m}\frac{dW}{dx}.$$

По сравнению с результатом задачи 35 в правой части полученной формулы появились дополнительные члены, учет которых, естественно, усложняет общее рассмотрение, но с качественной точки зрения основные результаты, связанные с переходом на сверхзвуковое течение, сохраняются. Интересно отметить, что в силу наличия члена с $q_{\text{тр}}$ (который в принципе всегда имеется) даже при $q = 0$, $z = \text{const}$ и $W = 0$ (условия задачи 35) критическое сечение сопла Лаваля сдвигается в расширяющуюся часть за его горловину, так как при $w = c$

$$\frac{dS}{dx} = \frac{S}{c^2}\gamma\frac{1}{m}\frac{dq_{\text{тр}}}{dx} > 0. \qquad \triangleright$$

**Задача 38.** Исследовать возможность непрерывного перехода дозвукового течения газа в сверхзвуковое при его течении по неадиабатическому цилиндрическому ($dS/dx = 0$) каналу.

*Решение.* Полагая для простоты $z = \text{const}$ и $W = 0$, имеем в качестве исходного соотношения (см. задачу 37)

$$\frac{w^2 - c^2}{w}\frac{dw}{dx} = -\gamma\frac{1}{m}\frac{dq_{\text{тр}}}{dx} - \frac{\gamma - 1}{m}\frac{dq}{dx}.$$

Если труба адиабатическая, т. е. $q = 0$, то в силу $dq_{\text{тр}}/dx > 0$ будем иметь

$$\frac{w^2 - c^2}{w}\frac{dw}{dx} = -\gamma\frac{1}{m}\frac{dq_{\text{тр}}}{dx} < 0,$$

т. е. дозвуковое ($w < c$) течение газа по трубке с трением сопровождается его разгоном, $dw/dx > 0$ (при $w > c$ газ замедляется, $dw/dx < 0$). Однако при $w \to c$ величина $dw/dx \to \infty$, что в реальной ситуации приводит к разрушению ламинарного потока, и достижение скорости звука в трубе при $q = 0$ неосуществимо.

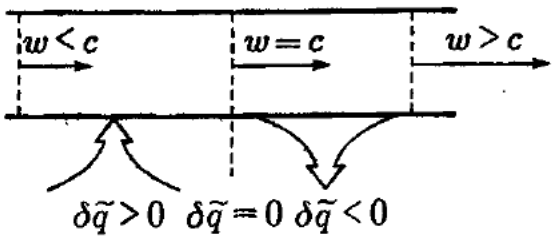



**Рис. 96.** Схема теплового сопла для разгона газа до сверхзвукового течения

В случае $q \neq 0$ можно условно объединить оба слагаемых:

$$-\gamma\frac{1}{m}\frac{dq_{\text{тр}}}{dx} - \frac{\gamma - 1}{m}\frac{dq}{dx} = -\frac{\gamma - 1}{m}\frac{1}{m}\frac{d\tilde{q}}{dx}.$$

В этом случае вновь открывается возможность для непрерывного перехода скорости течения $w$ через скорость звука, но не за счет изменения сечения, как в сопле Лаваля, а за счет вариации вдоль цилиндрической трубы подачи тепла (так называемое тепловое сопло; рис. 96). В общем случае уравнение, полученное для $dw/dx$ в задаче 33, допускает различные (включая и комбинированные) варианты такого перехода. ▷

## § 9. Безэнтропийные методы в термодинамике

**Задача 39.** С помощью теоремы Карно (см. § 4, обсуждение II начала термодинамики) получить для газа формулу (*), связывающую величину $(\partial\mathscr{E}/\partial V)_\theta$ с уравнением состояния $p = p(\theta, V)$ (число частиц $N$ всюду фиксировано).

*Решение.* В качестве исходных соотношений имеем I начало термодинамики в форме (I′) при $N = \text{const}$:

$$\delta Q = C_V\, d\theta - \left[\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial V}\right)_\theta + p\right]dV$$

и теорему Карно, выражающую КПД цикла из двух изотерм $\theta_1$ и $\theta_2$ ($\theta_1 > \theta_2$) и двух адиабат:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\Delta W}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}.$$

Рассмотрим бесконечно узкий цикл Карно, такой, что $\theta_1 - \theta_2 = d\theta$ (рис. 97). Ограничиваясь точностью до величин второго порядка по $d\theta$, можно не уточнять детали «адиабатического» замыкания на уровнях $V = V_1$ и $V = V_2$ изотерм $\theta$ и $\theta - d\theta$, заменив его просто замыканием по вертикалям $V_1$ и $V_2$. Тепловой эффект изотермического расширения $V_1 \to V_2$ равен

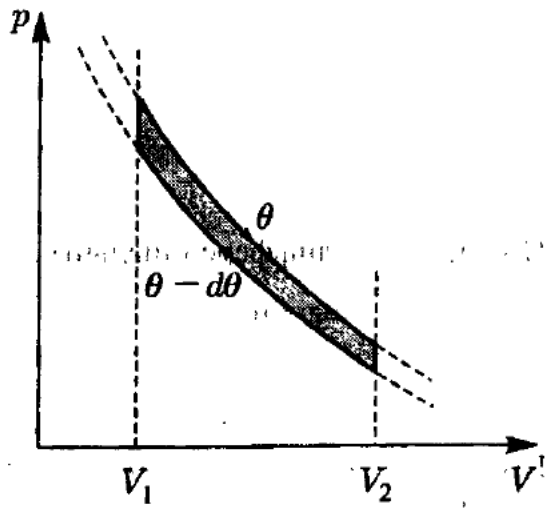



**Рис. 97.** Бесконечно узкий цикл Карно на $p$—$V$-диаграмме

$$(\delta Q)_\theta = \left[\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial V}\right)_\theta + p\right]dV \quad\Longrightarrow\quad (\Delta Q)_\theta = \int_{V_1}^{V_2}\left[\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial V}\right)_\theta + p\right]dV,$$

работа, совершаемая газом при этом расширении,

$$(\Delta W)_\theta = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V)\, dV,$$

а работа бесконечно узкого цикла Карно (т. е. площадь закрашенного на рис. 97 участка) с точностью до членов порядка $d\theta^2$ будет равна вариации по температуре от этого выражения:

$$[\delta(\Delta W)_\theta]_{V_1,V_2} = \left(\int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial p(\theta, V)}{\partial \theta}\, dV\right) d\theta.$$

В соответствии с теоремой Карно

$$d\eta = \frac{d\theta}{\theta} = \frac{[\delta(\Delta W)_\theta]_{V_1,V_2}}{(\Delta Q)_\theta},$$

откуда следует, что

$$\int_{V_1}^{V_2} \left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_\theta + p\right] dV = \int_{V_1}^{V_2} \theta \frac{\partial p(\theta, V)}{\partial \theta}\, dV$$

при любых значениях $V_1$ и $V_2$. Дифференцируя по верхнему пределу и полагая $V_2 = V$, получаем искомую формулу (*)

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_\theta + p = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V. \qquad \triangleright$$

**Задача 40.** С помощью теоремы Карно и I начала термодинамики получить выражение для изменения внутренней энергии единицы объема изотропного диэлектрика, связанного с включением электростатического поля $E$.

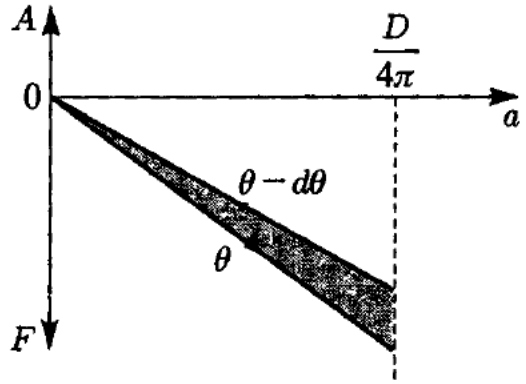



**Рис. 98.** Изотермы изотропного диэлектрика

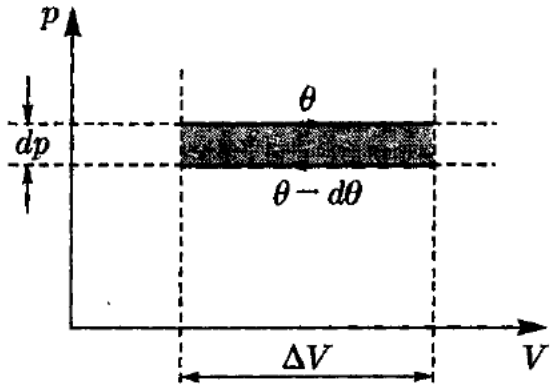



**Рис. 99.** Изотермы равновесного излучения на плоскости $p$—$V$

*Решение.* На рис. 98 изображены две близкие изотермы $\theta$ и $\theta - d\theta$. В качестве величин $a$ и $A$ (см. задачу 10) выбраны $D/4\pi$ и $-E$. Замыкание этих изотерм на уровне $D/4\pi$ адиабатой заменим, внося ошибку второго порядка по $d\theta$, вертикальной линией. Для работы системы и теплового эффекта изотермического включения поля $a$ имеем

$$\Delta W_\theta = \frac{1}{2}\left(-\frac{D}{4\pi}\right) E = -\frac{D^2}{8\pi\varepsilon}, \quad \Delta Q = \Delta \mathscr{E} + \Delta W = \Delta \mathscr{E} - \frac{D^2}{8\pi\varepsilon},$$

работа цикла Карно с точностью до членов $\sim d\theta^2$

$$(\delta \Delta W_\theta)_D = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{d\theta}\, d\theta$$

— площадь закрашенного уголочка. Согласно теореме Карно

$$d\eta = \frac{d\theta}{\theta} = \frac{(\delta \Delta W_\theta)_D}{\Delta \mathscr{E} - D^2/8\pi\varepsilon},$$

откуда следует результат (см. задачу 23)

$$\Delta \mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta, D) - \mathscr{E}(\theta, 0) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}\left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{d\theta}\right). \qquad \triangleright$$

**Задача 41.** Для равновесного электромагнитного излучения (см. § 5, п. д)) получить с помощью теоремы Карно и I начала термодинамики закон Стефана—Больцмана.

*Решение.* Так как для равновесного излучения давление $p$ равно трети плотности его энергии:

$$p = \frac{!}{3}u(\theta),$$

то изотермы на $p-V$-диаграмме (рис. 99) имеют вид горизонтальных прямых. Имеем, сохраняя обозначения, принятые в задаче 38,

$$\Delta W_\theta = p\Delta V = \frac{!}{3}u\Delta V, \qquad (\delta\Delta W_\theta)_{\Delta V} = \frac{!}{3}\Delta V\frac{du}{d\theta}\,d\theta, \qquad \Delta Q_\theta = \Delta\mathscr{E}_\theta + \Delta W_\theta = \frac{4}{3}u\Delta V.$$

Теорема Карно

$$d\eta = \frac{d\theta}{\theta} = \frac{(\delta\Delta W_\theta)_{\Delta V}}{\Delta Q_\theta}$$

после сокращения на $\Delta V$ и $d\theta$ сразу дает

$$\frac{du}{u} = 4\,\frac{d\theta}{\theta} \quad\Longrightarrow\quad u = \sigma\theta^4$$

— закон Стефана—Больцмана (см. § 5, п. д)). ▷

**Задача 42.** Получить уравнение Гиббса—Гельмгольца для ЭДС гальванического элемента (см. § 5, п. е)), исходя из теоремы Карно и I начала термодинамики.

*Решение.* Рассмотрим работу гальванического элемента в условиях $p = \text{const}$. Положим $a = e$ — протекший заряд, $A = \mathfrak{E}(\theta)$ — ЭДС источника. Изотермы и бесконечно узкий цикл Карно изображены на рис. 100 (изображен случай, когда $\partial\mathfrak{E}/\partial\theta < 0$; возможен и противоположный вариант; см. рис. 40). Имеем, как и в предыдущей задаче,

$$\Delta W_\theta = \mathfrak{E}(\theta)\Delta e, \quad (\delta\Delta W_\theta)_{\Delta e} = \Delta e\left(\frac{\partial\mathfrak{E}(\theta)}{\partial\theta}\right)_p d\theta.$$

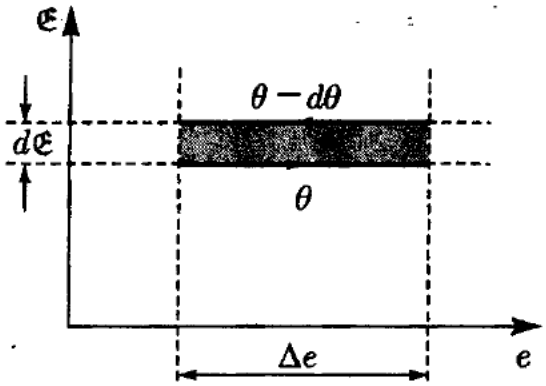



**Рис. 100.** Бесконечно узкий цикл Карно для гальванического элемента

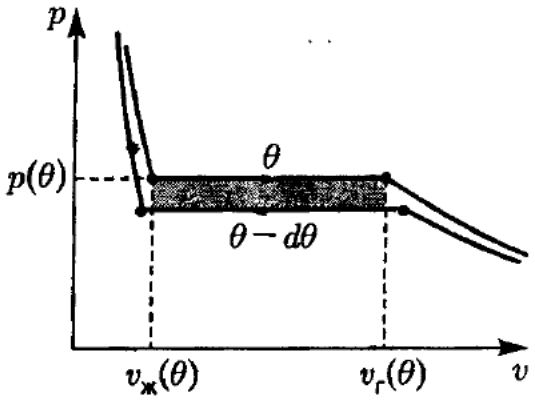



**Рис. 101.** Изотермы двухфазной системы газ—жидкость

Согласно I началу термодинамики $\Delta Q_\theta = -\Delta Q_p + \mathfrak{E}\Delta e$, где $\Delta Q_p$ — энергия, связанная с изменением химического состава системы при изобарическом протекании заряда $\Delta e$:

$$\Delta Q_p = q\Delta e.$$

Подставляя написанные выражения в теорему Карно

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{(\delta\Delta W_\theta)_{\Delta e}}{\Delta Q_\theta},$$

получим искомое соотношение для ЭДС элемента,

$$\mathcal{E} = q + \theta\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_p,$$

которое было подробно обсуждено в § 5, п. е). ▷

**Задача 43.** С помощью теоремы Карно и I начала термодинамики получить уравнение Клапейрона—Клаузиуса (см. § 6, п. г)) — дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия $p = p(\theta)$ газ—жидкость (фазовый переход 1-го рода).

*Решение.* Две близкие изотермы двухфазной системы изображены на рис. 101. Переход жидкость—газ вдоль изотермы $\theta$ требует затраты энергии

$$\Delta Q = q_{ж \to г}.$$

Это скрытая теплота испарения (в расчете на частицу системы). Работа системы при этом переходе

$$\Delta W_\theta = p(\theta)(v_г - v_ж),$$

а работа цикла Карно с точностью до членов второго порядка по $d\theta$ будет определяться закрашенной площадью:

$$(\delta \Delta W_\theta)_{v_ж, v_г} = \frac{dp(\theta)}{d\theta}(v_г - v_ж)\, d\theta.$$

Приравнивая в соответствии с теоремой Карно это выражение величине $\Delta Q\, d\theta/\theta$, получаем уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp(\theta)}{d\theta} = \frac{q_{ж \to г}}{\theta(v_г - v_ж)}.$$

На примерах, рассмотренных в цикле задач 39–43 (который можно было и продолжить), мы показали, что задачи термодинамики можно решать и не используя понятий энтропии, химического потенциала и т. д., оперируя только с непосредственно измеряемыми макроскопическими величинами. Это последнее обстоятельство делает эти варианты решения очень наглядными, что в какой-то степени компенсирует их искусственность, связанную в первую очередь с необходимостью отыскать подходящий цикл Карно и т. д., а также ощущение «старинности» в самом стиле их изложения. ▷

**Задача 44.** Определить КПД машины, работающей по циклу Карно между изотермами $\theta_1$ и $\theta_2$, и показать, что КПД любого цикла, укладывающегося в интервал температур $\theta_2 \leqslant \theta \leqslant \theta_1$, не превосходит КПД соответствующего цикла Карно.

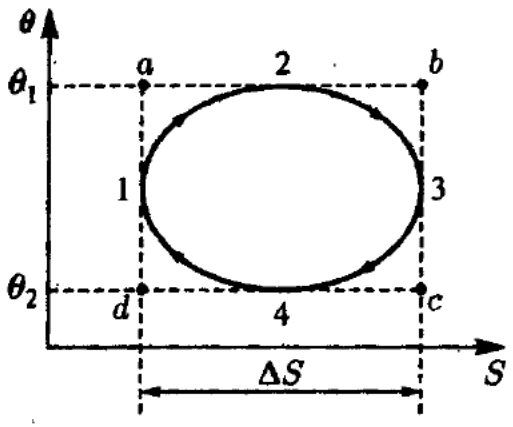



**Рис. 102.** К оценке КПД произвольного цикла 1→2→3→4→1

*Решение.* Рассмотрим сначала, как и в § 4, цикл $abcda$ (рис. 102), имеющий вид прямоугольника в переменных $\theta - S$. Имеем

$$Q_1 = Q_{ab} = \theta_1 \Delta S, \quad Q_{bc} = Q_{da} = 0, \quad Q_2 = Q_{cd} = \theta_2(-\Delta S).$$

КПД этого цикла Карно равен

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}.$$

Еще раз отметим: величина $\eta_C$ не зависит от свойств системы, а определяется только температурами нагревателя $\theta_1$ и холодильника $\theta_2$.

Рассмотрим теперь произвольный цикл, укладывающийся между изотермами $\theta_1$ и $\theta_2$. В течение процесса 1→2→3 система получает некоторое количество тепла $Q_1$. Оценим его сверху, учитывая, что вдоль этого процесса $\theta \leqslant \theta_1$:

$$Q_1 = \int\limits_{123} \theta\, dS \leqslant \theta_1 \int\limits_{123} dS = \theta_1 \Delta S.$$

В течение процесса 3→4→1, замыкающего цикл, на каждом участке $\delta Q < 0$, и система отдает тепло $|Q_2|$. Замечая, что вдоль 3→4→1 температура $\theta \geqslant \theta_2$, можем оценить величину отдаваемого тепла снизу:

$$|Q_2| = \int\limits_{143} \theta\, dS \geqslant \theta_2 \int\limits_{143} dS = \theta_2 \Delta S.$$

Как следствие этих неравенств имеем

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geqslant \frac{\theta_2}{\theta_1},$$

что позволяет оценить КПД цикла 1→2→3→4→1 сверху:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leqslant 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} = \eta_C.$$

Полученное неравенство (принадлежащее также Карно) позволяет оценить максимальную величину КПД установки, совершенно не вдаваясь в детали ее устройства, в особенности тех процессов, которые в ней происходят, и характеристики рабочего тела (от простой системы типа газа до систем со сложными химическими или ядерными превращениями).

Кроме того, полученная оценка еще раз указывает на принципиальную роль процессов отдачи тепла, только на первый взгляд представляющимися непроизводительными потерями, так как, сколь велика не была бы теплотворная способность используемого топлива (сколь велико не было бы $Q_1$, получаемое от нагревателя), невозможно достичь удовлетворительного значения КПД, пока не будет обеспечен достаточно эффективный отвод тепла, необходимый для достижения возможно более низкой температуры $\theta_2$. Этот вопрос перерастает в целую техническую проблему для систем, для которых окружающая среда по каким-либо причинам не выполняет роли естественного холодильника, и неразумное сжигание топлива может привести к повышению температуры всей системы, т. е. к росту $\theta_2$ и связанному с этим резким падением КПД (т. е. топливо начнет сжигаться впустую). ▷

## § 10. Энтропия смешения

**Задача 45.** Рассчитать изменение энтропии при процессах:

а) смешивания двух порций воды с разными температурами;
б) опускания нагретого тела в холодную воду;
в) смешивания двух порций идеального газа;
г) смешивания двух порций различных идеальных газов.

*Решение.* а) Если первоначальные температуры порций воды $\theta_1$ и $\theta_2$ не сильно отличаются друг от друга, то можно пренебречь эффектами, связанными с изменением объема каждой из подсистем, и записать бесконечно малое изменение энтропии каждой из них в виде

$$dS = \frac{\delta Q}{\theta} = mc\,\frac{d\theta}{\theta} = d \ln \theta^{mc},$$

где $c$ — удельная теплоемкость воды (предполагается, что она не зависит от $\theta$), $m$ — ее масса.

Рассмотрим характерный случай $m_1 = m_2 = m$ (более общий случай, когда не только массы, но и теплоемкости подсистем могут отличаться друг от друга, рассмотрен в п. б)). Тогда конечная температура смеси выразится с помощью весьма простого соотношения

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2},$$

а изменение энтропии системы запишется как сумма изменений энтропий каждой из подсистем

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \frac{\theta}{\theta_1} + mc \ln \frac{\theta}{\theta_2} = mc \ln \frac{(\theta_1 + \theta_2)^2}{4\theta_1\theta_2}.$$

Так как под знаком логарифма стоит величина, большая (при $\theta_1 \neq \theta_2$) или равная (при $\theta_1 = \theta_2$) единице, то

$$\Delta S \geqslant 0,$$

что согласуется со второй частью II начала термодинамики.

б) Для каждой из подсистем запишем

$$dS_1 = d \ln \theta^{m_1 c_1}, \quad dS_2 = d \ln \theta^{m_2 c_2}.$$

Отсюда изменение энтропии всей системы к моменту установления равновесия между подсистемами будет равно

$$\Delta S = \ln \left\{ \left(\frac{\theta}{\theta_1}\right)^{m_1 c_1} \left(\frac{\theta}{\theta_2}\right)^{m_2 c_2} \right\},$$

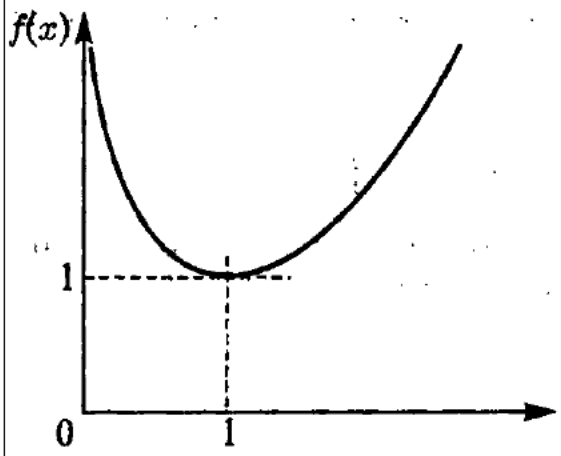



**Рис. 103.** Зависимость величины $\exp\{\Delta S\}$ от отношения температур подсистем $x = \theta_1/\theta_2$

где конечная температура $\theta$ определяется из уравнения теплового баланса

$$\theta = \frac{m_1 c_1 \theta_1 + m_2 c_2 \theta_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}.$$

Обозначая $x = \theta_1/\theta_2$, запишем функцию, стоящую под знаком логарифма в правой части $\Delta S$, в виде (рис. 103)

$$f(x) = \left(\frac{m_1 c_1 x + m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}\right)^{m_1 c_1 + m_2 c_2} x^{-m_1 c_1}.$$

Приравнивая нулю первую ее производную, получаем, что единственной экстремальной точкой этой функции является точка $x = 1$ (т. е. $\theta_1 = \theta_2$), причем это точка минимума, так как

$$f''(1) = \frac{m_1 c_1 m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} > 0.$$

Таким образом, для всех значений $0 < x < \infty$ имеем $f(x) \geqslant 1$, а значит, и $\Delta S \geqslant 0$, причем $\Delta S = 0$ только в случае $\theta_1 = \theta_2$.

в) Рассмотрим, как и в случае а), упрощенный, но характерный случай, когда число частиц по разные стороны перегородки (рис. 104) одинаково, $N_1 = N_2 = N$. Для идеального газа согласно задаче 19

$$\varepsilon = c_V \theta + \varepsilon_0, \quad s = c_V \ln \theta + \ln v + s_0.$$

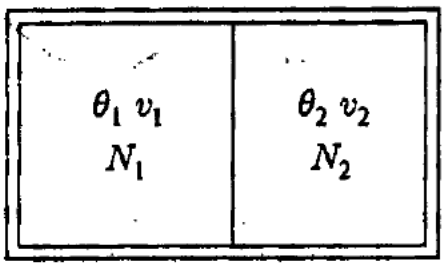



**Рис. 104.** Исходное состояние газов перед их смешением

Из формулы для удельной энтропии $s$ видно, что для газа эффекты, связанные с изменением удельного объема, уже соизмеримы с температурными, и ими пренебрегать (как это мы делали в а) и б)) уже нельзя. Условия сохранения полной энергии системы $\mathscr{E}$ и ее объема $V$ определяют конечные (после того, как убрали перегородку и в системе установилось равновесное состояние) значения температуры $\theta$ и удельного объема $v$:

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}_0 = N_1 c_V \theta_1 + N_2 c_V \theta_2 = (N_1 + N_2) c_V \theta,$$
$$V = v_1 N_1 + v_2 N_2 = (N_1 + N_2) v.$$

В случае $N_1 = N_2 = N$

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad v = \frac{v_1 + v_2}{2}.$$

Окончательно получим

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = N \left\{ c_V \ln \frac{(\theta_1 + \theta_2)^2}{4\theta_1\theta_2} + \ln \frac{(v_1 + v_2)^2}{4 v_1 v_2} \right\} \geqslant 0,$$

причем $\Delta S = 0$ только в случае $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ и $v_1 = v_2 = v$, когда снятие перегородки вообще не нарушает термодинамического состояния системы.

г) В случае, когда газы по обе стороны перегородки разные (двухкомпонентная система), конечное состояние системы характеризуется не двумя параметрами $\theta$ и $v$, как в случае в), а тремя — конечной температурой $\theta$ и конечными значениями удельных объемов для каждой из компонент $v_1'$ и $v_2'$:

$$v_1' = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_1}, \quad v_2' = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2}.$$

Изменение энтропии, произошедшее после снятия перегородки и достижения системой равновесного состояния, будет равно

$$\Delta S = N_1 (c_V)_1 \ln \frac{\theta}{\theta_1} + N_2 (c_V)_2 \ln \frac{\theta}{\theta_2} + N_1 \ln \frac{v_1'}{v_1} + N_2 \ln \frac{v_2'}{v_2}.$$

Первые два слагаемых были уже исследованы в п. б). Эта часть $\Delta S$ неотрицательна и обращается в нуль только в случае $x = 1$, т. е. $\theta_1 = \theta_2$. Обозначая $y = v_1/v_2$, оставшуюся пару слагаемых в $\Delta S$ (чтобы не вводить новых обозначений и не переписывать вновь первые слагаемые, положим $x = \theta_1/\theta_2 = 1$) можно записать в виде

$$(\Delta S)_{x=1} = \ln f(y) = \ln \left\{ \frac{1}{N_1^{N_1} N_2^{N_2}} \frac{(N_1 y + N_2)^{N_1+N_2}}{y^{N_1}} \right\}.$$

Приравнивая нулю первую производную $f'(y) = 0$, получим, что единственной точкой экстремума при любых значениях $N_1$ и $N_2$ является (рис. 105) точка $y = 1$, соответствующая

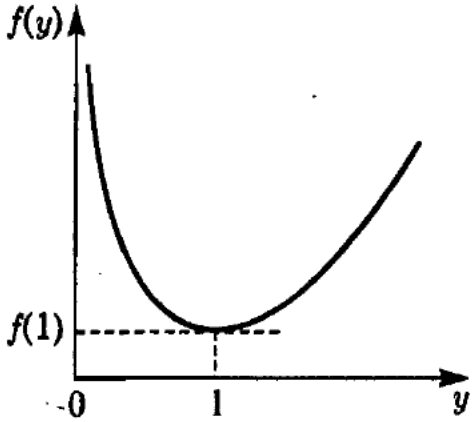



**Рис. 105.** График величины $\exp\{\Delta S\}$ как функции отношения удельных объемов $y = v_1/v_2$ при условии $\theta_1 = \theta_2$

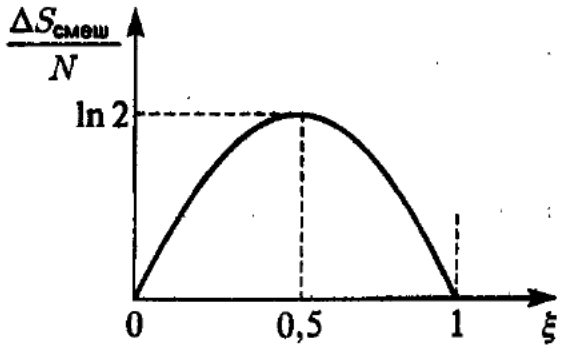



**Рис. 106.** Зависимость удельной величины энтропии смешения от относительной концентрации $\xi = N_1/(N_1 + N_2)$

исходному состоянию $v_1 = v_2$ (газы одинаковой плотности $n_1 = n_2$; если $\theta_1 = \theta_2$, то и давления газов в исходном состоянии тоже одинаковы). Вторая производная этой функции в точке $y = 1$

$$f''(1) = \frac{(N_1 + N_2)^{N_1+N_2-1}}{N_1^{N_1-1} N_2^{N_2-1}} > 0,$$

и мы получаем при любых $N_1$ и $N_2$

$$\Delta S \geqslant (\Delta S)_{x=1} = \ln f(y) \geqslant \ln f(1).$$

В случае $x = 1$ и $y = 1$ (т. е. $\theta_1 = \theta_2$ и $v_1 = v_2$) изменение энтропии после снятия перегородки происходит только за счет необратимого процесса взаимопроникновения компонент друг в друга. Исследуем, как зависит эта энтропия смешения $\Delta S_{\text{смеш}} = \ln f(1)$ от относительных количеств чисел частиц $N_1$ и $N_2$. Обозначим

$$N_1 + N_2 = N, \quad N_1 = N\xi, \quad N_2 = N(1 - \xi), \quad 0 < \xi < 1.$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{смеш}} = N[-\xi \ln \xi - (1-\xi)\ln(1-\xi)] \geqslant 0.$$

График этой функции представлен на рис. 106. Точка экстремума $(\Delta S_{\text{смеш}})' = 0$ соответствует $\xi = 1/2$, т. е. $N_1 = N_2$ — равное количество газов, причем

$$(\Delta S_{\text{смеш}})''\big|_{N_1=N_2} = -4N < 0.$$

Таким образом, энтропия смешения всегда положительна, а при равном количестве компонент достигает своего максимального значения

$$(\Delta S_{\text{смеш}})_{\max} = N \ln 2.$$

Общее изменение энтропии в рассматриваемом случае складывается из изменений энтропии, происходящих за счет выравнивания температуры $(\Delta S)_x \geqslant 0$, за счет выравнивания общей плотности числа частиц в системе $(\Delta S)_y = \ln[f(y)/f(1)] \geqslant 0$ и за счет смешения газов $(\Delta S)_\xi \geqslant 0$. Первая часть может отсутствовать только в случае $\theta_1 = \theta_2$, вторая — только в случае $v_1 = v_2$, а третья — только в случае отсутствия какой-либо из компонент ($\xi = 0$ или $\xi = 1$).

Сделаем несколько замечаний по поводу $(\Delta S)_\xi$. Энтропия смешения не зависит от конкретных характеристик идеальных газов, а только от чисел $N_1$ и $N_2$. Газы могут быть любыми, но только обязательно различными. Если же забыть о существовании специального случая в) — случая одинаковых газов, то можно сделать неосторожный вывод, что формула $(\Delta S)_\xi$ сохранит свой вид и в случае одинаковых газов. Тогда возникает ситуация, когда снятие перегородки в системе $\theta_1 = \theta_2$, $v_1 = v_2$, в результате чего равновесное состояние системы никак не нарушается, энтропия сразу возрастает (пусть $N_1 = N_2$) на величину $2N_1 \ln 2$, что противоречит утверждению об однозначности энтропии как функции термодинамического состояния. Это возникшее у нас в результате преднамеренной ошибки противоречие в литературе называют парадоксом Гиббса: он возникает сразу при неучете (или неправильном учете) в исходных выражениях для энтропии аддитивных ее свойств, согласно которым $S(\theta, V, N) = Ns(\theta, V/N)$. Чтобы не зацикливать себя на этом уже историческом казусе, необходимо с самого начала четко себе представлять, что случай г) ни при каком варианте предельной процедуры не переходит в случай в): система, состоящая из химически не реагирующих друг с другом молекул нескольких сортов (например, из молекул $O_2$ и $N_2$) никакими термодинамическими методами не может быть превращена в систему из частиц одного сорта (если, конечно, не прибегать при этом к помощи философского камня). Небезынтересно отметить, что сам Гиббс, базировавший свои построения на положениях классической механики (т. е. более чем за четверть века до появления квантовой теории), по существу, подсказывал выход из сложившейся ситуации, интуитивно ставя факториалы чисел одинаковых частиц в знаменатели классических статистических интегралов (см. том 2, гл. 1, § 6, пп. в) и г)), что автоматически уже обеспечивало после проведения предельной статистической процедуры правильные аддитивные свойства всех термодинамических величин.

Не создавая иллюзии противоречия со сказанным выше, отметим, что случаи в) и г) имеют общий предельный случай, соответствующий расширению газа в пустоту, когда в обоих вариантах мы имеем дело с газом только одного сорта. В примере в) — это случай $v_2 \to \infty$, $N_2 = V_2/v_2 \to 0$, $V_2 = \text{const}$, $\theta \to \theta_1 = \text{const}$, $v \to (V_1 + V_2)/N_1$, где $V_1$ и $V_2$ — объемы частей системы,

$$\Delta S = \ln \frac{v^{N_1+N_2}}{v_1^{N_1} v_2^{N_2}} \to N_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1}.$$

В примере г) — это случай $\xi \to 1$, $(\Delta S)_\xi \to 0$, поэтому

$$(\Delta S)_y = \ln \frac{(N_1 y + N_2)^{N_1+N_2}}{y^{N_1}(N_1+N_2)^{N_1+N_2}} \to N_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1}.$$

Интересно отметить также, что полученное ранее выражение для энтропии смешения $(\Delta S)_\xi$ представляет собой сумму энтропий расширения каждого из газов в «пустоту» до объема $V_1 + V_2$:

$$\ln\left\{\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)^{N_1}\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right)^{N_2}\right\} = \ln f(1) = (\Delta S)_\xi. \quad \triangleright$$

# § 11. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и фазовые переходы 1-го рода

**Задача 46.** С помощью уравнения Клапейрона—Клаузиуса оправдать предложенную Ренкиным (1849) формулу для давления насыщенного пара

$$\ln p(T) = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}$$

($\alpha$, $\beta$, $\gamma$ — положительные константы; без последнего члена, т. е. при $\gamma = 0$, это уравнение рассматривалось Роше, 1828), считая его температуру значительно меньшей критической.

*Решение.* Исходя из формулы Клапейрона—Клаузиуса (см. § 6, п. г) или задачу 43)

$$\frac{dp(\theta)}{d\theta} = \frac{q}{\theta(v_г - v_ж)}$$

и полагая, что вдали от критической точки $\theta \ll \theta_{кр}$ можно считать скрытую теплоту $q$ почти постоянной, $q \cong \text{const}$, газ — близким к идеальному, т. е. $v_г \cong \theta/p$, плотность жидкости — значительно превышающей плотность газа, $v_г \gg v_ж$, а саму ее несжимаемой, $v_ж \cong \text{const}$, получим

$$\frac{dp}{p} \cong \frac{q\,d\theta}{\theta^2 - \theta p v_ж} \cong q\frac{d\theta}{\theta^2} + qpv_ж\frac{d\theta}{\theta^3}.$$

Опуская второе слагаемое в правой части как явно поправочное, получим в «нулевом» приближении, обозначая константу интегрирования как $\ln p_c$, формулу Роше

$$\frac{dp}{p} \cong q\frac{d\theta}{\theta^2} \quad\Longrightarrow\quad \ln p = \ln p_c - \frac{q}{\theta}.$$

Подставив в поправочный член $p \cong p_c(1 - q/\theta + \ldots) \cong p_c$, получим искомую формулу Ренкина

$$\ln p = \ln p_c - \frac{q}{\theta} - \frac{qp_c v_ж}{2\theta^2} + \ldots. \qquad \triangleright$$

**Задача 47.** Полагая $\theta \ll \theta_{кр}$, $v_ж \ll v_г \approx \theta/p$, оценить характер зависимости температуры кипения воды $\theta$ от высоты над уровнем моря.

*Решение.* Если вода находится в открытом сосуде, то ее кипение начинается при температуре, для которой величина давления насыщенного пара воды совпадает с атмосферным, $p = p_{атм}$. Воспользовавшись результатом предыдущей задачи для $p(\theta)$

$$\ln\frac{p}{p_c} \cong -\frac{q}{\theta},$$

барометрической формулой (см. гл 1 § 6, п. б)) для давления

$$p = p_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{\theta_{атм}}\right\}$$

и считая температуру кипения воды на уровне $h = 0$ равной $\theta_0$ (100°C), получим, исключая $p$ и учитывая, что $\ln p_0/p = -q/\theta_0$, для температуры кипения

$$\theta = \theta_0\left(1 + \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{атм}}\right)^{-1},$$

или, ограничиваясь низшей поправкой,

$$\frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0} = \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{атм}}\left(1 - \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{атм}} + \ldots\right) \cong \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{атм}}.$$

Для адиабатической модели атмосферы (см. задачу 49) вместо барометрического распределения имеем

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{\gamma}{\gamma-1}\ln\left(1-\frac{h}{z_0}\right), \quad z_0 = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{(\theta_{\text{атм}})_0}{mg}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V},$$

где $(\theta_{\text{атм}})_0$ — температура воздуха на высоте $h = 0$, откуда

$$\theta = \theta_0\left(1-\frac{\theta_0}{q}\frac{\gamma}{\gamma-1}\ln\left(1-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{mgh}{(\theta_{\text{атм}})_0}\right)\right)^{-1}.$$

В случае $h/z_0 \ll 1$ мы получаем для относительного понижения температуры кипения фактически ту же оценку, что и для изотермической модели:

$$\frac{\theta_0-\theta}{\theta_0} = \frac{mgh\theta_0}{q(\theta_{\text{атм}})_0}\left(1+\frac{mgh}{(\theta_{\text{атм}})_0}\left(\frac{\gamma-1}{2\gamma}-\frac{\theta_0}{q}\right)+\ldots\right) \cong \frac{mgh\theta_0}{q(\theta_{\text{атм}})_0}.$$

Для получения численной оценки учтем, что $\theta_0 = 373$ K, $(\theta_{\text{атм}})_0 = 300$ K, $q = 580\ \frac{\text{кал}}{\text{г}}\cdot\frac{18\ \text{г}}{N_0}$, $m = 29/N_0$, $N_0 = 6\cdot 10^{23}$, 1 кал $= 4{,}18\cdot 10^7$ эрг, тогда

$$\frac{\theta_0-\theta}{\theta_0} \cong 0{,}0092\,h\ \text{км},$$

что соответствует понижению температуры кипения на 1° С каждые 291 м подъема в гору. Учет членов порядка $h^2$ для изотермической модели увеличивает эту оценку почти на 1 м (0,3%), а для адиабатической — на столько же уменьшает ее. График зависимости температуры кипения воды от давления приведен на рис. 50 (см. § 6, п. г)). ▷

**Задача 48.** В условиях предыдущей задачи ($\theta \ll \theta_{\text{кр}}$, $v_{\text{ж}} \ll v_{\text{г}} \cong \theta/p$, $q \cong \text{const}$) определить наклон границы сосуществования жидкой и газообразной фаз на $p$—$v$-диаграмме, температурное изменение удельного объема насыщенного пара и теплоемкость процесса вдоль этой границы.

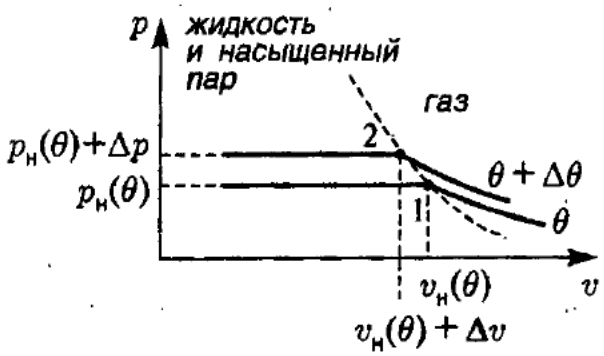



**Рис. 107.** К определению особенностей границы насыщенного пара на $p$—$v$-диаграмме в области $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$

*Решение.* В соответствии с задачей 47 имеем (см. рис. 107) для температурного изменения давления насыщенного пара

$$\frac{\Delta p}{\Delta\theta} \cong \frac{qp}{\theta^2} = \frac{q}{pv^2}.$$

Для температурного изменения его удельного объема получаем в том же приближении

$$\frac{\Delta v}{\Delta\theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta\frac{\Delta p}{\Delta\theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p\left(1-\frac{q}{\theta}\right) = \frac{1}{p}\left(1-\frac{q}{\theta}\right),$$

для тангенса наклона участка кривой 1–2 будем иметь

$$\frac{\Delta p}{\Delta v} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta\Big/\left(1-\frac{q}{\theta}\right) = -\frac{p^2}{\theta}\Big/\left(1-\frac{q}{\theta}\right) = -\frac{p}{v}\Big/\left(1-\frac{q}{p}\right)$$

и, наконец, для теплоемкости при переходе 1–2 вдоль границы сосуществования фаз —

$$c = \theta\frac{\Delta s}{\Delta\theta} = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial\theta}\right)_p + \theta\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta\frac{\Delta p}{\Delta\theta} = c_p - \frac{q}{\theta}$$

(мы учли, что $(\partial s/\partial p)_\theta = -(\partial v/\partial\theta)_p \cong 1/p$). Рассчитывая отношение $q/\theta$ для воды при $t \sim 100°$ С в соответствии с численными данными, приведенными в задаче 47, получаем, что $q/\theta \sim 14{,}3$. Для классического газа из трехатомных молекул ($H_2O$) $c_V \sim 3$, $c_p = c_V + 1 = 4$. Таким образом, вдоль кривой 1→2 ие только температурный градиент удельного объема насыщенного пара, но и теплоемкость имеет отрицательную величину. ▷

**Задача 49.** Полагая воздух идеальным газом и пренебрегая теплообменом между отдельными его слоями, определить в гидростатическом приближении зависимость температуры, давления и плотности от высоты над уровнем Земли. Рассмотреть случаи: а) сухого воздуха; б) смеси воздуха с насыщенным водяным паром.

*Решение.* Предложенная в условии модель нуждается в ряде пояснений. Мы полагаем, что атмосферу можно представить в виде вертикальных столбиков (из которых на рис. 108 представлен только один с сечением 1 см$^2$), в каждом из которых возможно медленное квазистатическое движение газа (вверх или вниз — это все равно). Считаем, что эти столбики находятся в равновесии друг с другом, что все характеристики атмосферы на какой-либо высоте $z$ (давление $p(z)$, температура $\theta(z)$, плотность числа частиц $n(z) = 1/v(z)$ и т. д.) являются для всех них одинаковыми (т. е. никаких горизонтальных перемещений и «ветров», приводящих к искажению первоначальных столбиков, в данной модельной атмосфере нет).

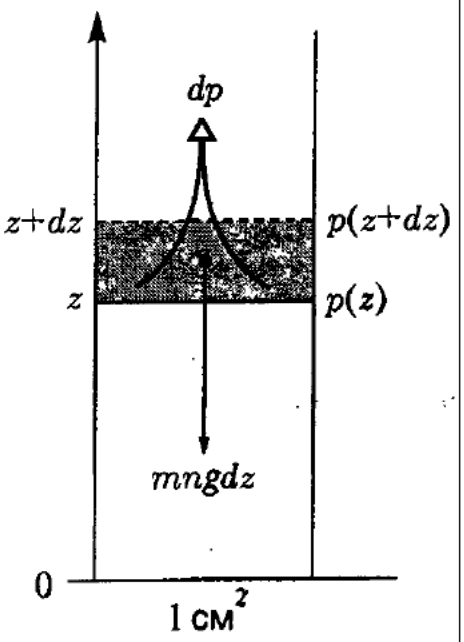



**Рис. 108.** Фрагмент газа, рассматриваемый в гидростатическом приближении

Условие «медленности» процессов вертикального движения это условие применимости гидростатического приближения (пренебрежение потоками в уравнениях гидродинамики), когда

$$p(z+dz) - p(z) \equiv dp = -mng\,dz$$

— изменение $dp$ определяется просто весом газа в закрашенном на рис. 108 слое толщиной $dz$, где $m$ — масса молекулы газа, $n = n(z)$ — плотность числа частиц на высоте $z$.

С другой стороны, приближение, связанное с полным пренебрежением теплообменом между горизонтальными слоями газа, имеющими разную температуру — условие адиабатичности процессов поднимания и опускания, может быть оправдано только в случае, когда эти процессы совершаются достаточно быстро (по сравнению с временем установления одинаковой температуры между слоями, см. задачу 6). Для такой предельной модели «без теплопроводности» параметры какой-либо порции газа, двигающейся в вертикальном направлении, должны удовлетворять уравнению адиабаты

$$\delta Q = \theta\,dS = 0.$$

Рассмотрим сначала вариант а) — сухой воздух. Считая его идеальным газом, имеем

$$pv = \theta, \quad c_p = c_V + 1 = \text{const}, \quad s = c_V \ln\theta + \ln v + s_0.$$

Приравнивая дифференциал энтропии

$$ds = c_V\frac{d\theta}{\theta} + \frac{dv}{v} = c_p\frac{d\theta}{\theta} - \frac{v}{\theta}\,dp$$

нулю (условие адиабатичности) и подставляя $dp = -mgn\,dz$ (условие гидростатичности), получаем сразу выражение для высотного градиента температуры

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{mg}{c_p}.$$

Для численной оценки этой величины положим $c_p = 7/2$ (модель идеального классического газа из двухатомных молекул без учета их колебаний), $m \approx 29/N_0$, где $N_0 = 6\cdot 10^{23}$, $\theta = kT$, где $k = 1{,}38\cdot 10^{-16}$ эрг/град. Тогда получим оценку

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{29}{1{,}38\cdot 10^{-16}\cdot 6\cdot 10^{23}}\,\frac{2}{7}\ \text{град/см} \approx -10\ \text{град/км},$$

которая несколько превышает реальный градиент температуры на участке атмосферы без конденсации паров воды. Если предположить далее, что данная модель реализуется для всей атмосферы $0 < z < \infty$, то полученное выражение для $d\theta/dz$ можно проинтегрировать с начальным условием $\theta(0) = \theta_0$. Получим, что температура адиабатической атмосферы линейно падает с увеличением высоты, достигая нулевого значения на высоте $z_0$:

$$\theta = \theta_0\left(1 - \frac{z}{z_0}\right), \quad z_0 = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{\theta_0}{mg}.$$

Давление и плотность атмосферы определяются в соответствии с решением задачи 16 как

$$p = p_0\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = p_0\left(1 - \frac{z}{z_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad n = \frac{p}{\theta} = n_0\left(1 - \frac{z}{z_0}\right)^{1/(\gamma-1)}.$$

Графики этих величин представлены на рис. 109. Толщина адиабатической атмосферы в соответствии со сделанной оценкой $dT/dz$ составляет 28–30 км.

Ограниченность рассматриваемой модели достаточно очевидна, и ее частный характер мы уже отмечали. Можно отказаться от модели идеального газа и рассмотреть вместо $pv = \theta$ что-нибудь похитрее, можно отказаться от гидростатического приближения и рассматривать методами аэродинамики течение газовых струй, можно учесть процессы теплообмена (т. е. подняться до уравнений типа Навье—Стокса) и т. д. При этом мы с колоссальным трудом приобретем поправки, а потеряем простоту (граничащую с элементарностью) и наглядность основного результата.

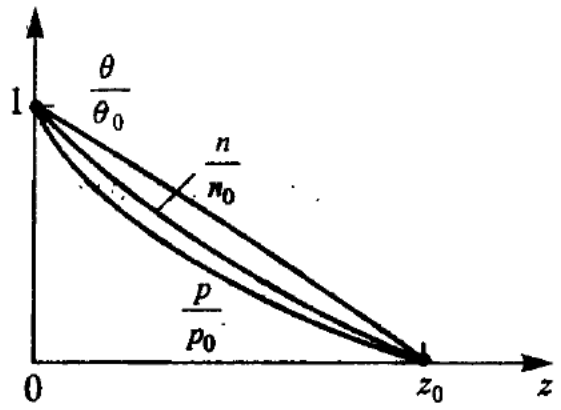



**Рис. 109.** Зависимости температуры $\theta$, плотности $n$ и давления $p$ от высоты в адиабатической модели атмосферы

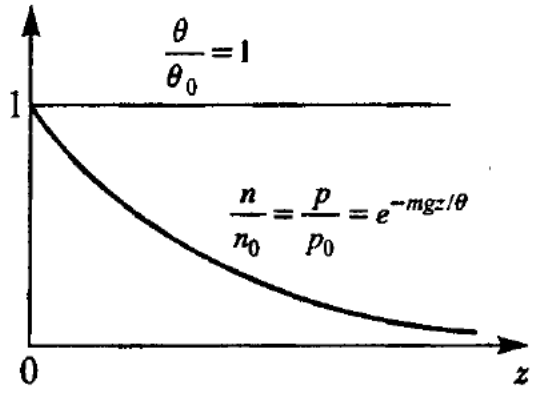



**Рис. 110.** Локальные характеристики газа в изотермической атмосфере

Заметим еще, что, желая рассмотреть какую-либо модель атмосферы из идеального газа $p = \theta n$, для которого $dp/p = d\theta/\theta + dn/n$, мы имеем в квазистатически-гидростатическом приближении для изменения плотности с высотой

$$n(z + dz) - n(z) = dn = \frac{n}{p}\,dp - \frac{n}{\theta}\,d\theta,$$

два слагаемых, в которых величины $dp = p(z + dz) - p(z)$ и $d\theta = \theta(z + dz) - \theta(z)$ связаны соотношением, определяющим какую-либо модель процесса расширения. Выше мы рассмотрели адиабатический вариант — приближение нулевой теплопроводности. Для сравнения рассмотрим изотермический вариант — приближение очень большой теплопроводности, для которого

$$\theta(z) = \theta_0 = \text{const}, \quad d\theta = 0.$$

Тогда

$$dn = \frac{n}{p}\,dp = \frac{1}{\theta}\,dp = -\frac{mgn}{\theta}\,dz,$$

откуда, интегрируя, сразу получаем известное барометрическое распределение (рис. 110)

$$n = n_0 e^{-mgz/\theta}, \quad p = n_0\theta e^{-mgz/\theta}.$$

Рассмотрим теперь ситуацию б) — смесь воздуха с насыщенным водяным паром. Так как критическая температура для воды ($t \approx 374°$ C) достаточно высока, то в условиях задачи можно воспользоваться для водяного пара приближением, рассмотренным в задачах 46—47, т. е., так же как и для идеального газа, написать (характеристики пара в отличие от характеристик воздуха будут обозначаться волной сверху)

$$d\tilde{s} = \frac{1}{\theta}\tilde{c}_p\,d\theta - \frac{1}{\theta}\tilde{v}\,d\tilde{p}.$$

Однако в отличие от рассмотренного в случае а) сухого воздуха в данной ситуации величина $d\widetilde{p}$, связанная с $d\theta$ формулой Клапейрона—Клаузиуса, не является независимой величиной:

$$d\widetilde{p} = \frac{d\widetilde{p}}{d\theta}\,d\theta = \frac{q}{\theta(\widetilde{v} - v_ж)}\,d\theta \approx \frac{q}{\theta\widetilde{v}}\,d\theta,$$

и мы получаем для удельной энтропии

$$d\widetilde{s} = \left(\frac{\widetilde{c}_p}{\theta} - \frac{q}{\theta^2}\right)d\theta,$$

а также для плотности числа частиц пара $\widetilde{n} = 1/\widetilde{v} = \widetilde{p}/\theta$

$$d\widetilde{n} = \frac{d}{d\theta}\left(\frac{\widetilde{p}}{\theta}\right)d\theta \cong \frac{\widetilde{p}}{\theta^2}\left(\frac{q}{\theta} - 1\right)d\theta.$$

Если в системе есть еще жидкая фаза (в виде тумана), то в приближении несжимаемой жидкости (см. задачу 45) можно положить

$$ds_ж = \frac{1}{\theta}c_ж\,d\theta.$$

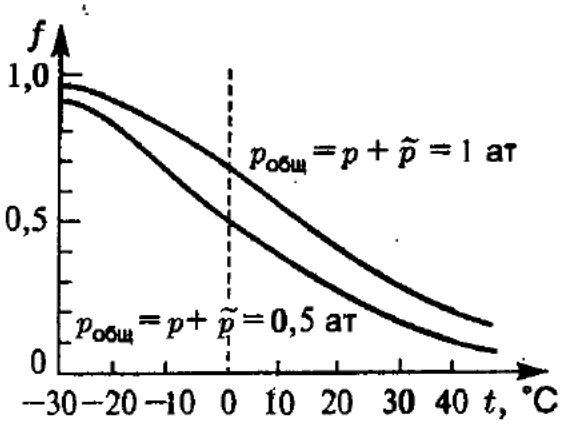



**Рис. 111.** Температурная зависимость поправочного коэффициента $f(\theta)$ в формуле для высотного градиента температуры в адиабатической атмосфере для случаев $p_{общ} = p + \widetilde{p} = 1$ ат и $p_{общ} = 0{,}5$ ат

Рассмотрим теперь на высоте $z$ слой газа объема 1 см$^3$. Его энтропия будет равна

$$S = ns + \widetilde{n}\widetilde{s} + n_ж s_ж.$$

В соответствии с предположением об адиабатичности процесса эта величина должна сохраняться для данной порции атмосферы при ее смещении на $dz$. Учитывая, что $dn = 0$, $d\widetilde{n} = -dn_ж$, имеем

$$dS = n\,ds + (\widetilde{s} - s_ж)\,d\widetilde{n} + \widetilde{n}\,d\widetilde{s} + n_ж\,ds_ж = 0.$$

Выражения для $d\widetilde{n}$, $d\widetilde{s}$ и $ds_ж$, как показывают произведенные нами заготовки, пропорциональны $d\theta$, а в выражении для $ds$ для воздуха входит также и член $-v\,dp/\theta$, в котором в соответствии с гидростатическим приближением следует подставить $dp = -mng\,dz$. Приводя подобные члены и обозначая $(d\theta/dz)_{сух} = -mg/c_p$, получим

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{mg}{c_p}\left\{1 + \frac{\widetilde{p}}{c_p p}\left(\left(\frac{q}{\theta}\right)^2 - \frac{2q}{\theta} + \widetilde{c}_p\right) + \frac{n_ж c_ж \theta}{c_p p}\right\}^{-1} = \left(\frac{d\theta}{dz}\right)_{сух} f(\theta).$$

Величина $f(\theta)$ вносит в высотный градиент температуры существенную поправку. Положив $n_ж = 0$ (участок атмосферы с насыщенным паром, но без тумана), $c_p = 7/2$ (двухатомный газ — $N_2$, $O_2$ и т.д.), $\widetilde{c}_p = 4$ (трехатомный газ — пары $H_2O$), получим

$$f(\theta) = \left\{1 + \frac{8}{7}\frac{\widetilde{p}(\theta)}{p}\left(1 - \frac{q}{2\theta} + \left(\frac{q}{2\theta}\right)^2\right)\right\}^{-1}.$$

В случае учета превращения пара в лед для $f(\theta)$ будет такое же выражение, только с другим $q$ — теплотой возгонки, равной сумме теплот плавления и парообразования. График зависимости величины $f$ от температуры приведен на рис. 111 для двух значений общего давления в атмосфере ($p_{общ} = 1$ ат и $p_{общ} = 0{,}5$ ат; промежуточные значения достаточно просто интерполировать). ▷

## § 12. Фазовый переход в системе Ван-дер-Ваальса

**Задача 50.** Используя в качестве уравнения состояния, изотермы которого ниже критической температуры $\theta_{кр}$ распадаются на два подсемейства (см. § 6, п. а)), уравнение Ван-дер-Ваальса, определить скрытую теплоту перехода $q$ и давление насыщенного пара $p(\theta)$ в случае $\theta \ll \theta_{кр}$.

*Решение.* Согласно задаче 19 уравнения состояния

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad c_V = \text{const}$$

определяют удельную внутреннюю энергию $\varepsilon$ и удельную энтропию $s$ для всех значений $v$ (как на газовой, так и на жидкостной части изотерм) в виде

$$\varepsilon = c_V\theta + \varepsilon_0 - \frac{a}{v}, \quad s = c_V \ln\theta + s_0 + \ln(v-b).$$

Условие фазового равновесия $\mu(\theta, v_г) = \mu(\theta, v_ж)$, где

$$\mu(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) + p(\theta, v)v,$$

можно записать в виде реализации правила Максвелла (см. § 6, п. д))

$$p(v_г - v_ж) = \theta(s(\theta, v_г) - s(\theta, v_ж)) - \varepsilon(\theta, v_г) + \varepsilon(\theta, v_ж),$$

откуда следуют формулы для давления насыщенного пара:

$$p = \frac{\theta}{v_г - v_ж}\ln\frac{v_г - b}{v_ж - b} - \frac{a}{v_г v_ж}$$

и скрытой теплоты перехода:

$$q = \theta\Delta s = p\Delta v + \Delta\varepsilon = p(v_г - v_ж) + \frac{a}{v_ж} - \frac{a}{v_г}.$$

Остается только решить эти трансцендентные уравнения совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Это уже задача для ЭВМ. Мы же рассмотрим частный случай, когда можно обойтись аналитическими методами исследования.

Установим сначала критические масштабы, соответствующие рассматриваемому уравнению Ван-дер-Ваальса. Согласно § 6, п. а) в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = -\frac{\theta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\theta = \frac{2\theta}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса это дает

$$p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad \theta_{кр} = \frac{8a}{27b}, \quad v_{кр} = 3b.$$

В случае $\theta/\theta_{кр} \ll 1$ для газовой фазы, когда $v_г \gg v_ж$ и $p \gg a/v_г^2$, исходное уравнение Ван-дер-Ваальса целесообразно представить в виде

$$v_г = \frac{\theta}{p}\left(1 + \frac{b}{v_г - b} - \frac{a}{v_г\theta}\right),$$

а для жидкой фазы, когда $v_ж \sim b$ и $a/v_ж^2 \gg p$, — в виде

$$v_ж - b = \frac{v_ж^2\theta}{a}\Big/\left(1 + \frac{pv_ж^2}{a}\right),$$

откуда уже легко получить приближенные выражения

$$v_г \cong \frac{\theta}{p}\left(1 - \frac{ap}{\theta^2}\right), \quad v_ж \cong b\left(1 + \frac{b\theta}{a}\right).$$

Подставляя их в формулу для $q$, получим

$$q \cong \frac{a}{b} = \frac{27}{8}\theta_{кр}$$

(линейные по $\theta/\theta_{кр}$ члены взаимно уничтожаются, а квадратичные не гарантированы приближениями для $v_г$ и $v_ж$). Формула же для давления насыщенного пара в самом грубом приближении приводит к результату

$$p = \frac{a}{b^2}e^{-a/b\theta} = \frac{a}{b^2}e^{-q/\theta} = 27p_{кр}e^{-27\theta_{кр}/8\theta},$$

который вполне согласуется с уравнением, рассмотренным в задаче 46. Область критической точки для уравнения Ван-дер-Ваальса будет рассмотрена в задаче 53.

Аналогичные расчеты можно произвести и на основе какого-либо другого, более «реалистического» уравнения состояния (уравнение Ван-дер-Ваальса было выбрано как самое простое).

Заметим, наконец, что полученные выше «низкотемпературные» результаты не следует понимать буквально. Использованное приближение $c_V = \text{const}$ и само уравнение, как уже

отмечалось в § 4, п. г) при обсуждении следствий III начала термодинамики, не допускают предельного перехода $\theta \to 0$ (см. § 4, III). В этой области при $\theta \to 0$ как энтропия жидкости, так и энтропия газа обязаны стремиться к нулю, $s_г \to 0$, $s_ж \to 0$, и мы должны иметь

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \to 0, \qquad q = \theta \Delta s \to 0, \qquad p = \theta \frac{\Delta s}{\Delta v} - \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v} \to \frac{(\varepsilon_0)_ж - (\varepsilon_0)_г}{v_г - v_ж} = \text{const}. \qquad \triangleright$$

**Задача 51.** Исследовать барометрическое распределение давления и плотности числа частиц двухфазной системы, помещенной в однородное поле тяжести (см. § 6, п. б)) и задаваемой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, ограничиваясь использованным в предыдущей задаче приближением $\theta \ll \theta_{кр}$.

*Решение.* Сохраняя в выражении для химического потенциала газа Ван-дер-Ваальса, полученного в задаче 19, зависимость от удельного объема, имеем в качестве условия равновесия системы во внешнем однородном поле силы тяжести $U(z) = mgz$

$$-\theta \ln (v - b) - \frac{2a}{v} + \frac{\theta b}{v - b} + mgz = \text{const}(\theta),$$

где несущественная в данном исследовании величина $\text{const}(\theta)$ определяется в конечном счете из условия нормировки

$$N = \int\limits_{(V)} n(z)\, d\vec{r}.$$

Это трансцендентное уравнение решает поставленную задачу относительно распределения по высоте плотности числа частиц $n(z) = 1/v(z)$, что достаточно убедительно подтверждается приведенными на рис. 112 графиками $\mu(\theta, v)$ и $p(\theta, v)$: график $p = p(\theta, v)$ определяет

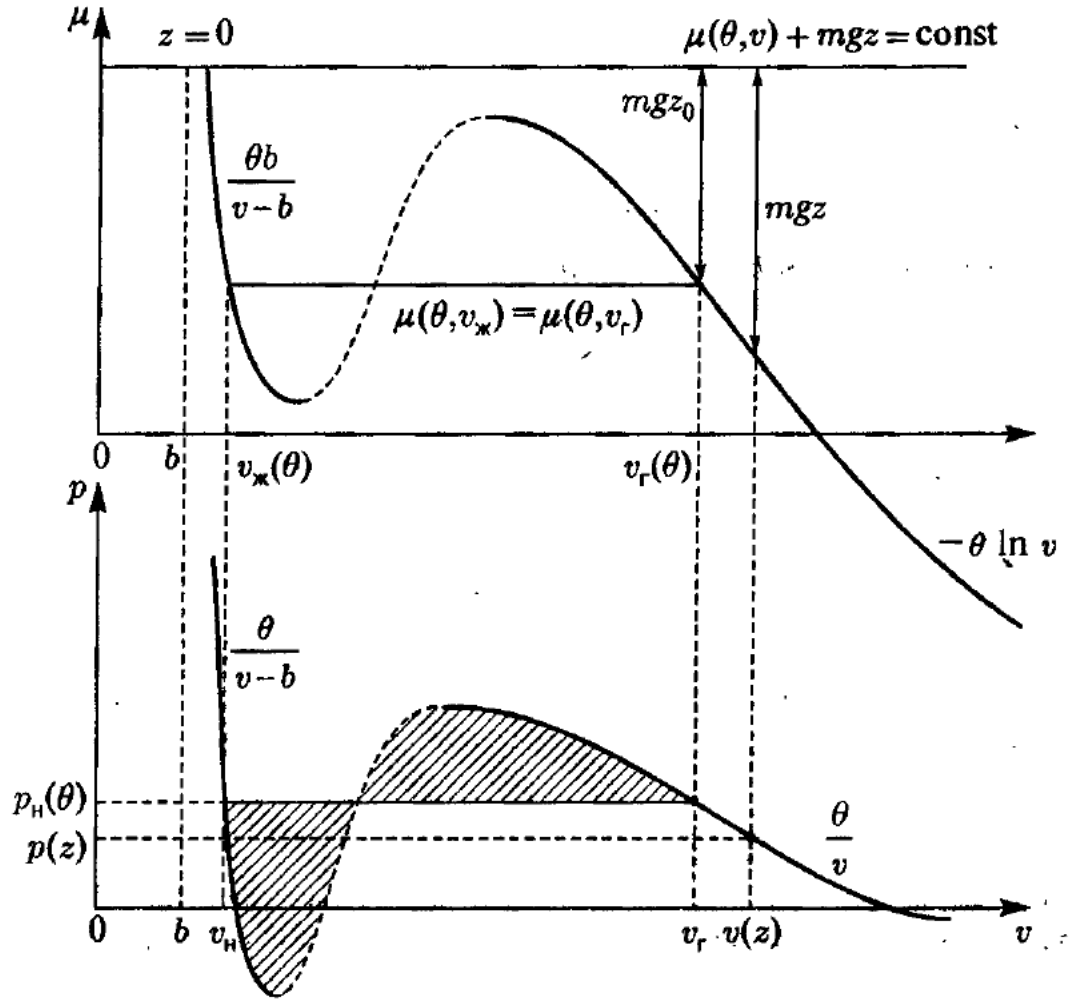



**Рис. 112.** Графики изотерм химического потенциала $\mu(\theta, v)$ и давления $p(\theta, v)$ для газа Ван-дер-Ваальса (и ему подобных), поясняющее схему расчета барометрических распределений плотности числа частиц $n(z) = 1/v(z)$ и давления $p(z)$

при заданной температуре $\theta < \theta_{кр}$ значения удельных объемов жидкой и газообразной фаз, $v_ж$ и $v_г$, согласно процедуре, изложенной в предыдущей задаче и в § 6, п. д) (правило Максвелла), точки же графика $\mu = \mu(\theta, v)$ в параметрическом варианте определяют значения удельного объема $v(z)$ (и соответственно плотности $n(z) = 1/v(z)$) и давления $p(z)$ на высоте $z$ над дном сосуда. В графическом варианте задача выглядит достаточно элементарно, чего нельзя сказать об аналитическом ее решении. Чтобы не громоздить мало выразительные поправочные члены, тем более, что результаты, полученные на основе использования уравнения Ван-дер-Ваальса в области, где оно не имеет научного подтверждения (см. том 2, гл. 3, § 1, п. г)), могут представлять лишь иллюстративный интерес, ограничимся случаем $\theta \ll \theta_{кр}$, для которого, как мы убедились на примере предыдущей задачи, решение может быть получено в достаточно простой аналитической форме.

Решая трансцендентное уравнение $\mu(\theta, v(z)) + mgz = \text{const}$ в самом грубом варианте для случая $\theta \ll \theta_{кр}$, мы будем полагать, что количество жидкости в системе конечно (т. е. ее уровень над дном сосуда $z_0 > 0$) и оно регулируется положением $z = h$ верхней «крышки» вертикального цилиндра, температурой $\theta$ и общим количеством молекул в системе.

1. Область «жидкой» фазы. Полагая в области $v \leqslant v_ж$

$$v = b(1 + \xi), \quad \xi \ll 1,$$

сохраним в выражениях для $\mu(\theta, v)$ и $p(\theta, v)$ только главные члены

$$p = \frac{\theta}{b\xi} - \frac{a}{b^2}(1 - 2\xi + \ldots) \approx \frac{\theta}{b\xi}, \qquad \mu = -\theta \ln b - \theta \ln \xi - \frac{2a}{b}(1 - \xi + \ldots) + \frac{\theta}{\xi} + \varphi(\theta) \approx \frac{\theta}{\xi} + \varphi.$$

Тогда условие равновесия жидкости в поле $mgz$ приобретает вид

$$\frac{\theta}{\xi} \cong -mgz + \text{const}.$$

Выразим величину $\xi$ через давление, $\xi = \theta/bp$, и учтем, что

$$\frac{mgz}{v} = \rho gz \cong \frac{mgz}{b},$$

где $\rho = mn = m/v$ — массовая плотность вещества. Тогда получим

$$p(z) \cong \text{const} - \frac{mgz}{b} = p_0 - \rho gz$$

— известное соотношение гидростатики, обеспечивающее выполнение закона Архимеда. Так как при $z = z_0$ давление на жидкость равно давлению насыщенного пара $p_н(\theta)$, то

$$p(z_0) = p_н = p_0 - \rho g z_0,$$

где согласно предыдущей задаче

$$p_н = \frac{a}{b^2} e^{-a/b\theta}.$$

2. Область газообразной фазы, $\theta \ll \theta_{кр}$, $v \gg v_{кр} = 3b$, $p \gg a/v^2$. Пренебрегая в самом грубом приближении «вириальными» поправками,

$$p = \frac{\theta}{v} - \frac{a}{v^2} + \frac{b}{v^2} + \ldots \cong \frac{\theta}{v}, \qquad \mu = -\theta \ln v + 2\frac{\theta b}{v} - 2\frac{a}{v} + \ldots \cong -\theta \ln v,$$

получаем, как в случае идеального газа, в области $z > z_0$

$$p(z) = \text{const}\, e^{-mgz/\theta} = p_н e^{-mg(z - z_0)/\theta}, \quad n(z) = \frac{p(z)}{\theta} = \frac{p_н}{\theta} e^{-mg(z - z_0)/\theta}.$$

Скачок плотности на высоте $z_0$ определяется соотношениями

$$n_ж = \frac{1}{b(1 + \xi)} \cong \frac{1}{b}\left(1 - \frac{\theta}{pb}\right) \cong \frac{1}{b}, \quad n_г = n_н = \frac{p_н}{\theta} = \frac{a}{\theta b^2} e^{-a/b\theta},$$

или в относительном варианте

$$\frac{n_н}{n_ж} = \frac{a}{\theta b} e^{-a/b\theta}.$$

Так как $a/\theta b = 27\theta_{кр}/8\theta \gg 1$, то $(n_н/n_ж)|_{z=z_0} \ll 1$, что отражено на графике, приведенном на рис. 113.

Пространственное разделение фаз, спровоцированное в рассматриваемом случае внешним полем $U(z) = mgz$, сохраняется и при очень малой величине последнего (т. е. при $g \to 0$). Без введения такого поля (явного или просто воображаемого) с теоретической точки зрения совершенно непонятно, как из первоначально пространственно однородной системы, задаваемой гладкими уравнениями состояния $p(\theta, v)$ и $c_{vN}(\theta, v)$, при понижении температуры ниже критической происходит пространственное разделение системы на две макроскопические части с характерным скачком плотности $n(\vec{r})$ на границе между ними (у нас — на высоте $z_0$). Включение внешнего силового поля (даже бесконечно малого) прежде всего обеспечивает пространственную односвязность каждой из фаз и вместе с этим снимает вырождение по различным пространственным вариантам их расположения друг относительно друга. Поэтому спонтанно возникающая при $\theta < \theta_{кр}$ пространственная асимметрия системы становится определенно конкретной, в частности, при нашем выборе поля $U(z) = mgz$ жидкость, как это мы привыкли в жизни, располагается внизу в интервале высот $0 < z < z_0$, а выше, при $z > z_0$ — газ (при других вариантах поля $U(\vec{r})$ возникают другие варианты их взаиморасположения). При полном выключении этого поля приобретенная системой в результате снятия упомянутого выше вырождения пространственная неоднородность сохраняется. В микроскопической теории рассмотренная нами процедура снятия вырождения (не только по пространственным расположениям, но и других типов вырождения) связана с введением в статистическую теорию понятия квазисредних (см. в качестве достаточно наглядных примеров том 2, гл. 3, § 1, п. е) и § 2, п. а)).

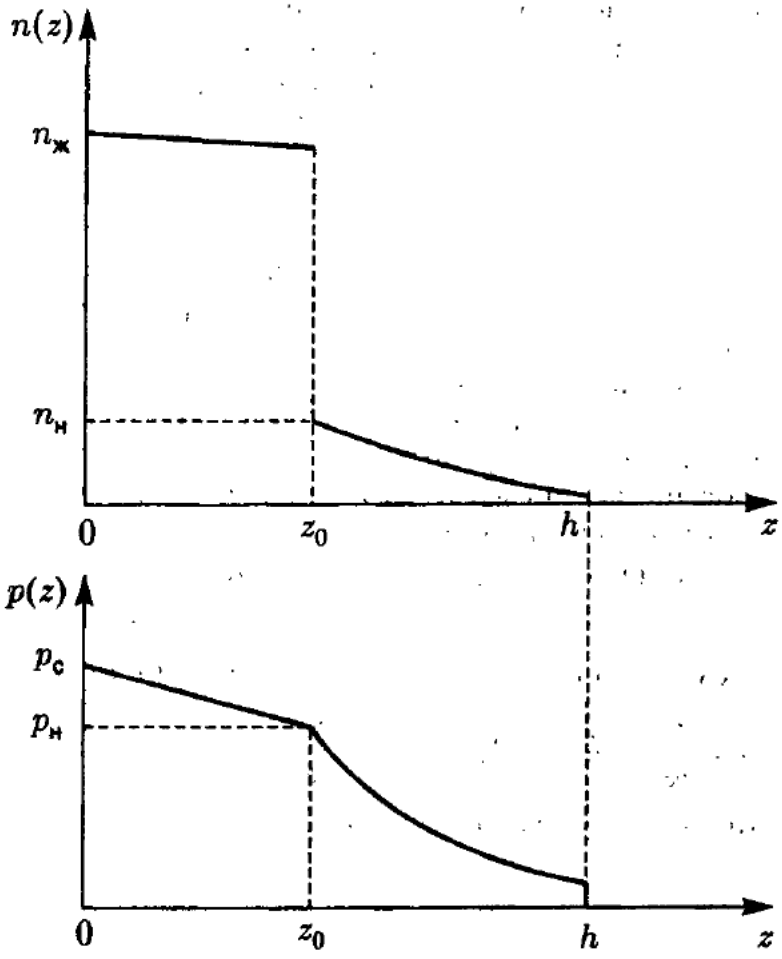



**Рис. 113.** Барометрическое распределение плотности числа частиц и давления в двухфазной системе Ван-дер-Ваальса при $\theta < \theta_{кр}$

В заключение отметим, что полученные выше результаты в известном смысле являются базовыми, так как использованные при расчетах приближения для $p(\theta, v)$ (и соответственно для $\mu(\theta, v)$) в областях $v \leqslant v_ж(\theta)$ и $v \geqslant v_г(\theta)$ характерны не только для использованного нами первоначального уравнения Ван-дер-Ваальса, но и для последующих его же вариантов, для уравнения Дитеричи и т. д. Уточнение этих результатов, т. е. учет сжимаемости жидкости в области $v \leqslant v_ж(\theta)$, а также расчет поправок на ван-дер-ваальсовость в области $v \geqslant v_г(\theta)$, которое читатель может попытаться сделать самостоятельно, не вносит существенных корректив в общую картину барометрического распределения в двухфазной системе. ▷

**Задача 52.** Для системы, макроскопическое поведение которой определяется калорическим уравнением состояния $c_V = c_V(\theta, v)$ и уравнением состояния $p = p(\theta, v)$ ван-дер-ваальсова типа, которое при температуре ниже критической $\theta < \theta_{кр}$ дополнено максвелловским построением прямолинейного участка изотермы $p = p_н(\theta)$, соответствующей двухфазному (условно жидкому и газообразному) состоянию системы (см. § 6, п. д)), определить поведение общей теплоемкости системы $\tilde{c}(\theta, v)$ вдоль этого двухфазного участка $v_ж(\theta) \leqslant v \leqslant v_г(\theta)$. В качестве примера исследовать это поведение для газа Ван-дер-Ваальса при температурах $\theta \ll \theta_{кр}$ (см. задачу 50).

*Решение.* Так как вдоль прямолинейного участка изотермы, определяемой условием фазового равновесия

$$\mu(\theta, p_н(\theta)) = \mu(\theta, v_ж(\theta, p_н(\theta))) = \mu(\theta, v_г(\theta, p_н(\theta))),$$

химический потенциал не зависит от величины «суммарного» удельного объема $v$, то на участке изотермы $v_ж(\theta, p_н(\theta)) \leqslant v \leqslant v_г(\theta, p_н(\theta))$ имеем

$$\mu = f(\theta, v_ж) + p_н v_ж = f(\theta, v_г) + p_н v_г = \widetilde{f}(\theta, v) + p_н v,$$

где $f(\theta, v_ж(\theta, p_н(\theta)))$ и $f(\theta, v_г(\theta, p_н(\theta)))$ — значения удельной свободной энергии, определяемой исходным уравнением $p = p(\theta, v)$ в точках $v = v_ж$ и $v = v_г$, а $\widetilde{f}(\theta, v)$ — удельная свободная энергия двухфазной смеси, описываемой прямолинейным участком изотермы. Дифференцируя со знаком минус эту величину $\widetilde{f}(\theta, v)$ по температуре,

$$\widetilde{s}(\theta, v) = -\frac{\partial \widetilde{f}(\theta, v)}{\partial \theta} = -\frac{\partial}{\partial \theta}(\mu(\theta, p_н(\theta)) - p_н(\theta)v) = -\frac{\partial \mu(\theta, p_н)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu(\theta, p_н)}{\partial p_н}\frac{\partial p_н}{\partial \theta} + v\frac{\partial p_н}{\partial \theta},$$

и учитывая, что если $\mu(\theta, p)$ — химический потенциал, рассчитанный с помощью исходных, т. е. не спрямленных уравнений состояния, то производные $-\partial\mu(\theta, p)/\partial\theta$ и $\partial\mu(\theta, p)/\partial p$, взятые в точках левее $v = v_ж$ и правее $v = v_г$, при значении $p = p_н(\theta)$ соответствуют значениям удельной энтропии и удельного объема соответственно чистых жидкой $s_ж = s(\theta, v_ж)$ и газообразной $s_г = s(\theta, v_г)$ фаз, сразу получаем два варианта для удельной энтропии двухфазной смеси,

$$s(\theta, v) = s_ж + (v - v_ж)\frac{\partial p_н}{\partial \theta} = s_г - (v_г - v)\frac{\theta p_н}{\partial \theta},$$

которые благодаря уравнению Клапейрона—Клаузиуса $\partial p_н/\partial\theta = (s_г - s_ж)/(v_г - v_ж)$ полностью соответствуют друг другу. Более того, исключая величину $\partial p_н/\partial\theta$, мы получим, что

$$\widetilde{s}(\theta, v) = (1 - \xi)s_ж + \xi s_г = s_ж + \xi\frac{q}{\theta},$$

где $\xi = (v - v_ж)/(v_г - v_ж)$ — так называемый *«коэффициент сухости»* смеси насыщенного пара и жидкости, изменяющейся в пределах $0 \leqslant \xi \leqslant 1$, а $q = \theta(s_г - s_ж)$ — удельная величина скрытой теплоты испарения.

Эта формула достаточно наглядна. В соответствии с ней движение вдоль горизонтального участка изотермы сопровождается дополнительными энергетическими затратами на теплоту испарения, поэтому заранее становится ясным, что объединенная теплоемкость двухфазной системы $\widetilde{c}_V(\theta, v)$ не может оставаться равной величине $c_V(\theta, v)$, задаваемой исходным калорическим уравнением.

Обозначим $c_V(\theta, v_ж)$ и $c_V(\theta, v_г)$ величины удельных теплоемкостей системы, задаваемые исходным калорическим уравнением в точках, непосредственно левее $v = v_ж(\theta)$ и правее $v = v_г(\theta)$, и заметим, что ввиду равенства дааления насыщенного пара давлению, определяемому исходным уравнением состояния в только что упомянутых «внешних» точках $v_ж$ и $v_г$, $p_н(\theta) = p(\theta, v_ж(\theta)) = p(\theta, v_г(\theta))$, производную $\partial p_н(\theta)/\partial\theta$ можно выразить через производную от уравнения состояния $p = p(\theta, v)$, взятое в точках $v = v_ж(\theta)$ и $v = v_г(\theta)$,

$$\frac{\partial p_н}{\partial \theta} = \frac{\partial p_ж}{\partial \theta} + \frac{\partial p_ж}{\partial v_ж}\frac{\partial v_ж}{\partial \theta} = \frac{\partial p_г}{\partial \theta} + \frac{\partial p_г}{\partial v_г}\frac{\partial v_г}{\partial \theta},$$

где $p_ж = p(\theta, v_ж)$ и $p_г = p(\theta, v_г)$. Тогда для теплоемкости в двухфазной области $v_ж < v < v_г$

$$\widetilde{c}_V(\theta, v) = \theta\frac{\partial \widetilde{s}(\theta, v)}{\partial \theta}$$

получаем в соответствии с выбором формулы для энтропии тоже два варианта эквивалентных выражений

$$\widetilde{c}_V(\theta, v) = c_V(\theta, v_ж) + (v - v_ж)\theta\frac{\partial^2 p_н}{\partial \theta^2} - \theta\left(\frac{\partial v_ж}{\partial \theta}\right)^2\frac{\partial p_ж}{\partial v_ж},$$

$$\widetilde{c}_V(\theta, v) = c_V(\theta, v_г) - (v_г - v)\theta\frac{\partial^2 p_н}{\partial \theta^2} - \theta\left(\frac{\partial v_г}{\partial \theta}\right)^2\frac{\partial p_г}{\partial v_г}.$$

Возникшее при сопоставлении этих формул для $\tilde{c}(\theta, v)$ дополнительное соотношение

$$c_V(\theta, v_ж) - c_V(\theta, v_г) + (v_г - v_ж)\frac{\partial^2 p_н}{\partial \theta^2} = -\left(\frac{\partial v_г}{\partial \theta}\right)^2 \frac{\partial p_г}{\partial v_г} + \left(\frac{\partial v_ж}{\partial \theta}\right)^2 \frac{\partial p_ж}{\partial v_ж}$$

следуют из уравнения Клапейрона—Клаузиуса, если аккуратно продифференцировать еще раз производную $\partial p_н/\partial\theta$.

Необходимо отметить, что полученный результат для теплоемкости $\tilde{c}(\theta, v)$ системы на максвелловском участке изотермы полностью удовлетворяет требованию согласования (*′) (см. § 4, п. б)) с уравнением состояния на этом участке $\tilde{p}(\theta, v) = p_н(\theta)$,

$$\frac{\partial \tilde{c}_V(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p_н(\theta)}{\partial \theta^2}.$$

Характер изменений обсуждаемых величин на участке изотермы $v_ж \leqslant v \leqslant v_г$ представлен на рис. 114.

Для полноты картины выпишем выражения для свободной энергии $\tilde{f}(\theta, v)$ и внутренней энергии $\tilde{\varepsilon}(\theta, v)$ в двухфазном интервале $v_ж \leqslant v \leqslant v_г$ скорректированной изотермы $\tilde{p}(\theta, v) = p_н(\theta)$. Их зависимость от параметра $v$ в соответствии с исходными положениями оказывается тоже линейной,

$$\tilde{f}(\theta, v) = \tilde{f}(\theta, v_ж(\theta)) - p_н(\theta)(v - v_ж(\theta)) =$$
$$= f(\theta, v_г(\theta)) + p_н(\theta)(v_ж(\theta) - v),$$
$$\tilde{\varepsilon}(\theta, v) = \tilde{f}(\theta, v) + \theta \tilde{s}(\theta, v) =$$
$$= \varepsilon(\theta, v_ж(\theta)) + (v - v_ж(\theta))\left(\theta \frac{\partial p_н(\theta)}{\partial \theta} - p_н(\theta)\right) =$$
$$= \varepsilon(\theta, v_г(\theta)) - (v_г(\theta) - v)\left(\theta \frac{\partial p_н(\theta)}{\partial \theta} - p_н(\theta)\right).$$

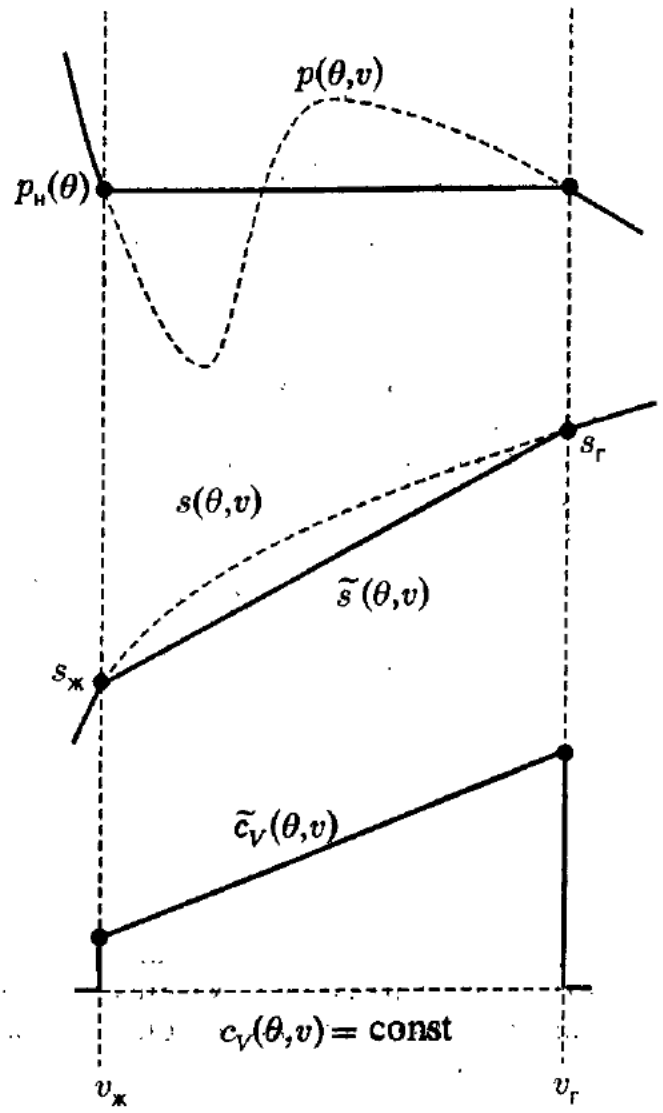



**Рис. 114.** Характер поведения при $\theta < \theta_{кр}$ изотерм давления, энтропии и теплоемкости $c_V$, соответствующих исходным уравнениям состояния (пунктир) и исправленным в соответствии с максвелловской процедурой для упрощенного варианта $c_V(\theta, v) = \text{const}$

С учетом очевидного соотношения $f_г = f_ж - p_н(v_г - v_ж)$ эти выражения (как ранее и энтропию) можно записать, используя параметр сухости $\xi = (v - v_ж)/(v_г - v_ж)$, в виде

$$\tilde{f}(\theta, v) = (1 - \xi) f(\theta, v_ж(\theta)) + \xi f(\theta, v_г(\theta)),$$
$$\tilde{\varepsilon}(\theta, v) = (1 - \xi)\varepsilon(\theta, v_ж(\theta)) + \xi \varepsilon(\theta, v_г(\theta)),$$

где использованное дополнительное соотношение для удельной внутренней энергии

$$\varepsilon(\theta, v_г(\theta)) = \varepsilon(\theta, v_ж(\theta)) - (v_г(\theta) - v_ж(\theta))\left(\theta \frac{\partial p_н(\theta)}{\partial \theta} - p_н(\theta)\right)$$

при учете формулы Клапейрона—Клаузиуса для $\partial p_н/\partial\theta$ выражает исходное для построения горизонтального участка изотермы соотношение $\mu(\theta, v_ж(\theta, p_н(\theta))) = \mu(\theta, v_г(\theta, p_н(\theta)))$.

В качестве конкретного примера рассмотрим как бы в продолжении задачи 50 газ Ван-дер-Ваальса при температуре $\theta \ll \theta_{кр}$. Используя полученные в приближении $a/b\theta = 27\theta_{кр}/8\theta \gg 1$ в этой задаче результаты, имеем в точке $v = v_ж$

$$\frac{\partial v_ж}{\partial \theta} \cong \frac{\partial}{\partial \theta} b\left(1 - \frac{b\theta}{a}\right) \cong \frac{b^2}{a}; \quad \frac{\partial p_ж}{\partial v_ж} \cong \frac{\partial}{\partial v_ж}\frac{\theta}{v_ж - b} \cong -\frac{a^2}{b^4\theta}$$

и в точке $v = v_г$

$$\frac{\partial v_г}{\partial \theta} \cong \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\theta}{p_н(\theta)} \cong \frac{b}{\theta}e^{a/b\theta}; \quad \frac{\partial p_г}{\partial v_г} \cong -\frac{p_г}{v_г} \cong -\frac{a^2}{b^4\theta}e^{-2a/b\theta}.$$

Подставляя эти конкретные выражения в общие формулы, получаем для скачка удельного объема

$$v_г - v_ж \cong \frac{\theta b^2}{a}e^{a/b\theta} = b\frac{8\theta}{27\theta_{кр}}e^{27\theta_{кр}/8\theta}$$

и для поведения удельной теплоемкости $\tilde{c}_V$ внутри этого интервала в двух, как и ранее, вариантах

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = c_V + (v - v_ж)\frac{a^3}{b^4\theta^3}e^{-a/b\theta} + 1 = c_V + 1 + \xi\left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta}\right)^2,$$

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = c_V - (v_г - v)\frac{a^3}{b^4\theta^3}e^{-a/b\theta} + \frac{a^2}{b^2\theta^2}\left(1 - \frac{b\theta}{a}\right)^2 =$$

$$= c_V + 1 - (1 - \xi)\left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta}\right)^2 + \left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta}\right)^2\left(1 - \frac{16\theta}{26\theta_{кр}}\right),$$

свидетельствующих о большом перепаде величины $\tilde{c}_V$ в точках $v = v_ж$ и $v = v_г$,

$$\tilde{c}_V(\theta, v_г) - \tilde{c}_V(\theta, v_ж) \cong \left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta}\right)^2 \gg 1.$$

Исследование поведения теплоемкости $\tilde{c}_V$ и других характеристик ван-дер-ваальсовой системы при температурах, близких к критической, когда в нашем распоряжении появляется малый параметр $|\theta - \theta_{кр}|/\theta_{кр} \ll 1$, мы отнесем к следующей задаче 53, специально посвященной исследованию системы в окрестности критической точки. ▷

**Задача 53.** Исследовать особенности системы, описываемой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, вблизи ее критической температуры.

*Решение.* Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса (см. задачу 19)

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad \varepsilon = c_V\theta + \varepsilon_0 - \frac{a}{v}$$

и все относящиеся к этой системе термодинамические характеристики в масштабе критических значений (см. задачу 50)

$$p_0 = \frac{a}{27b^2}, \quad v_0 = 3b, \quad \theta_0 = \frac{8a}{27b}.$$

Будем тогда иметь, обозначая $\pi = p/p_0$, $\varphi = v/v_0$, $\tau = \theta/\theta_0$, для давления и внутренней энергии

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}, \qquad \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\theta_0} = c_V\tau - \frac{9}{8\varphi}.$$

Постоянные $a$ и $b$, которые для различных газов имеют различные же значения, как мы видим, выпали, и если бы все неидеальные системы описывались уравнением Ван-дер-Ваальса (или еще каким-либо уравнением, содержащим только два параметра), то мы получили бы универсальное для всех них описание с помощью уравнений и соотношений в безразмерных переменных $\pi$, $\varphi$, $\tau$ (которые можно было бы просто протабулировать на все случаи жизни), причем какое-либо одно состояние этой безразмерной системы соответствовало бы различным по $\theta$, $p$ и $v$ «соответственным» состояниям реальных газов. Этот закон подобия, или, как его называли раньше, *закон соответственных состояний*, конечно, остается неосуществимой мечтой, так как двух параметров, как оказалось, слишком мало для реальной идентификации даже какого-либо отдельного класса термодинамических систем (в которых к тому же возможны фазовые переходы).

Для области $\theta < \theta_0$ запишем (см. задачу 50) выражения для давления насыщенного пара $p_н(\theta)$ и скрытой теплоты перехода $q(\theta)$:

$$\pi_н = \frac{8}{3}\tau\frac{1}{\varphi_г - \varphi_ж}\ln\frac{3\varphi_г - 1}{3\varphi_ж - 1} - \frac{3}{\varphi_г\varphi_ж}, \qquad \tilde{q} = \frac{q}{\theta_0} = \frac{3}{8}(\varphi_г - \varphi_ж)\left(\pi + \frac{3}{\varphi_г\varphi_ж}\right).$$

Заметим, кстати, что уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{d\pi_н}{d\tau} = \frac{8}{3}\frac{\tilde{q}}{\tau(\varphi_г - \varphi_ж)}$$

в области критической точки, когда $\tau \to 1$, $\pi \to 1$, $\varphi_г \to \varphi_ж \to 1$, имеет, как это видно из написанных выше формул, простое решение

$$d\pi_н/d\tau \to 4 \quad \text{или} \quad \pi_н(\tau) = 1 + 4(\tau - 1) + \ldots .$$

В наших исследованиях нам понадобятся еще выражения для изотермической сжимаемости и разности теплоемкостей.

Воспользовавшись формулами из задачи 19, получаем в безразмерных переменных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = \frac{a}{81b^3}\left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = \frac{a}{81b^3}\left(-\frac{24\tau}{(3\varphi-1)^2} + \frac{6}{\varphi^3}\right),$$

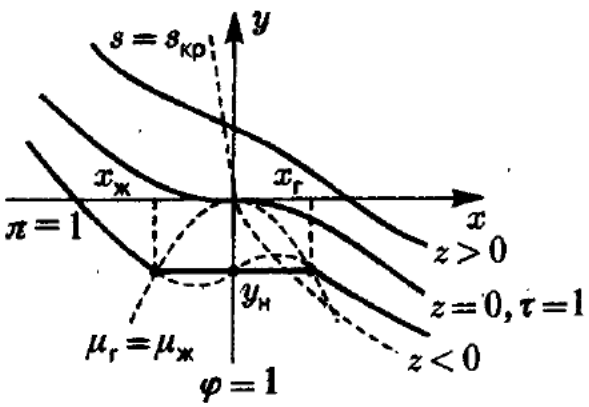



**Рис. 115.** Изотермы газа Ван-дер-Ваальса в области критической точки. Пунктирными линиями обозначены граница области сосуществования фаз $\mu_г = \mu_ж$ и критическая адиабата $s = s_{кр}$

$$c_p - c_V = -\frac{3}{8}\tau\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_\varphi^2 \Big/ \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = 1 + \frac{(3\varphi-1)^2}{4\tau\varphi^3 - (3\varphi-1)^2}.$$

Введем переменные $x$, $y$, $z$, характеризующие отклонение объема, давления и температуры от критических значений:

$$\varphi = 1 + x, \quad \pi = 1 + y, \quad \tau = 1 + z.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в этих переменных имеет вид

$$2y + 7xy + 8x^2y + 3x^3y + 3x^3 = 8z + 16xz + 8x^2z.$$

Изотермы, соответствующие этому уравнению (рис. 115), в области $z < 0$ должны быть дополнены процедурой построения участка двухфазной изотермы (см. § 6, п. д)). Подставляя

$$y_н = 4z + \ldots$$

в уравнение состояния, получаем, сохраняя лишь самые сильные члены,

$$28zx + 3x^3 \cong 16zx.$$

Решение $x = 0$ соответствует термодинамически неустойчивому состоянию ($(\partial y/\partial x)_z > 0$), а два других —

$$x \cong \pm 2\sqrt{-z} \cong \pm\sqrt{-y_н}$$

соответствуют параметрам газообразной и жидкой фаз:

$$x_г \cong 2\sqrt{-z}, \quad x_ж \cong -2\sqrt{-z}, \quad x_г - x_ж \cong 4\sqrt{-z}.$$

Последнее соотношение определяет критический индекс $\beta$ (см. § 6, п. к)). Он оказался равным $\beta = 1/2$. Для скрытой теплоты фазового перехода жидкость—газ получаем

$$\tilde{q} \cong \frac{3}{2}(x_г - x_ж) \cong 6\sqrt{-z}.$$

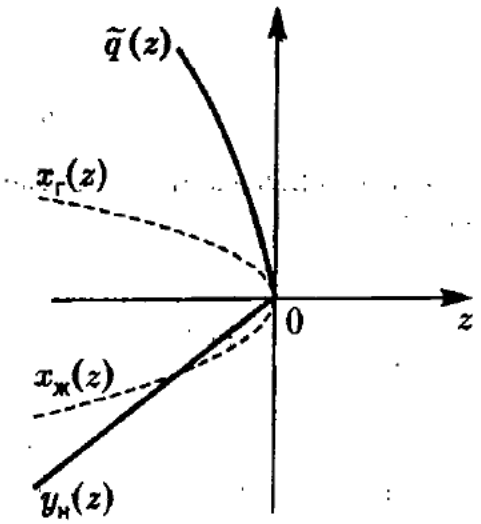



**Рис. 116.** Графики зависимостей от $z = (\theta - \theta_0)/\theta_0$ скрытой теплоты перехода $\tilde{q}$, давления насыщенного пара $y_н$ и удельных объемов $\varphi = 1 + x$ жидкой и газообразной фаз

Характеристики двухфазного состояния в области, примыкающей к критической точке, изображены на рис. 116. Вдоль критической изотермы $z = 0$ имеем

$$y = -\frac{3x^3}{2},$$

таким образом, для системы Ван-дер-Ваальса критический показатель $\delta = 3$.

Рассмотрим характеристики системы вдоль критической изохоры $x = 0$. Согласно уравнению состояния имеем вдоль нее (сохраняем только главные члены)

$$\begin{cases} 2y = 8z, \\ 2\left(\dfrac{\partial y}{\partial x}\right)_z + 7y = 16z, \\ 2\left(\dfrac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 8, \end{cases}$$

отсюда следует для изотермической сжимаемости

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -6z,$$

т. е. критический показатель $\gamma = 1$. Для разности теплоемкостей, полагая $\varphi = 1$ (или $x = 0$) в выписанной выше формуле, получаем

$$c_p - c_V\big|_{\substack{z\to 0,\\ x=0}} = 1 + \frac{1}{\tau - 1} = \frac{1+z}{z} \cong \frac{1}{z}.$$

Чтобы определить теплоемкость $c_V$ в точке $x = 0$ при $z < 0$, необходимо учесть, что этой точке на рис. 115 соответствует двухфазное состояние жидкость—газ. Располагая результатами задачи 52, можно воспользоваться полученной там формулой для теплоемкости $\tilde{c}_V$, переписав ее в терминах $x$, $y$, $z$ и произведя довольно сложные дробно-степенные разложения по $z$ ($z = -|z| < 0$) величин $x_г$, $x_ж$, $y_н$ и т. д. Проще, однако, решить эту проблему автономно. Воспользовавшись выражением для удельной энтропии газа Ван-дер-Ваальса,

$$s(\theta, v) = c_V \ln\theta + \ln(v - b) + s_0,$$

и формулой для энтропии двухфазного состояния при $z < 0$, записанной с привлечением коэффициента сухости $\xi = (v - v_ж)/(v_г - v_ж)$ (см. задачу 52),

$$\tilde{s}(z, x) = (1 - \xi)s(\theta, v_ж) + \xi s(\theta, v_г),$$

имеем, не выписывая константный член и полагая $x = 0$,

$$\tilde{s}(z, 0) = c_V \ln(1 + z) + \frac{x_г}{x_г - x_ж}\ln\left(1 + \frac{3}{2}x_ж\right) - \frac{x_ж}{x_г - x_ж}\ln\left(1 + \frac{3}{2}x_г\right).$$

Разлагая логарифмы в ряды по степеням $\frac{3}{2}x_ж$ и $\frac{3}{2}x_г$ до четвертого порядка и сокращая на $(x_г - x_ж)$, получаем

$$\tilde{s}(z, 0) = c_V \ln(1 + z) + \frac{9}{8}x_г x_ж\left[1 - (x_г + x_ж) + \frac{9}{8}\left(x_г^2 + x_г x_ж + x_ж^2\right) + \ldots\right].$$

Если воспользоваться полученными выше в самом грубом приближении выражениями для $x_г = 2|z|^{1/2}$ и $x_г = -2|z|^{1/2}$, то сразу получим, что

$$\tilde{s}(z, 0) = c_V \ln(1 + z) + \frac{9}{2}z(1 + O(z)),$$

откуда следует для предельного значения теплоемкости $\tilde{c}_V$ по обе стороны от критической точки $z = 0$

$$\tilde{c}_V(z, 0) = (1 + z)\frac{\partial\tilde{s}(z, 0)}{\partial z} = \begin{cases} c_V + \dfrac{9}{2}(1 + O(z)) & \text{в случае } z < 0, \\ c_V & \text{в случае } z > 0, \end{cases}$$

т. е. величина $\tilde{c}_V$ при приближении к критической точке вдоль критической изохоры $x = 0$ претерпевает конечный скачок $\Delta\tilde{c}_V = 9/2$ (рис. 117), что соответствует значению критического показателя для теплоемкости $\alpha' = 0$.

Наконец, рассмотрим, как меняются характеристики системы вдоль критической изобары $y = 0$. Согласно уравнению состояния имеем вдоль нее, по-прежнему сохраняя лишь основные члены,

$$\begin{cases} 3x^2 = 8z, \\ 2\left(\dfrac{\partial y}{\partial x}\right)_z + 9x^2 = 16z, \\ 2\left(\dfrac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 8, \end{cases}$$

откуда для изотермической сжимаемости получаем

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{9}{2}x^2 = -18\left(\frac{z}{3}\right)^{2/3}.$$

Для разности теплоемкостей получим (рис. 118)

$$c_p - c_V\Big|_{\substack{z\to 0\\ y=0}} = \frac{1}{3}\left(\frac{z}{3}\right)^{-2/3}.$$

Обращение в бесконечность величины теплоемкости $c_p$ в критической точке связано с тем обстоятельством, что критическая изобара (см. рис. 115) в точке $x = 0$ совпадает с критической изотермой, а вдоль изотермы теплоемкость равна бесконечности для любой системы (см. § 2, п. 2). Отметим также, что стремление $c_p \to \infty$ при $z \to 0$ не равномерное: характер особенности $c_p \sim z^{-\alpha_p}$ зависит от пути приближения к критической точке $z = 0$.

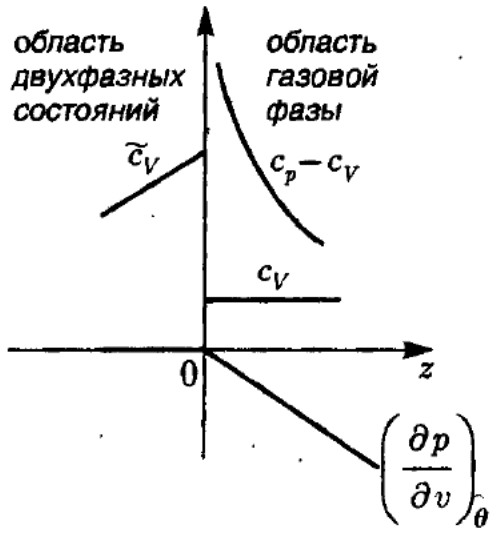



**Рис. 117.** Особенности поведения системы вдоль критической изохоры $x = 0$

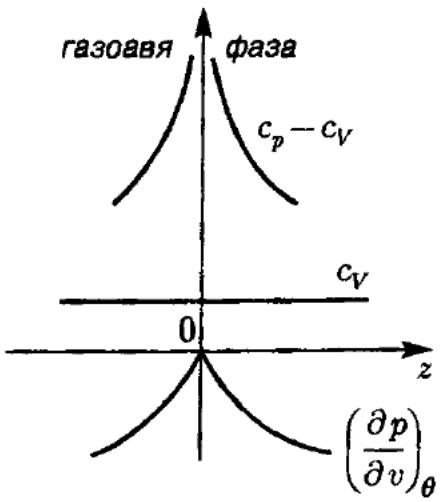



**Рис. 118.** Особенности поведения системы вдоль критической изобары $y = 0$

Так как в нашем распоряжении имеются надежные малые параметры $x$, $y$, $z$ (они связаны между собой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса), а использование техники разложения в ряды Тейлора не требует специальной математической подготовки, то расчет поправок к полученным выше основным результатам (они имеют характер степенных по указанным малым параметрам) читатель может произвести самостоятельно. Приведем только результаты этого уточненного рассмотрения, представленные в виде разложений по полуцелым и целым степеням $|z|$ в области $z = (\theta - \theta_{кр})/\theta < 0$:

$$x_{г/ж} = \pm 2\sqrt{|z|} + \frac{18}{5}|z| \pm \frac{147}{2}|z|^{3/2} + O\left(|z|^2\right), \qquad y_н = -4|z| + \frac{24}{5}|z|^2 + O\left(|z|^3\right),$$

$$\widetilde{q} = 6\sqrt{|z|} - \frac{69}{25}|z|^{3/2} + O\left(|z|^{5/2}\right), \qquad \widetilde{c}\,]_{x=0} = c_V + \frac{9}{2} - \frac{126}{25}|z| + O\left(|z|^2\right).$$

Скачок теплоемкости $\widetilde{c}_V$ при входе вдоль изотермы в двухфазную область и при выходе из нее

$$\widetilde{c}_V(z, x_{г/ж}) - c_V(z, x_{г/ж}) = \frac{9}{2} \pm \frac{36}{5}|z|^{1/2} + \frac{198}{25}|z| + O\left(|z|^{3/2}\right)$$

позволяет на основе решения задачи 52 построить прямолинейный участок изотермы теплоемкости $\widetilde{c}_V(z, x)$ в области $x_ж \leqslant x \leqslant x_г$ (см. рис. 119).

Определим в заключение еще уравнение адиабаты, проходящей через критическую точку $z = 0$, $x = 0$ (или $y = 0$, $x = 0$) рассматриваемой ван-дер-ваальсовой системы. Так как стандартные уравнения для энтропии $\partial s/\partial\theta = c_V/\theta$ и $\partial s/\partial v = \partial p/\partial\theta$ в области критической точки в самом грубом приближении имеют вид

$$\frac{\partial s}{\partial z} = \frac{\widetilde{c}_V}{1+z} = \widetilde{c}_V + \ldots; \qquad \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{3}{8}\frac{\partial \widetilde{y}}{\partial z} = \frac{3}{2} + \ldots$$

(результат для производной $\partial y/\partial z = 4 + \ldots$ выше критической температуры следует непосредственно из уравнения Ван-дер-Ваальса, а ниже критической — из формулы для давления насыщенного пара), то для проходящей через точку $z = 0$, $x = 0$ адиабаты получаем

$$s_{\text{кр}} - s_0 = \widetilde{c}_V z + \frac{3}{2}x = 0,$$

откуда, учитывая, что теплоемкость $\widetilde{c}_V = \widetilde{c}_V(\theta_{\text{кр}}, v_{\text{кр}})$ по разные стороны критической точки имеет разные значения и что согласно уравнению Ван-дер-Ваальса выше критической точки и формулы Клапейрона–Клаузиуса для давления насыщенного пара ниже критической точки $y = 4z + \ldots$, получаем в более традиционных $y$—$x$ переменных (т. е. в $p$—$v$ переменных) уравнение адиабаты

$$y = -\frac{6}{\widetilde{c}_V}x = \begin{cases} -\dfrac{6}{c_V}x & \text{при } z > 0 \text{ (или } x < 0), \\ -\dfrac{6}{c_V + 9/2}x & \text{при } z < 0 \text{ (или } x > 0) \end{cases}$$

с характерным ее изломом в критической точке. График критической адиабаты приведен на общей $p$—$v$ диаграмме на рис. 115. ▷

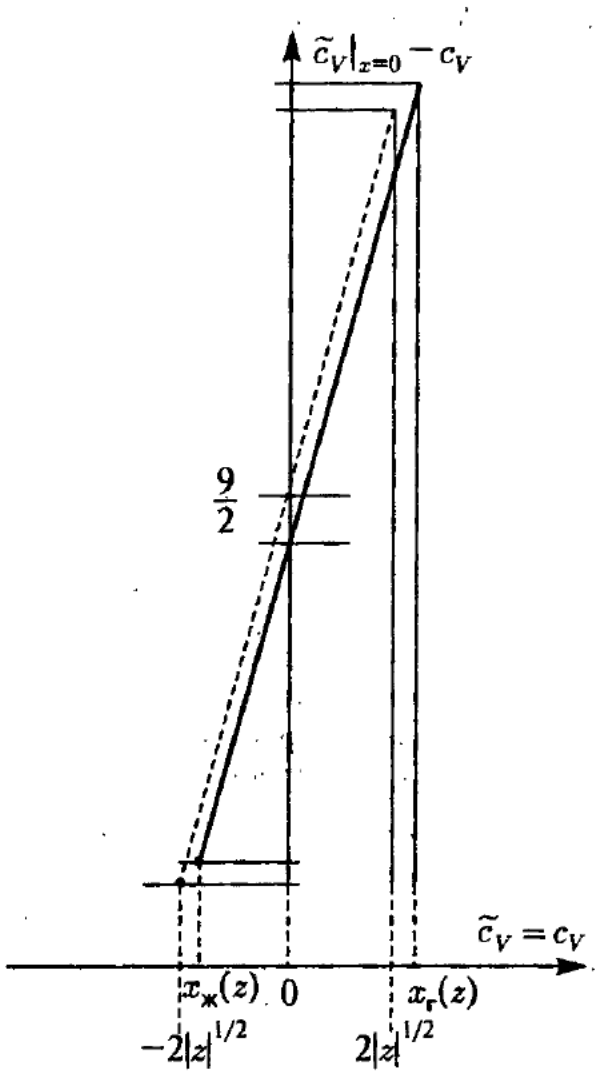



**Рис. 119.** Поведение изотермы теплоемкости $\widetilde{c}_V(z, x)$ в двухфазной области $x_{\text{ж}}(\tau) \leqslant x \leqslant x_{\text{г}}(\tau)$ в окрестности критической точки $z = 0$ (пунктирная прямая соответствует низшему по $z$ приближению для $\widetilde{c}_V$)

## § 13. Слабые растворы. Химическое равновесие

**Задача 54.** Определить изменение химического потенциала среды за счет растворения в ней небольшой порции примеси, считая свойства чистой среды (растворителя) известными, а также химический потенциал примеси в пределе очень малой ее относительной концентрации, когда составляющие ее частицы, всегда разделенные частицами среды, образуют друг по отношению к другу идеальную классическую систему, находящуюся в термостате из растворителя.

*Решение.* Чтобы различать компоненты, снабдим индексами 0 и 1 характеристики, относящиеся к растворителю и примеси. Встречаясь в данном курсе по существу впервые с двухкомпонентной системой, необходимо более детально отнестись к термодинамическому принципу аддитивности и возможности введения удельных величин, парциальных соотношений и т. д.

Обратимся сначала к исходному определению внутренней энергии $\mathscr{E}$ как среднего значения энергии системы в механическом ее понимании (см. § 2, п. 3 основного текста), т. е. в классическом варианте задаваемой гамильтонианом

$$H = H_0(N_0) + H_1(N_1) + \sum_{i=1}^{N_0}\sum_{j=1}^{N_1}\Phi_{ij},$$

где $H_0(N_0)$ и $H_1(N_1)$ — гамильтонианы «чистых» компонент 0 и 1, помещенных в сосуд объема $V$, а последняя сумма — энергия взаимодействия частиц разного сорта друг с другом (взаимодействие частиц в каждой из подсистем ие исключается, оно включено в $H_0$ и $H_1$). Если бы этого взаимодействия $\Phi_{ij}$ не было и мы имели бы дело не только с вложенными в общий объем $V$, но и независимыми друг от друга системами, то внутренняя энергия в соответствии с принципом ее аддитивности имела бы вид суммы «парциальных» ее значений для каждой из компонент,

$$\mathscr{E}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0\varepsilon_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) + N_1\varepsilon_1\left(\theta, \frac{N_1}{V}\right).$$

Аналогичное соотношение можно иаписать и для других потенциалов 1-й группы, в частности, для свободной энергии

$$\mathscr{F}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0 f_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) + N_1 f_1\left(\theta, \frac{N_1}{V}\right)$$

(мы пользуемся здесь временно вместо привычных значений удельных объемов $v_i = V/N_i$ соответствующими им плотностями чисел частиц $n_i = N_i/V$).

Если же учесть взаимодействие частиц сортов 0 и 1, то в выражении для внутренией энергии $\mathscr{E}$ и для свободной энергии $\mathscr{F}$ (которая в данном случае главным образом нас интересует) возникает третье слагаемое, включающее не только иеразделяющуюся в аддитианом смысле по $N_0$ и $N_1$ часть, но и связанные с учетом взаимодействия $\Phi_{ij}$ поправки к удельным значеииям $f_0$ и $f_1$,

$$\mathscr{F}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0 f_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) + N_1 f_1\left(\theta, \frac{N_1}{V}\right) + \frac{N_0N_1}{V} f_{01}\left(\theta, \frac{N_0}{V}, \frac{N_1}{V}\right).$$

Заметим сразу, что в макроскопической термодинамике свободная эиергия $\mathscr{F}$ и все ее части рассчитываются (см. § 5, п. г)) с помощью задаваемых как правило феиомеиологических уравнений состояния. Настоящий же расчет величин $f_0$, $f_1$ и $f_{01}$ в принципе может быть осуществлен методами микроскопической теории, но и то лишь при определенных предположениях и в оговоренных приближениях. Эти расчеты очень трудны и составляют одну из основных и в то же время самых сложных проблем статистической физики неидеальных систем (см. том 2, гл. 3). Не располагая ни соответствующими уравиениями состояния, ни готовыми результатами статистических расчетов, мы, таким образом, имеем в качестве исходного моментв только общую структуру зависимости свободиой эиергии $\mathscr{F}$ от термодинамических параметров, определяюших состояние двухкомпонентной системы.

Если же ограиичиться рассмотрением случая, когда относительная концеитрация компонента 1 мала, $n = N_1/N_0 \ll 1$ (в этом случае мы будем называть его малой примесью, а компонент 0 — растворителем), а величина $N_0/V$ конечна, эта примесь оказывается достаточно хорошо изученной системой малой плотности, $N_1/V = n \cdot V_0/V \ll 1$ (если ввести радиус взаимодействия частиц примеси друг с другом $R_1$, то условие разреженности этого «газа» запишется как $R_1 \ll a_1$ или как $(R_1/a_1)^3 = n(R_1/a_0)^3 \ll 1$, где $a_1 = (V/N_1)^{1/3}$ и $a_0 = (V/N_0)^{1/3}$ — средние расстояиия между частицами примеси и растворителя). Для таких систем, называемых обычно газами низкой плотности, разработана техника разложения по параметру $N_1/V$ (или, в нашем случае — по безразмериому отношению $n = N_1/N_0$), причем, в нулевом приближении результаты этой процедуры соответствуют идеальному классическому газу. Следующие же поправки по степеням $n$ (называемые согласно Клаузиусу вириальными) мы будем учитывать лишь символически.

Заметим сразу, что разделенные растворителем частицы примеси, образующие по отношению к самим себе газ низкой плотности, не прекращают своего взаимодействия с частицами растворителя, которые учитываются уже в третьем слагаемом для $\mathscr{F}$. Выделяя интересующую нас зависимость от $n$, вводя величину удельиого объема, приходящегося иа частицу растворителя $v_0 = V/N_0$ и обозначая $O(n)$ члены разложения, начииающиеся с 1-й степени по $n$, имеем согласно решению задачи 19 для удельной величины $f_1$

$$f_1\left(\theta, \frac{N_1}{V}\right) = \theta \ln\left(n\frac{N_0}{V}\right) + c_V\theta(1 - \ln\theta) + \varepsilon_0 - \theta s_0 = \theta \ln n - \theta \ln v_0 + \varphi(\theta) + O(n),$$

а также, произведя вириальное разложение величины $f_{01}$, для третьего слагаемого в выражении для $\mathscr{F}$

$$\frac{N_0N_1}{V}f_{01}\left(\theta,\frac{N_0}{V},\frac{N_1}{V}\right)=N_1\cdot\frac{N_0}{V}\left[f_{01}\left(\theta,\frac{N_0}{V},O\right)+O(n)\right]=N_1(\Psi(\theta,v_0)+O(n)),$$

откуда для химического потенциала примеси получаем, учитывая, что $N_1\partial\ln n/\partial N_1=1$, выражение

$$\mu_1=\left(\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial N_1}\right)_{\theta VN_0}=\theta\ln n-\theta\ln v_0+\theta+\varphi(\theta)+\Psi(\theta,v_0)+O(n)\cong$$

$$\cong\theta\ln n-\theta\ln v_0+\Psi(\theta,v_0)+\Phi(\theta),$$

в которой явно выделена неаналитическая зависимость от $n$, являющаяся сингулярной при $n\to 0$. Это же выражение для $\mu_1$ может быть получено с помощью стандартного соотношения $\mu_1=f_1+p_1v_1$, где для газа низкой плотности в соответствии со сказанным выше

$$p_1\frac{V}{N_1}=\theta+O(n)\quad\text{или}\quad p_1=n\frac{\theta}{v_0}+O(n^2).$$

На практике состояние двухкомпонентной системы оказалось удобнее фиксировать (помимо задания температуры $\theta$ и количеств $N_0$ и $N_1$), задавая не объем $V$ всей системы, а общее давление $p$ (как бы система «под поршнем», см. §2 и §6). Чтобы произвести этот чисто термодинамический пересчет, воспользуемся формулой типа 2 для свободной энергии (см. §5). Учитывая, что $\partial v_0/\partial V=1/N_0$ и $\partial v_1/\partial V=1/N_1$, имеем

$$p=\left(-\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial V}\right)_{\theta N_0N_1}=-\frac{\partial f_0\left(\theta,\frac{N_0}{V}\right)}{\partial v_0}-\frac{\partial f_1\left(\theta,\frac{N_1}{V}\right)}{\partial v_1}-\frac{N_1}{N_0}\frac{\partial(\Psi(\theta,v_0)+O(n))}{\partial v_0}.$$

Первое слагаемое правой части представляет собой парциальное давление растворителя $p_0$ в случае, когда в системе примеси нет совсем, второе, $p_1$ — парциальное давление, создаваемое практически идеальным газом примеси, а третье ответственно за взаимодействие частиц примеси и растворителя.

Попутно отметим, что известный *закон Дальтона* (J. Dalton, 1801) о том, что общее давление в системе равно сумме парциальных давлений составляющих ее компонент (в нашем случае $p=p_0+p_1$) выполняется только в случае, когда взаимодействие частиц, входящих в разные компоненты, отсутствует (этот закон бесспорно верен для смеси идеальных газов, частицы которых вообще не взаимодействуют друг с другом).

В случае слабого раствора имеем

$$p=p_0(\theta,v_0)+n\frac{!}{v_0}\theta-n\frac{\partial(\Psi(\theta,v_0))}{\partial v_0}+O(n^2).$$

Это соотношение является уравнением для $v_0$, в котором в дальнейшем нам будет достаточно сохранить лишь нулевой член разложения по $n$:

$$v_0=v_0(\theta,p,n)=v_0(\theta,p)+O(n).$$

Переходя к определению химического потенциала растворителя, продифференцируем свободную энергию $\mathscr{F}$ по $N_0$, учитывая, что $\partial v_0/\partial N_0=-v_0/N_0$,

$$\mu_0=\left(\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial N_0}\right)_{\theta VN_1}=f_0\left(\theta,\frac{N_0}{V}\right)+p_0V_0-\frac{N_1v_0}{N_0}\frac{\partial(\Psi(\theta,v_0)+O(n))}{\partial v_0}.$$

Заметим, что первые два слагаемых образуют химический потенциал растворителя при отсутствии примеси $\mu_0(\theta,v_0)$, когда давление в системе равно $p_0=p_0(\theta,v_0)=-\partial f_0(\theta,v)/\partial v_0$. Выразив этот химический потенциал чистого растворителя в переменных $\theta$, $p_0$ (т. е. подставив в него $v_0=v_0(\theta,p_0)$), запишем химический потенциал растворителя в присутствии примеси в виде

$$\mu_0=\mu_0(\theta,p_0)-nv_0\frac{\partial\Psi(\theta,v_0)}{\partial v_0}+O(n^2).$$

Выражая величину $p_0$ через общее давление в системе $p$ и плотность $n$ и ограничиваясь точностью до первого порядка по $n$ включительно, имеем

$$\mu_0 = \mu_0\left(\theta, p - n\frac{\theta}{v_0} + n\frac{\partial\Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2)\right) - nv_0\frac{\partial\Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2) =$$

$$= \mu_0(\theta, p) + \frac{\partial\mu_0(\theta, p)}{\partial p}\left(-n\frac{\theta}{v_0} + n\frac{\partial\Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0}\right) - nv_0\frac{\partial\Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2).$$

Пренебрегая в выражении для $\mu_0(\theta, p, n)$ членами порядка $n^2$ и выше, мы можем положить

$$\frac{\partial\mu_0(\theta, p)}{\partial p} = v_0(\theta, p) + O(n).$$

Тогда окончательно получим для химического потенциала «грязного» растворителя

$$\mu_0(\theta, p, n) = \mu_0(\theta, p) - n\theta + O(n^2)$$

и для химического потенциала примеси

$$\mu_1(\theta, p, n) = \theta\ln n - \theta\ln v_0(\theta, p) + \Psi(\theta, p) + \Phi(\theta),$$

где $\Phi(\theta) = \varphi(\theta) + \theta$ — зависящая только от температуры часть химического потенциала, а величина $\Psi(\theta, p) = \Psi(\theta, v_0(\theta, p))$ существенно зависит от взаимодействия частиц примеси с молекулами растворителя. ▷

**Задача 55.** Полагая, что раствор вплоть до его насыщающей концентрации $n_{\text{нас}}(\theta, p)$ остается слабым, установить связь этой величины с изменением объема системы, происходящим при растворении $dN_1$ частиц примеси в условиях $\theta = \text{const}$, $p = \text{const}$, количество растворителя $N_0 = \text{const}$, а также сопровождающий это растворение тепловой эффект.

*Решение.* Система представляет собой раствор некоторого вещества, находящийся в состоянии термодинамического равновесия с его «сухой» (или жидкой) модификацией, образующей пространственно обособленную подсистему, химический потенциал которой $\mu_1^{(0)}(\theta, p)$ считается известным. Заимствуя выражение для химического потенциала примеси, находящейся в растворе, из предыдущей задачи, получим для изменения потенциала Гиббса, связанного с переходом $dN_1$ частиц примеси из «сухого» состояния в растворитель,

$$(dG)_{\theta p N_0} = dN_1\left(\mu_1\left(\theta, p, \frac{N_1}{N_0}\right) - \mu_1^{(0)}(\theta, p)\right) =$$

$$= dN_1\left(\theta\ln\frac{N_1}{N_0} - \theta\ln v_0(\theta, p) + \Psi(\theta, v_0(\theta, p)) + \varphi(\theta) - \mu_1^{(0)}(\theta, p)\right).$$

Насыщенный раствор определяется равновесием по отношению к веществу примеси, $\mu_1(\theta, p, n_{\text{нас}}) = \mu_1^{(0)}(\theta, p)$, поэтому изменение потенциала Гиббса можно записать как

$$(dG)_{\theta p N_0} = dN_1\left(\theta\ln\frac{N_1}{N_0} - \theta\ln n_{\text{нас}}(\theta, p)\right) = dN_1\cdot\theta\ln\frac{n}{n_{\text{нас}}(\theta, p)},$$

где в величину насыщающей раствор концентрации примеси

$$n_{\text{нас}}(\theta, p) = \exp\left\{\frac{\mu_1^{(0)}(\theta, p) + \theta\ln v_0(\theta, p) - \Psi(\theta, p) - \varphi(\theta)}{\theta}\right\}$$

мы включили все неизвестные нам величины $\mu_1^{(0)}$, $v_0$ и $\Psi$. Заметим, что величина $n_{\text{нас}}(\theta, p)$ без особых трудов определяется на эксперименте.

Переходя собственно к решению поставленной задачи, вспомним, что согласно формулам § 5 объем системы $V = (-\partial G/\partial p)_{\theta a}$, и поэтому его изменение, связанное с переходом $dN_1$ частиц примеси в раствор при фиксированных значениях $\theta$, $p$, $N_0$, будет равно

$$dV = \frac{\partial}{\partial p}(dG)_{\theta p N_0} = -\theta\frac{\partial}{\partial p}\ln n_{\text{нас}}(\theta, p)\cdot dN_1 = \tilde{v}_1\, dN_1,$$

где $\tilde{v}_1$ — удельная величина этого изменения.

Для определения теплового эффекта вспомним (см. § 5), что он выражается через изменение энтальпии как $(\delta Q)_{\theta p N_0} = (dH)_{\theta p N_0}$, а так как в соответствии с формулой типа Гиббса—Гельмгольца

$$H = G + \theta S = G - \theta\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{pa} = -\theta^2\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{G}{\theta}\right)_{pa},$$

то

$$(\delta Q)_{\theta p N_0} = -\theta^2\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{!}{\theta}(dG)_{\theta p N_0}\right) = \theta^2\frac{\partial}{\partial \theta}\ln n_{\text{нас}}(\theta, p)\cdot dN_1 = \bar{q}\,dN_1,$$

где являющаяся аналогом удельной величины скрытой теплоты фазового перехода величина $\bar{q}$ — удельная теплота растворения данного вещества в данном растворителе.

Эта величина также, как и $\bar{v}_1$ (обе целиком выражаются через $n_{\text{нас}}(\theta, p)$), определяется свойствами растворителя — его уравнением состояния $v_0 = v_0(\theta, p) = \partial\mu_0(\theta, p)/\partial p$ и величиной $\Psi(\theta, v_0)$, учитывающей на термодинамическом уровне характер взаимодействия частиц примеси с частицами растворителя. Расчет этих величин может быть в определенных приближениях осуществлен в рамках статистической теории неидеальных систем.

Решив поставленную задачу, мы может попутно окончательно выяснить вопрос о сопоставлении удельных величин $v_0$ и $v_1$ с удельными объемами $V/N_0$ и $V/N_1$. Исходя из общего соотношения для потенциала Гиббса двухкомпонентной системы (см. § 5, п. д)),

$$G(\theta, p, N_0, N_1) = N_0\mu_0(\theta, p, n) + N_1\mu_1(\theta, p, n),$$

имеем сразу для общего объема системы

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\theta N_0 N_1} = N_0\frac{\partial \mu_0}{\partial p} + N_1\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = N_0 v_0(\theta, p) + N_1 v_1(\theta, p),$$

где величины $v_0 = \partial\mu_0/\partial p$ и $v_1 = \partial\mu_1/\partial p$ по самому смыслу соотношения $V = N_0 v_0 + N_1 v_1$ представляют собой объемы, в среднем приходящиеся на частицу растворителя и частицу примеси. Относительно величины $v_0$ все достаточно просто, так как

$$v_0 = \frac{V}{N_0} + n v_1$$

и при $n \ll 1$ величина $v_0$ с точностью до членов $O(n)$ совпадает с удельным объемом $V/N_0$ (чем мы уже пользовались в предыдущей задаче).

В отношении величины $v_1$ также не возникает особых трудностей. Используя полученный нами выше результат для $\bar{v}_1(\theta, p)$ и выражение для $\mu_1(\theta, p, n)$

$$\bar{v}_1(\theta,p) = -\theta\frac{\partial}{\partial p}\ln n_{\text{нас}}(\theta,p) = \frac{\partial}{\partial p}\left(-\theta\ln v_0(\theta,p) + \Psi(\theta, v_0(\theta,p)) + \varphi(\theta) - \mu_1^{(0)}(\theta,p)\right) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial p}\left(\mu_1(\theta,p,n) - \theta\ln n - \mu_1^{(0)}(\theta,p)\right) = \frac{\partial\mu_1(\theta,p,n)}{\partial p} - \frac{\partial\mu_1^{(0)}(\theta,p)}{\theta p} = v_1(\theta,p,n) - v_1^{(0)}(\theta,p),$$

мы получаем, что в рассматриваемом нами приближении

$$v_1 = v_1(\theta, p) = \bar{v}_1(\theta, p) - v_1^{(0)}(\theta, p)$$

(второго слагаемого $v_1^{(0)} = \partial\mu_1^{(0)}/\partial p$ в этом соотношении может и не быть, так как химический потенциал «сухого» или твердого вещества примеси практически не зависит от давления окружающего его растворителя, и тогда в полном соответствии с физическим смыслом $v_1 = \bar{v}_1$). ▷

**Задача 56.** Используя полученные выше выражения для химических потенциалов растворителя и примеси $\mu_0$ и $\mu_1$, получить:

а) *формулу Вант-Гоффа* (J. Van't-Hoff, 1887) для осмотического давления, возникающего в системе, разделенной перегородкой, непроницаемой для частиц примеси;

б) *закон Генри* (W. Henry, 1803), определяющий зависимость от давления относительной концентрации примеси в двух несмешивающихся растворителях;

в) *закон Рауля* (F. Rault, 1882) для смещения температуры фазового перехода 1-го рода, связанного с появлением в системе малой примеси.

*Решение.* а) Рассмотрим систему, представленную на рис. 120. Так как перегородка, обозначенная пунктирной линией, не пропускает частиц примеси, но проницаема для молекул растворителя, то условие термодинамического равновесия подсистем $A$ и $B$ можно написать только по отношению к растворителю:

$$\mu_0(\theta, p_A, n_A) = \mu_0(\theta, p_B, n_B),$$

В данном случае механического равновесия (т. е. равенства давлений по обе стороны полупроницаемой перегородки) в системе нет: перегородка, разделяющая подсистемы, неподвижна, а концентрации примеси в подсистемах $A$ и $B$ являются независимыми друг от друга параметрами. Полагая $p_A = p$, $p_B = p + \Delta p$ и считая $\Delta p \ll p$, имеем

$$\mu_0(\theta, p) - n_A\theta = \mu_0(\theta, p+\Delta p) - n_B\theta = \mu_0(\theta, p) + v_0\Delta p + \ldots - n_B\theta$$

(мы учли, что $\partial\mu_0(\theta, p)/\partial p = v_0$), откуда для осмотического давления $\Delta p$ получаем

$$\Delta p = \frac{n_B - n_A}{v_0}\theta.$$

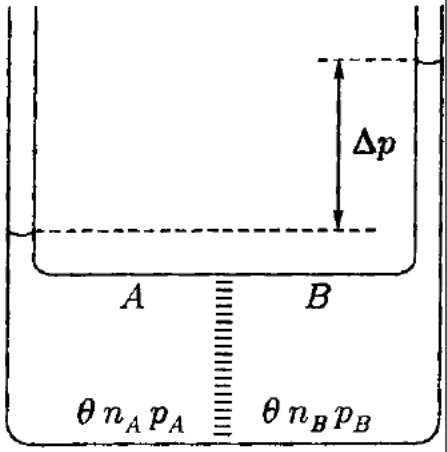



**Рис. 120.** Схема системы для демонстрации осмотического давления

Если в подсистеме $A$ примеси вообще нет (т. е. $n_A = 0$, $n_B = n$), то эта формула запишется в виде

$$\Delta p v_0 = n\theta,$$

напоминающем уравнение состояния идеального газа.

б) Рассмотрим систему, изображенную на рис. 121. В этом случае частицы примеси могут свободно переходить из растворителя $A$ в растворитель $B$, и условие термодинамического равновесия примесного компонента запишется как

$$\mu_1^{(A)}(\theta, p, n_A) = \mu_1^{(B)}(\theta, p, n_B).$$

Используя результаты, полученные в предыдущей задаче, имеем, сократив на температуру $\theta$,

$$\ln n_A - \ln (v_0)_A + \frac{1}{\theta}\Psi_A = \ln n_B - \ln (v_0)_B + \frac{1}{\theta}\Psi_B,$$

где $\Psi_A = \Psi(\theta, v_0(\theta, p)_A)$ и $\Psi_B = \Psi(\theta, v_0(\theta, p)_B)$, откуда следует, что отношение концентраций примеси $n_A/n_B$ вообще не зависит от ее общего количества в системе

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{v_0(\theta, p)_A}{v_0(\theta, p)_B} e^{(\Psi_B - \Psi_A)/\theta} = \Phi(\theta, p).$$

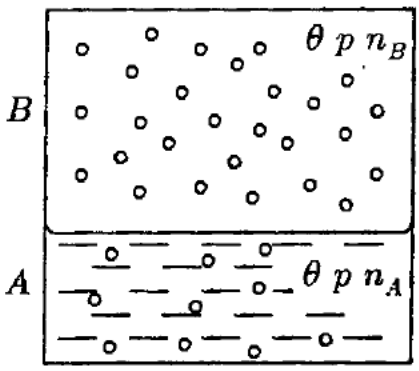



**Рис. 121.** Равновесие примеси в двух несмешивающихся растворителях $A$ и $B$

Если $B$ — газ, близкий к идеальному, т. е. $(v_0)_B \cong \theta/p$ и $\Psi_B(\theta, v_{0B}) \cong 0$, а система $A$ — почти несжимаемая жидкость, т. е. $(v_0)_A \cong v_ж(\theta)$ почти не зависит от давления, так же как и $\Psi_A \cong \Psi_A(\theta)$, то отношение концентраций примеси в газе и жидкости окажется равным

$$\frac{n_ж}{n_г} \cong p\frac{v_ж(\theta)}{\theta} e^{-\Psi_A(\theta)/\theta},$$

т. е. концентрация растворенной в жидкости примеси пропорциональна давлению и в случае $\Psi/\theta \ll 1$, когда средняя кинетическая энергия частиц системы превышает эффекты их взаимодействия с частицами другого компонента, растет с понижением температуры (эффект газированной воды и охлажденного шампанского).

в) Рассмотрим теперь случай, когда растворитель находится в системе в двухфазном состоянии (например, жидком и газообразном). Если примеси нет, то кривая фазового равновесия определяется условием

$$\mu_0^{(г)}(\theta, p) = \mu_0^{(ж)}(\theta, p).$$

Рассмотрим сначала, как изменится давление насыщенного пара (при фиксированной температуре $\theta$), если в системе появится некоторое количество примеси (рис. 122). В соответствии с результатами предыдущей задачи имеем

$$\mu_0^{(\text{г})}(\theta, p+\Delta p) - n^{(\text{г})}\theta = \mu_0^{(\text{ж})}(\theta, p+\Delta p) - n^{(\text{ж})}\theta.$$

Разлагая в ряд по $\Delta p \ll p$, получаем

$$\mu_0^{(\text{г})}(\theta, p) + v_0^{(\text{г})}\Delta p + \ldots - n^{(\text{г})}\theta = \mu_0^{(\text{ж})}(\theta, p) + v_0^{(\text{ж})}\Delta p + \ldots - n^{(\text{ж})}\theta,$$

откуда, упрощая обозначения, полагая $v_0^{(\text{ж})}(\theta, p) = v_\text{ж}$, $v_0^{(\text{г})}(\theta, p) = v_\text{г}$, $n^{(\text{ж})} = n_\text{ж}$ и $n^{(\text{г})} = n_\text{г}$, для смещения давления насыщенного пара имеем

$$\Delta p = \frac{n_\text{г} - n_\text{ж}}{v_\text{г} - v_\text{ж}}\theta,$$

В случае, когда примесь оказывается «тяжелой», такой что она в основном концентрируется в жидкости, т. е. в случае $n_\text{ж} \gg n_\text{г}$, что в сочетании с условием $v_\text{ж} \ll v_\text{г} \cong \theta/p$ возможно лишь при $\exp(-\Psi_A/\theta) \gg 1$ (молекулы растворителя «притягивают» к себе частицы примеси), для относительного изменения давления насыщенного пара получим более простое выражение

$$\frac{\Delta p}{p} \cong -n_\text{ж}.$$

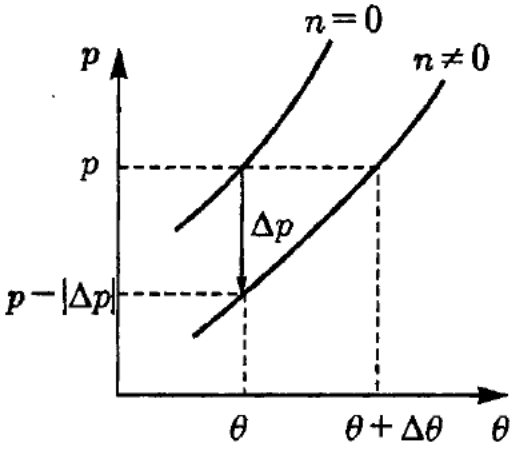



**Рис. 122.** Смещение кривой фазового равновесия при добавлении в растворитель примеси

Чтобы определить смещение температуры кипения при заданном давлении $p$, перейдем из точки $(\theta, p - |\Delta p|)$ в точку $(\theta + \Delta\theta, p)$ (рис. 122), используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$|\Delta p| = \Delta\theta\frac{q}{\theta(v_\text{г} - v_\text{ж})} = \frac{n_\text{г} - n_\text{ж}}{v_\text{г} - v_\text{ж}}\theta.$$

Для смещения температуры кипения получим

$$\Delta\theta_\text{кип} = \frac{n_\text{ж} - n_\text{г}}{q}\theta^2.$$

В приближении $n_\text{ж} \gg n_\text{г}$ получаем

$$\Delta\theta_\text{кип} \cong \frac{n_\text{ж}}{q}\theta^2 > 0.$$

Полученная формула объясняет достаточно хорошо известный бытовой факт повышения температуры кипения воды, если ее перед этим посолили (т. е. добавили «нелетучую» примесь). Аналогичная формула для перехода вода—лед ($n_\text{т} \ll n_\text{т}$)

$$\Delta\theta_\text{пл} = \frac{n_\text{т} - n_\text{ж}}{q}\theta^2 \cong -\frac{n_\text{ж}}{q}\theta^2 < 0$$

объясняет, почему посоленный при $t = 0°$ С снег сразу начинает таять, превращаясь в соленую воду, забирая при этом тепло у окружающих тел и охлаждаясь сам. ▷

**Задача 57.** Получить барометрическое распределение относительной плотности частиц малой примеси $n(z)$, если сосуд с растворителем помещен в однородное поле силы тяжести $mgz$.

*Решение.* Выписав условия равновесия каждой из компонент во внешнем статическом поле (см. § 6, п. б))

$$\mu_0(\theta, p(z), n(z)) + m_0 gz = \text{const}, \qquad \mu_1(\theta, p(z), n(z)) + m_1 gz = \text{const},$$

где $m_0$ и $m_1$ соответственно массы частиц растворителя и примеси, продифференцируем их по $z$ с целью избавиться от ненужных нам констант, стоящих в правых частях. Тогда, воспользовавшись выражениями для $\mu_0$ и $\mu_1$, полученными в задаче 54, будем иметь

$$v_0\, dp(z) - \theta\, dn(z) + m_0 g\, dz = 0, \qquad v_1\, dp(z) + \theta\, d\ln n(z) + m_1 g\, dz = 0,$$

где $v_0 = \partial\mu_0(\theta, p)/\partial p = v_0(\theta, p)$, а величина $v_1$ согласно решению задачи 55 определяется выражением

$$v_1(\theta, p) = v_1^{(0)}(\theta, p) - \frac{\theta}{v_0(\theta, p)} \frac{\partial v_0(\theta, p)}{\theta p} + \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} \cdot \frac{\partial v_0(\theta, p)}{\partial p}.$$

Исключая из этих соотношений величину $dp(z)$, приходим к довольно сложному дифференциальному уравнению

$$d \ln n + \frac{v_1}{v_0} dn = -\frac{m_1 g}{\theta} dz + \frac{v_1}{v_0} \frac{m_0 g}{\theta} dz.$$

Сложность его состоит в том, что коэффициенты в этом дифференциальном уравнении для $n(z)$ зависят от $z$ через локальные значения удельного объема растворителя $v_0 = v_0(\theta, p(z))$ (входящего также в коммуникационную часть $\Psi(\theta, v_0)$ химического потенциала $\mu_1$), и поэтому это уравнение необходимо решать совместно с уравнением состояния растворителя, аналитический вид которого в общем случае не задан.

Желая продвинуться в решении этой проблемы, заметим, во-первых, что рассматриваемый нами случай — это $n \ll 1$. Поэтому, учитывая что $d \ln n = dn/n \gg dn$, мы можем опустить члены, пропорциональные $dn$ в пользу $d \ln n$. Тогда вводя величины

$$\rho_0 = \frac{m_0}{v_0} \quad \text{и} \quad \rho_1 = \frac{m_1}{v_1},$$

имеющие физический смысл массовых плотностей, уравнения для $n(z)$ можно записать в виде

$$d \ln n = -\frac{m_1 g}{\theta} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right) dz.$$

Во-вторых, чтобы избавиться от зависимости от $z$ отношения $\rho_0/\rho_1$, рассмотрим частный случай, когда плотность чистого растворителя практически не изменяется с высотой, т. е. перепад высот $0 \leqslant z \leqslant h$ по отношению к параметрам растворителя невелик, $m_0 g h \ll \theta$. Так как в пределе $n \ll 1$ мы имели $v_0 = V/N_0 \cong \text{const}$, то величина $\rho_0$ приобретает смысл массовой плотности вещества растворителя, постоянной по всей высоте сосуда. Пренебрегая в этом частном случае зависимостью $v_0$ от $p(z)$ (как бы в случае несжимаемой жидкости), мы получим, что $v_1 = v_1^{(0)}(\theta)$, и величина $\rho_1$ приобретает смысл массовой плотности «сухого» вещества примеси.

Интегрируя, наконец, дифференциальное уравнение для $n(z)$ с учетом независимости от $z$ величины $\rho_0/\rho_1$, приходим к барометрическому распределению (формуле Лапласа)

$$n(z) = n(0) \exp\left\{-\frac{m_1 \tilde{g} z}{\theta}\right\},$$

где $\tilde{g} = g(1 - \rho_1/\rho_0)$ — эффективное ускорение свободного «падения» (в случае «тяжелой» примеси $\rho_1 > \rho_0$) или «всплывания» (для «легкой» примеси $\rho_1 < \rho_0$), форма которого автоматически обеспечивает выполнимость закона Архимеда именно в оговоренных выше условиях. Более сложные модели растворителя и примеси требуют отдельного рассмотрения. ▷

**Задача 58.** На примере простейшей реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3,$$

где $A_i$ — символы химических веществ, $\nu_i$ — стехиометрические коэффициенты, происходящей при условиях $p = \text{const}$, $\theta = \text{const}$, получить условие химического равновесия в этой смеси трех реагирующих веществ. Написать это условие для случая, когда исходные и конечные продукты реакции являются разреженными газами.

*Решение.* Микроскопическая теория химических реакций, связанная с рассмотрением перестройки атомных структур участвующих в реакциях веществ, чрезвычайно сложна даже в упрощенных модельных вариантах. И эта сложность, пусть в сильно ослабленном виде, но сказывается и при рассмотрении в макроскопическом варианте состояния равновесия реагирующей смеси, которое мы будем исследовать уже методами макроскопической термодинамики. Исследуя в § 5 п. д) аддитивную структуру потенциала Гиббса в равновесной многокомпонентной системе, помещенной в условия $\theta = \text{const}$ и $p = \text{const}$ (система

под «поршнем»), мы получили, в частности, условие равновесия такой системы, которая в рассматриваемом нами случае состоит из химически реагирующих компонент,

$$\delta G\big|_{p\theta} = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \delta N_i = 0,$$

где $k$ — число компонент, $\mu_i = \mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k)$ — их химические потенциалы, $\tilde{n}_i = N_i/N$ — относительные концентрации компонент, подчиненные условию $\sum_k \tilde{n}_i = 1$.

Чтобы не писать общей суммы, положим $k = 3$ и учтем, что изменения чисел частиц $\delta N_i$ разного сорта не независимы, а подчинены условиям данной химической реакции,

$$\delta N_1 = -\frac{\nu_1}{\nu_3}\delta N_3, \quad \delta N_2 = -\frac{\nu_2}{\nu_3}\delta N_3.$$

Тогда искомое условие химического равновесия (Гиббс, 1876) примет вид

$$\nu_1\mu_1(\theta, p, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) + \nu_2\mu_2(\theta, p, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) = \nu_3\mu_3(\theta, p, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3).$$

Обобщение на случай большего числа реагирующих веществ не составляет труда: в правильно записанной химической реакции надо символы веществ $A_i$ заменить на соответствующие им химические потенциалы $\mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k)$.

Трудность последующего исследования полученного выше условия термодинамического равновесия системы химически реагирующих веществ состоит не только в том, что мы не располагаем явными выражениями для химических потенциалов даже чистых компонент (в особенности если они представлены конденсированными средами). Ситуация в общем случае такова, что величины относительных плотностей $\tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k$ отнюдь не малы, как это полагалось в случае слабой примеси, и определение зависимости химических потенциалов $\mu_i$ от этих концентраций методом разложений по степеням $\tilde{n}_i$ не имеет под собой математической основы.

Чтобы продвинуться дальше и преодолеть упомянутые выше трудности ограничимся рассмотрением частного случая, согласованного с условием задачи (система из разряженных газов): положим, что все реагирующие компоненты системы суть в термодинамическом смысле независимые друг от друга идеальные газы, занимающие общий объем и создающие общее давление $p$. В этом идеальном в полном смысле этого слова случае химический потенциал каждого $i$-компонента зависит от переменных только своего индекса

$$\mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \ldots, \tilde{n}_k) = \mu_i(\theta, p, \tilde{n}_i) = \mu_i^{(\text{ид})}(\theta, p_i),$$

где $p_i = \tilde{n}_i p$ — величины парциальных давлений, создаваемых частицами $i$-компонента, удовлетворяющие закону Дальтона

$$\sum_{i=1}^{k} p_i = p\sum_{i=1}^{k} \tilde{n}_i = p.$$

В рассматриваемом нами частном случае $k = 3$ условие химического равновесия в смеси идеальных газов приобретает вид

$$\nu_1\mu_1^{(\text{ид})}(\theta, p_1) + \nu_2\mu_2^{(\text{ид})}(\theta, p_2) = \nu_3\mu_3^{(\text{ид})}(\theta, p_3),$$

где согласно уравиению состояния идеального газа

$$p_i = \frac{N_i}{V}\theta = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + N_3} \cdot \frac{N_1 + N_2 + N_3}{V}\theta = \tilde{n}_i p.$$

Подставляя в полученное выше условие явный вид химического потенциала идеального газа (см. задачу 19)

$$\mu_i^{(\text{ид})}(\theta, p_i) = \mu_i^{(\text{ид})}(\theta, \tilde{n}_i p) = \theta \ln \tilde{n}_i p + \varphi_i(\theta),$$

получаем после интегрирования так называемый *закон действующих масс* (Вант-Гофф, Гиббс, 1876),

$$\frac{\tilde{n}_1^{\nu_1}\tilde{n}_2^{\nu_2}}{\tilde{n}_3^{\nu_3}} = p^{\nu_3 - \nu_2 - \nu_1}\Phi(\theta),$$

где величина

$$\Phi(\theta) = \exp\left\{\frac{\nu_3\varphi_3(\theta) - \nu_2\varphi_2(\theta) - \nu_1\varphi_1(\theta)}{\theta}\right\}$$

является функцией только температуры и называется константой химической реакции.

Обращает на себя внимание простая зависимость равновесного (т. е. конечного) состава реагирующей смеси от давления (на которую экспериментаторы обратили внимание задолго до теоретического обоснования закона). Так, в реакциях

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

— при повышении давления реакция образования воды происходит полнее,

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2$$

— при понижении $p$ диссоциация аммиака усиливается,

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

— выход реакции вообще не зависит от давления. ▷

**Задача 59.** При растворении водорода $H_2$ в металлическом электроде (платина и т. п.) молекулярный водород переходит в атомарное состояние

$$H_2 = 2H.$$

Определить зависимость плотности числа частиц водорода в металле от давления газа вне его.

*Решение.* Положим, что водород вне кристалла представляет собой идеальный газ, то есть его химический потенциал равен

$$\mu_{H_2}(\theta, p) = \theta \ln p + \varphi_{H_2}(\theta),$$

а растворенный в металле — слабый раствор с химическим потенциалом

$$\mu_H(\theta, p, n) = \theta \ln n - \theta \ln v_0(\theta) + \varphi_H(\theta),$$

в котором вследствие предполагаемой несжимаемости кристалла величина $v_0$ не зависит от давления. Из условия химического равновесия

$$\mu_{H_2}(\theta, p) = 2\mu_H(\theta, p, n)$$

сразу следует, что

$$n = \sqrt{p}\,\Phi(\theta),$$

где $\Phi(\theta)$ — некоторая функция температуры. ▷

## § 14. Фазовые переходы 2-го рода, поведение систем вблизи критической точки и λ-переходы

**Задача 60.** С учетом эффекта Мейсснера для сверхпроводника и заданной зависимости критического магнитного поля от температуры, определить скрытую теплоту фазового перехода из нормального в сверхпроводящее состояние как функции внешнего магнитного поля $H$ и рассчитать скачок теплоемкости в точке фазового перехода в случае $H = 0$.

*Решение.* Пусть зависимость критического магнитного поля $H_{кр}(\theta)$ определяется экспериментальным графиком (рис. 123), который в области $\theta \lesssim \theta_0$ можно аппроксимировать функцией

$$H_{кр}(\theta) = H_0\left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right).$$

Согласно этому графику проводник при $\theta < \theta_0$ и $H = 0$ находится в сверхпроводящем состоянии ($s$-фаза), в котором он продолжает находиться при возрастании магнитного поля до значения $H = H_{кр}(\theta)$, при котором происходит переход в нормальное состояние ($n$-фаза).

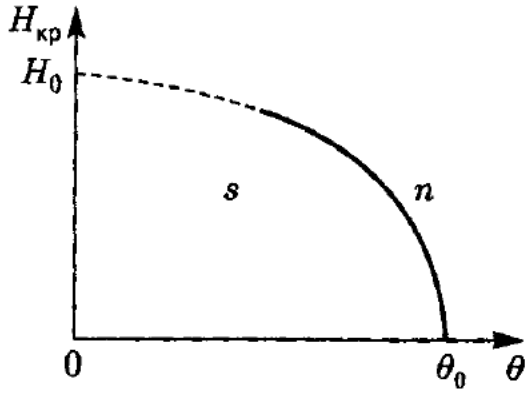



**Рис. 123.** Температурная зависимость критического магнитного поля

Можно, наоборот, представить этот график как зависимость температуры фазового перехода $\theta_ф$ от величины внешнего магнитного поля:

$$\theta_ф(H) = \theta_0\sqrt{\frac{H_0 - H}{H_0}}.$$

Самая высокая температура фазового перехода $s \to n$ $(\theta_ф)_{max} = \theta_0$ реализуется только в случае $H = 0$ $(H_{кр}(\theta_0) = 0)$.

При подсчете изменения потенциала Гиббса единицы объема (химического потенциала, умноженного на число частиц в единице объема), связанного с изотермическим (условие $p = \text{const}$ подразумевается, хотя для твердого тела его несоблюдение мало что меняет) включением магнитного поля $H$:

$$\Delta G(\theta, H) = -\int_0^a A(\theta, a')\,da' = -\int_0^H M(\theta, H')\,dH',$$

учтем чисто феноменологически явление «выталкивания» поля индукции $B$ из сверхпроводника, называемое эффектом Мейсснера (W. Meissner, R. Ochsenfeld, 1933):

$$s\text{-фаза:}\quad B = 0,\quad M = \frac{B - H}{4\pi} = -\frac{H}{4\pi},$$

$$\Delta G_s = G_s(\theta, H) - G_s(\theta, 0) = \frac{H^2}{8\pi};$$

$$n\text{-фаза:}\quad B \cong H,\quad M = \frac{B - H}{4\pi} \cong 0,$$

$$\Delta G_n = G_n(\theta, H) - G_n(\theta, 0) \cong 0.$$

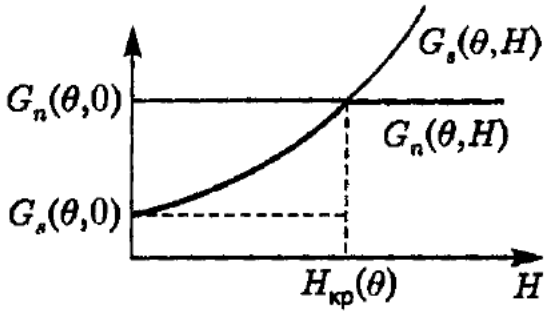



**Рис. 124.** Зависимость потенциалов $G_s$ и $G_n$ от напряженности поля $H$ в случае $\theta < \theta_0$

Если $\theta < \theta_0$, то расположение графиков $G_s(\theta, H)$ и $G_n(\theta, H)$ соответствует изображенному на рис. 124. Жирная линия обозначает термодинамические состояния, соответствующие минимальному из двух возможных значений $G(\theta, H)$. С повышением $\theta$ точка $G_s(\theta, 0)$ все ближе сдвигается к $G_n(\theta, 0)$, а точка пересечения параболы $G_s(\theta, H)$ с прямой $G_n(\theta, H)$ все ближе сдвигается к нулю, что соответствует уменьшению $H_{кр}(\theta)$ при $\theta \to \theta_0$.

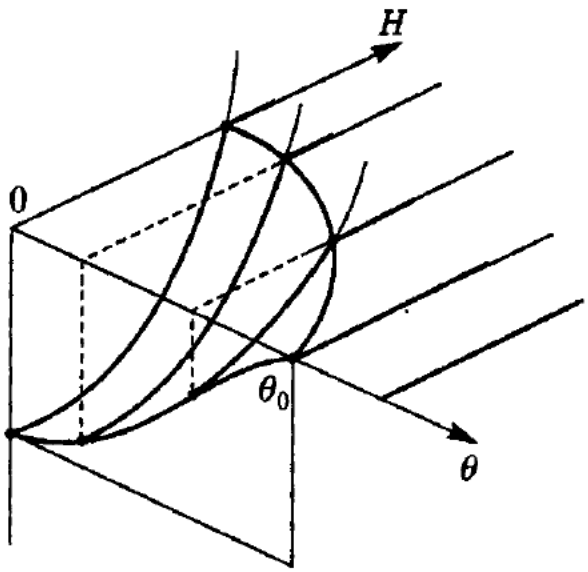



**Рис. 125.** Поверхность термодинамического потенциала $G(\theta, H)$ сверхпроводника

Так как в соответствии с приведенными на рис. 124 графиками

$$G_n(\theta, 0) - G_s(\theta, 0) = \frac{H_{кр}^2(\theta)}{8\pi},$$

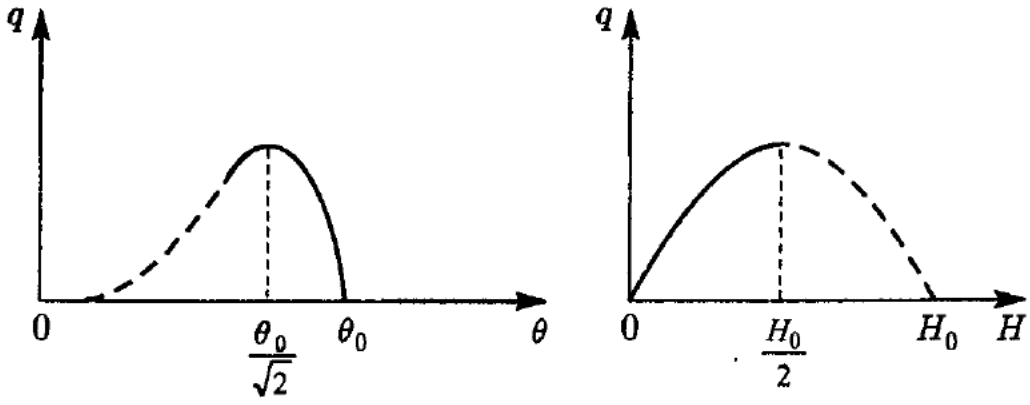
то, учитывая зависимость от $H$ потенциалов $G_n(\theta, H) \cong G_n(\theta, 0)$ и $G_s(\theta, H)$, получим

$$G_s(\theta, H) - G_n(\theta, H) = -\frac{H_{кр}^2(\theta)}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi}.$$

Эта разность как функции $\theta$ и $H$ представлена на рис. 125.

Так как энтропия единицы объема системы $S = -(\partial G/\partial\theta)_H$, то для скрытой теплоты фазового перехода получим

$$q = \theta(S_n - S_s) = -\theta\frac{H_{кр}(\theta)}{4\pi}\frac{dH_{кр}(\theta)}{d\theta} = \frac{\theta^2 H_0 H_{кр}(\theta)}{2\pi\theta_0^2}.$$




*а)* *б)*

**Рис. 126.** Графики зависимости скрытой теплоты фазового перехода: *а)* от температуры, *б)* от магнитного поля

Эту величину, используя приближенное выражение для $H_{кр}(\theta)$, можно представить как функцию температуры

$$q = \frac{H_0^2}{2\pi}\frac{\theta^2}{\theta_0^2}\left(1 - \frac{\theta^2}{\theta_0^2}\right)$$

или как функцию внешнего магнитного поля (рис. 126)

$$q = \frac{(H_0 - H)H}{2\pi}.$$

Мы видим, таким образом, что переход $s \to n$ является в общем случае фазовым переходом первого рода. Исключение составляет случай $H = 0$: фазовый переход в точке $\theta = \theta_0$ характеризуется равной нулю скрытой теплотой перехода. Чтобы выяснить тип фазового перехода в этой точке, исследуем поведение теплоемкости в случае $H = \text{const} = 0$. Имеем

$$C_s - C_n = \theta\frac{\partial(S_s - S_n)}{\partial\theta} = \frac{\theta}{4\pi}\left\{H_{кр}(\theta)\frac{\partial^2 H_{кр}(\theta)}{\partial\theta^2} + \left(\frac{\partial H_{кр}(\theta)}{\partial\theta}\right)^2\right\},$$

откуда получаем конечную величину скачка теплоемкости в случае $\theta = \theta_0$, $H_{кр} = 0$:

$$\Delta C = \frac{\theta_0}{4\pi}\left(\frac{\partial H_{кр}(\theta)}{\partial\theta}\right)^2_{\theta=\theta_0} = \frac{H_0^2}{\pi\theta_0},$$

т. е. фазовый переход из сверхпроводящего состояния в нормальное, происходящий при $H = 0$, является реально существующим (практически единственным) примером фазового перехода 2-го рода (см. § 6, п. ж)).

Экспериментально определенные значения $\Delta C$ и вычисленные «теоретически», т. е. с помощью производной $[\partial H_{кр}(\theta)/\partial\theta]_{\theta=\theta_0}$, значение которой тоже берется из эксперимента (см. рис. 123), несмотря на целый ряд принятых нами упрощений, оказываются довольно близкими друг к другу. Не приводя подробной таблицы выгодных совпадений этих величин, ограничимся ради ориентировки данными для нескольких обиходных материалов: свинец ($T_0 \cong 7{,}22$ K) — 10 и 12,6; олово ($T_0 \cong 3{,}79$ K) — 2,61 и 2,4–2,9; алюминий ($T_0 \cong 1{,}2$ K) — 0,71 и 0,41 (величины $\Delta C_{теор}$ и $\Delta C_{эксп}$ приведены в единицах $10^{-3}$ кал/град). ▷

**Задача 61.** Определить особенность теплоемкости $c_V$, если температурное поведение теплоемкости $c_p$ (см. § 6, п. з) и рис. 59) вблизи точки $\lambda$-перехода имеет при $\tau \to 0$ логарифмическую особенность

$$c_p = -\alpha \ln\tau + \ldots, \quad \tau = \frac{\theta - \theta_\lambda}{\theta_\lambda} \ll 1.$$

*Решение.* В соответствии с § 6, п. з) имеем в этом случае

$$\mu(\theta, p) = \mu_0(\theta, p) + \frac{1}{2}\alpha(p)\theta_\lambda(p)\tau^2 \ln\tau + \ldots,$$

откуда для энтропии и удельного объема получаем

$$s(\theta, p) = -\frac{\partial\mu(\theta, p)}{\partial\theta} = s_0(\theta, p) - \alpha\tau\ln\tau + \ldots,$$

$$v(\theta, p) = \frac{\partial\mu(\theta, p)}{\partial p} = v_0(\theta, p) + \theta_\lambda\frac{1}{2}\alpha'\tau^2\ln\tau + \theta_\lambda\tau'\alpha\tau\ln\tau + \ldots,$$

где

$$\alpha' = \frac{\partial\alpha(p)}{\partial p}, \quad \tau' = \frac{\partial\tau(p)}{\partial p} \cong -\frac{1}{\theta_\lambda}\frac{\partial\theta_\lambda}{\partial p} = -\frac{\theta'_\lambda}{\theta_\lambda},$$

а многоточие означает более слабые члены. В соответствии с задачей 1 и формулами типа 3) для потенциала Гиббса (см. § 5) можем написать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta,$$

поэтому для теплоемкости $c_V$ получаем

$$c_V = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial\theta}\right)_v = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial\theta}\right)_p + \theta\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v = c_p + \theta\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta^2 \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta.$$

Значения стоящих в этой формуле производных вычисляются непосредственно:

$$\frac{\partial s}{\partial p} = \frac{\partial s_0}{\partial p} - \alpha'\tau\ln\tau - \underline{\tau'\alpha\ln\tau} + \ldots,$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\partial v_0}{\partial p} + \theta_\lambda\left\{\alpha''\frac{1}{2}\tau^2\ln\tau + \alpha'\tau'2\tau\ln\tau + \underline{\tau'^2\alpha\ln\tau} + \tau''\alpha\tau\ln\tau\right\} + \ldots$$

(сингулярные при $\tau \to 0$ члены подчеркнуты).

В случае $\tau' = 0$ (т. е. температура $\theta_\lambda$ не зависит от $p$) подчеркнутые члены с сингулярностями выпадают, и мы имеем

$$c_V \cong c_p + \theta_\lambda\frac{\left((\partial s_0/\partial p) - \alpha'\tau\ln\tau\right)^2}{(\partial v_0/\partial p) - (1/2)\theta_\lambda\alpha''\tau^2\ln\tau} \cong c_p + \theta_\lambda\frac{(\partial s_0/\partial p)^2}{(\partial v_0/\partial p)} \cong c_p \cong -\alpha\ln\tau,$$

т. е. теплоемкость $c_V$ имеет ту же логарифмическую особенность, что и теплоемкость $c_p$.

В случае $\tau' \neq 0$ результат меняется существенно:

$$c_V \cong c_p + \theta_\lambda\frac{\left((\partial s_0/\partial p) - \tau'\alpha\ln\tau\right)^2}{(\partial v_0/\partial p) + \theta_\lambda\tau'^2\alpha\ln\tau} \cong c_p + \theta_\lambda\frac{(\tau'\alpha\ln\tau)^2}{\theta_\lambda\tau'^2\alpha\ln\tau} \cong c_p + \alpha\ln\tau \cong 0,$$

т. е. в теплоемкости $c_V$ останутся «более слабые» члены (без $\ln\tau$), которые в нашем рассмотрении были опущены уже на уровне предположения $c_p = -\alpha\ln\tau + \ldots$, и теплоемкость $c_V$ уже не будет иметь $\lambda$-образной особенности. Анализ фазовой диаграммы, изображенной на рис. 58, показывает, что жидкий $He^4$ относится именно ко второму случаю, так как для него $\partial\theta_\lambda/\partial p \neq 0$. ▷

**Задача 62.** Согласно полуфеноменологической теории фазовых переходов (см. § 6, п. и)) свободная энергия $\mathscr{F}$ единицы объема ферромагнетика (или сегнетоэлектрика) вблизи точки Кюри $\theta_0$, $|\theta - \theta_0|/\theta_0 \ll 1$ в поле $H$ (или в поле $E$) имеет вид

$$\mathscr{F}(\theta, H, \sigma) = \mathscr{F}_0(\theta) + a(\theta - \theta_0)\sigma^2 + b\sigma^4 - \mu\sigma H,$$

где $\sigma$ — параметр порядка, определяемый из условия минимума свободной энергии $\mathscr{F}(\theta, H; \sigma)$; величины $a$, $b$, и $\mu$ — константы. Исследовать особенности теплоемкости $\Delta C$, намагничения $M$ и восприимчивости $\chi$, связанные с наличием упорядочения $\sigma$ в системе, и установить для этих величин критические показатели (см. § 6, п. к)).

*Решение.* Выпишем сначала общие формулы для интересующих нас величин. Обозначая $\mathscr{F}(\theta, H, \sigma) - \mathscr{F}_0(\theta) = \Delta\mathscr{F}$ и учитывая, что согласно принятой в полуфеноменологической теории процедуре $\partial F/\partial\sigma = 0$, имеем:

$$M = -\frac{\partial\Delta\mathscr{F}}{\partial H} = \mu\sigma$$

— намагниченность системы, связанная с ее упорядочением,

$$\Delta S = -\frac{\partial\Delta\mathscr{F}}{\partial\theta} = -a\sigma^2, \quad \Delta C_H = \theta\,\frac{\partial\Delta S}{\partial\theta} = -\theta a\,\frac{\partial\sigma^2}{\partial\theta},$$

— энтропия и теплоемкость. Уравнение для параметра $\sigma = \sigma(\theta, H)$ (т. е. для намагниченности $M = M(\theta, H)$) имеет вид $\partial\Delta\mathscr{F}/\partial\sigma = 0$ или

$$2a(\theta - \theta_0)\sigma + 4b\sigma^3 - \mu H = 0.$$

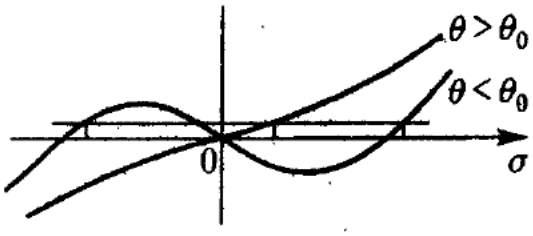



**Рис. 127.** К решению трансцендентного уравнения для параметра $\sigma$ в случаях $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$

На рис. 127 представлены кривые $4b\sigma^3 + 2a(\theta - \theta_0)\sigma$ в случаях $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$ и пересекающая их горизонтальная прямая $\mu H$. Рассмотрим отдельные случаи решения этого уравнения.

а) Случай $H = 0$ уже был рассмотрен в § 6. Устойчивые решения имеют вид

$$\sigma = \begin{cases} \pm\sqrt{\dfrac{a}{2b}(\theta_0 - \theta)} & \text{в случае} \quad \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае} \quad \theta > \theta_0, \end{cases}$$

критический показатель $\beta = 1/2$.

б) $\theta - \theta_0$ мало, но конечно, поле $H \to 0$. В области $\theta > \theta_0$, пренебрегая членом порядка $\sigma^3$, получаем

$$2a(\theta - \theta_0)\sigma = \mu H.$$

Отсюда следует известный закон Кюри—Вейсса

$$\sigma = \frac{\mu H}{2a(\theta - \theta_0)}, \quad M = \frac{\mu^2}{2a(\theta - \theta_0)}H = \lambda\chi H,$$

критический показатель $\gamma = 1$.

Чтобы решить уравнение для $\sigma$ в области $\theta < \theta_0$, представим его в виде $\sigma(\theta, H) = \sigma_0(\theta) + \delta\sigma(\theta, H)$, где $\sigma_0(\theta)$ — решение этого уравнения в случае $H = 0$, а $\delta\sigma \ll \sigma_0$. Тогда, учитывая, что в случае $H > 0$ график функции $\sigma = \sigma(\theta, H)$ располагается выше $\sigma = \sigma_0(\theta)$ (как в области $\theta > \theta_0$, так и при $\theta < \theta_0$), получим после приведения подобных членов

$$\sigma = \sqrt{\frac{a}{2b}(\theta_0 - \theta)} + \frac{\mu H}{4a(\theta_0 - \theta)} - \frac{3b}{16a^3}\sqrt{\frac{a}{2b}}\,\frac{(\mu H)^2}{(\theta_0 - \theta)^{3/2}} + \ldots \cong$$

$$\cong \sigma_0(\theta) + \frac{\mu H}{4a(\theta_0 - \theta)}.$$

Таким образом, критический индекс $\gamma'$ характеризует магнитную восприимчивость системы при подходе к точке Кюри $\theta_0$ снизу, совпадает с критическим индексом $\gamma$ в случае $\theta > \theta_0$: $\gamma' = \gamma = 1$.

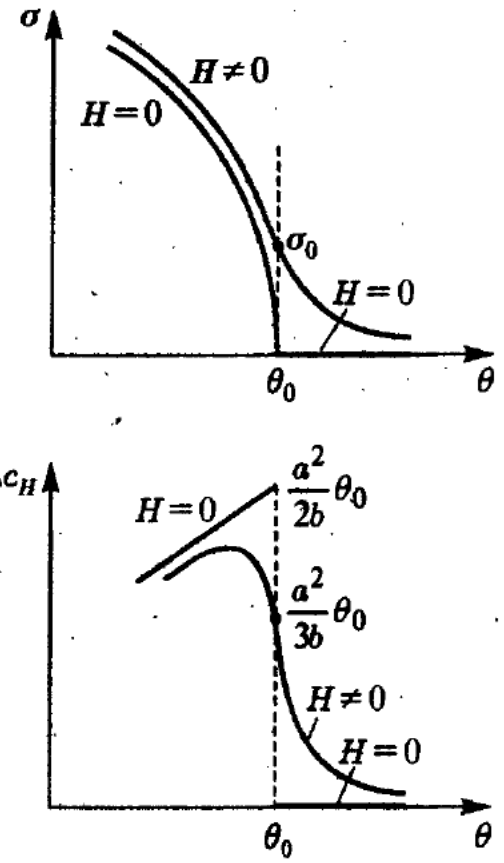



**Рис. 128.** Графики температурного поведения параметра $\sigma$ и теплоемкости $c_H$ в случаях $H = 0$ и $H \neq 0$

в) Поле $H$ мало, но конечно, $\theta - \theta_0 \to 0$. В самой точке $\theta = \theta_0$ получаем

$$\sigma_0 = \left(\frac{\mu H}{4b}\right)^{1/3},$$

т. е. намагничение не пропорционально первой степени $H$, критический показатель $\delta = 3$. Определяя производные величины $\sigma$ в точке $\theta = \theta_0$, имеем

$$\sigma_0' = -\frac{a}{6b}\frac{1}{\sigma_0} = -\frac{a}{6b}\left(\frac{4b}{\mu H}\right)^{1/3}, \qquad \sigma_0'' = 0, \qquad \sigma_0''' = -\frac{2\sigma_0'^3}{\sigma_0^2} = \frac{a^3}{108b^3}\left(\frac{4b}{\mu H}\right)^{5/3} \quad \text{и т. д.}$$

Отсюда получаем в исследуемой области

$$\sigma = \left(\frac{\mu H}{4b}\right)^{1/3} - \frac{a}{6b}\left(\frac{4b}{\mu H}\right)^{1/3}(\theta - \theta_0) + \frac{a^3}{108b^3}\left(\frac{4b}{\mu H}\right)^{5/3}\frac{(\theta - \theta_0)^3}{6} + \dots .$$

График полученного решения уравнения для $\sigma$ в области $\theta \sim \theta_0$ представлен на рис. 128.

Располагая полученным решением для параметра $\sigma = \sigma(\theta, H)$ вблизи точки Кюри, мы, используя формулу $\Delta C = -\theta a\, \partial\sigma/\partial\theta$, получаем возможность описать поведение теплоемкости при различных значениях температуры и магнитного поля (см. рис. 128):

$$\Delta C = \begin{cases} \dfrac{a^2}{2b}\theta_0 & \text{в случае } H = 0 \text{ и } \theta = \theta_0 \text{ слева,} \\ 0 & \text{в случае } H = 0 \text{ и } \theta = \theta_0 \text{ справа и при } \theta > \theta_0, \\ \dfrac{a^2}{2b}\theta - \dfrac{\theta}{8}\sqrt{\dfrac{a}{2b}}\dfrac{\mu H}{(\theta_0 - \theta)^{3/2}} - \dfrac{\theta_0}{256a}\dfrac{(\mu H)^2}{(\theta_0 - \theta)^3} + \dots & \text{в области } \theta < \theta_0 \text{ в случае } \mu H/(\theta_0 - \theta) \ll 1, \\ \dfrac{a^2}{3b}\theta - \theta\dfrac{a^3}{18b^2}\left(\dfrac{4b}{\mu H}\right)^{2/3}(\theta_0 - \theta) - \theta\dfrac{a^4}{108b^3}\left(\dfrac{4b}{\mu H}\right)^{4/3}(\theta_0 - \theta)^2 + \dots & \text{в окрестности точки } \theta = \theta_0 \text{ в случае } |(\theta_0 - \theta|/\mu H \ll 1, \\ \dfrac{a^2}{3b} & \text{в критической точке } \theta = \theta_0, \\ \theta\dfrac{\mu^2 H^2}{2a}\dfrac{1}{(\theta - \theta_0)^3} & \text{в области } \theta > \theta_0 \text{ в случае } \mu H/(\theta - \theta_0) \ll 1, \end{cases}$$

(вместо формального параметра разложения в области слабых полей $(b/a^3)^{1/2}\cdot\mu H/|\theta_0 - \theta|^{3/2} \ll 1$ мы воспользовались выше физически более понятным параметром $\mu H/|\theta_0 - \theta| \ll 1$).

Заметим, что в случае $H \neq 0$ никакого фазового перехода, скачков и т. д. нет — все особенности размыты. В случае $H = 0$ теплоемкость системы претерпевает в точке $\theta = \theta_0$ конечный скачок. Критический показатель для теплоемкости поэтому $\alpha' = 0$. ▷

**Задача 63.** Полуфеноменологическая теория молекулярного поля Вейсса (P. Weiss, 1907) основана на рассмотрении выражения для удельной свободной энергии

$$f(\theta, H, \sigma) = -\theta \ln 2 \operatorname{ch}\frac{\beta H + \theta_0\sigma}{\theta} + \frac{\theta_0}{2}\sigma^2,$$

в которой параметр $\sigma$ определяется из условия ее минимума $\partial f/\partial\sigma = 0$ (эти исходные для нас положения могут быть обоснованы в рамках микроскопической теории, см. том 2, гл. 3). Исследовать термодинамические характеристики системы и их поведение в области критической температуры $\theta = \theta_0$.

*Решение.* Приравнивая нулю производную $\partial f/\partial\sigma = 0$, получаем основное трансцендентное уравнение теории молекулярного поля, предложенной в свое время Вейссом из общих феноменологических соображений,

$$\sigma = \operatorname{th}\frac{\beta H + \theta_0\sigma}{\theta},$$

которое определяет термодинамическое поведение величины $\sigma = \sigma(\theta, H)$. Если учесть, что удельное намагничение

$$\frac{1}{N}M = -\frac{\partial f(\theta, H; \sigma)}{\partial H} = \beta \operatorname{th}\frac{\beta H + \theta_0\sigma}{\theta} = \beta\sigma$$

с точностью до коэффициента $\beta$, имеющего порядок магнетона Бора, совпадает с величиной $\sigma$, то основное уравнение теории молекулярного поля представится уравнением состояния рассматриваемой системы $M = M(\theta, H)$. Разрешив это уравнение относительно $\sigma = \sigma(\theta, H)$, мы сможем определить, воспользовавшись формулой Гиббса—Гельмгольца, удельную величину внутренней энергии магнетика

$$\varepsilon = f - \theta\frac{\partial f}{\partial\theta} = -\frac{\theta_0}{2}\sigma^2 - \beta H\sigma,$$

его удельную энтропию

$$s = -\frac{\partial f}{\partial\theta} = \ln 2\operatorname{ch}\frac{\beta H + \theta_0\sigma}{\theta} - \frac{\beta H + \theta_0\sigma}{\theta}\cdot\sigma$$

и теплоемкость (калорическое уравнение состояния)

$$C_H = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} = \theta\frac{\partial s}{\partial\theta} = -(\beta H + \theta_0\sigma)\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}.$$

Исследуя сначала случай $H = 0$, легко обнаружить, что трансцендентное управление

$$\sigma = \operatorname{th}\frac{\theta_0}{\theta}\sigma.$$

помимо тривиального $\sigma = 0$ имеет в случае $\theta < \theta_0$ отличное от нуля решение, соответствующее спонтанной намагниченности системы $M_0(\theta) = \beta\sigma_0(\theta)$. Для исследования этого вопроса целесообразно воспользоваться графическим представлением этого уравнения. На рис. 129 его правая часть изображена для случаев $\theta \ll \theta$, $\theta \lesssim \theta_0$ и $\theta > \theta_0$, а левая представлена прямой линией, имеющей наклон 45°. Как видно из этого рисунка, тривиальное решение $\sigma = 0$ существует всегда, но при $\theta > \theta_0$ оно представляется единственным. В случае же $\theta < \theta_0$ появляются два эквивалентных (с точки зрения термодинамических величин) симметрично расположенных нетривиальных решения $\sigma = \pm|\sigma_0(\theta)|$, которые соответствуют меньшему по сравнению со случаем $\sigma = 0$ значению свободной энергии $f$ (и внутренней энергии $\varepsilon$ тоже) и поэтому определяют термодинамически устойчивое состояние магнетика в области $\theta < \theta_0$.

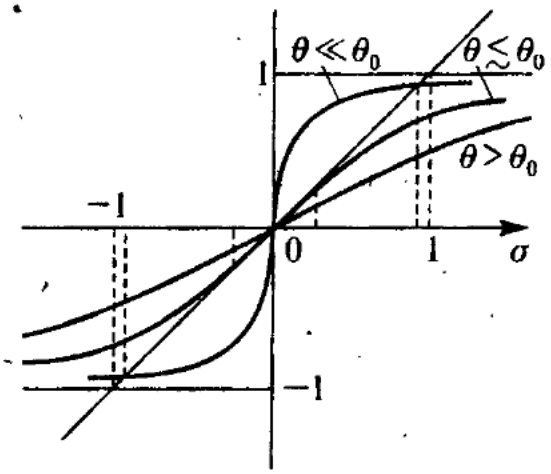



**Рис. 129.** К графическому исследованию уравнения для $\sigma$

В области низких температур, $\theta \ll \theta_0$, величина $\sigma \sim 1$, и мы обнаруживаем характерное экспоненциальное ее поведение при $\theta \to 0$,

$$\sigma_0(\theta) = \operatorname{th}\frac{\theta_0\sigma_0(\theta)}{\theta} = 1 - 2e^{-2(\theta_0/\theta)\sigma_0(\theta)} + \ldots = 1 - 2e^{-2(\theta/\theta_0)} + \ldots .$$

В области, примыкающей к точке $\theta_0$ снизу, $\theta \lesssim \theta_0$, в качестве малого параметра можно использовать саму величину $\sigma_0(\theta) \ll 1$:

$$\sigma_0(\theta) = \operatorname{th}\frac{\theta_0\sigma_0(\theta)}{\theta} = \frac{\theta_0\sigma_0(\theta)}{\theta} - \frac{1}{3}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^3\sigma_0^3(\theta) + \ldots .$$

что сразу приводит к результату

$$\sigma_0(\theta) \cong \frac{\theta}{\theta_0}\sqrt{3\left(1-\frac{\theta}{\theta_0}\right)} \cong \sqrt{3\frac{\theta_0-\theta}{\theta_0}},$$

являющемуся основным в обобщенной феноменологической теории фазовых переходов Ландау (см. § 6, п. и)). Критический индекс, характеризующий спонтанную намагниченность $M_0(\theta) = \beta\sigma_0(\theta) \sim |\tau|^\beta$, таким образом оказывается равным $\beta = 1/2$.

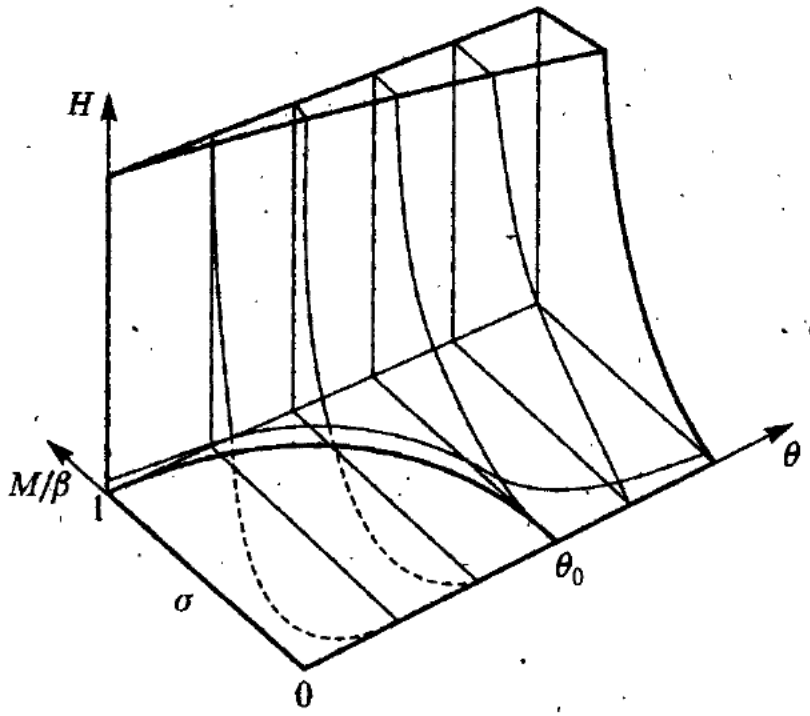



**Рис. 130.** Основной фрагмент поверхности $H = H(\theta, M)$ термодинамических состояний ферромагнетика Вейсса для состояний $M > 0$. Пунктиром изображены нереализуемые участки изотерм $\theta < \theta_0$, спускающиеся в область $H < 0$, формально следующие из уравнения молекулярного слоя

Общий вид решения для $\sigma_0(\theta)$, которое при $H = 0$ мы в случае $\theta < \theta_0$ сопоставляем со спонтанной намагниченностью ферромагнетика $M_0(\theta) = \beta\sigma_0(\theta)$, представлен на диаграмме термодинамических состояний магнетика (рис. 130), лежащим в плоскости $H = 0$. Заметим, что при $\theta < \theta_0$ и $H = 0$ магнитное состояние системы определяется именно этим решением, т. е. точками на кривой $\sigma = \sigma_0(\theta)$, состояний же с «неполным» спонтанным намагничением $\sigma < \sigma_0(\theta)$ в однородном ферромагнетике просто нет, хотя уравнение состояние, с помощью которого было получено решение для $\sigma_0(\theta)$, в нереализуемой области $\sigma < \sigma_0(\theta)$, как это легко усмотреть, записав его в виде

$$\frac{\beta H}{\theta} = \operatorname{arc\,th}\sigma - \frac{\theta_0}{\theta}\sigma,$$

прочерчивает изображенную пунктиром на рис. 130 изотерму, образующую уже в области $H < 0$ полуволну ван-дер-ваальсова типа (вторая полуволна расположена в области $M < 0$ и $H > 0$, см. рис. 64-Б).

Продолжая исследование случая $H = 0$, получаем для теплоемкости системы, которая, как это изображено на рис. 131, при $\theta < \theta_0$ определена для состояний, лежащих на кривой спонтанной намагниченности (т. е. в плоскости $H = 0$ на рис. 130),

$$C_{H=0} = C_H(\sigma_0(\theta)) = \left.\frac{\partial\epsilon}{\partial\theta}\right|_{H=0} = -\theta_0\sigma_0(\theta)\frac{\partial\sigma_0(\theta)}{\partial\theta},$$

характерный для фазовых переходов 2-го рода конечный скачок при $\theta = \theta_0$:

$$C_H \cong \begin{cases} \left(2\dfrac{\theta_0}{\theta}\right)^2 e^{-2\theta_0/\theta} & \text{в случае } \theta \ll \theta_0, \\ \dfrac{3}{2}\left(1+\dfrac{8(\theta-\theta_0)}{5\theta_0}\right) & \text{в случае } \theta \lesssim \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

(при получении результата для случая $\theta \lesssim \theta_0$ был использован следующий член разложения для $\sigma_0(\theta)$, не выписанный ранее; он равен $-(3\sqrt{3}/5)((\theta_0-\theta)/\theta_0)^{3/2}$). В точке $\theta = \theta_0$ слева $C_H = 3/2$ и $\partial C_H/\partial\theta = (12/5)\theta_0$.

Энтропия системы в точке $\theta = \theta_0$ непрерывна, но имеет соответствующий излом:

$$s \cong \begin{cases} \dfrac{\theta_0}{\theta} e^{-2\theta_0/\theta} & \text{при} \quad \theta \ll \theta_0, \\ \ln 2 - \dfrac{3}{2}\dfrac{\theta - \theta_0}{\theta_0} & \text{при} \quad \theta \lesssim \theta_0, \\ \ln 2 & \text{при} \quad \theta > \theta_0. \end{cases}$$

Конечный скачок теплоемкости в точке $\theta = \theta_0$ означает, что для модели Вейсса критический индекс $\alpha' = \alpha = 0$.

Так как рассматриваемая в данной задаче модель Вейсса учитывает тепловое движение только магнитных моментов (т. е. без учета колебаний узлов кристаллической решетки), то теплоемкость $C_M = C_\sigma$ всюду равна нулю.

В случае $H \neq 0$ в области, близкой к $\theta = \theta_0$, кривые для намагничения $M(\theta, H) = \beta\sigma(\theta, H)$ и теплоемкости теряют свои изломы, и решения приобретают вид, полученный в задаче 62 (см. также рис. 128), в которых надо положить $\mu = \beta$, $a = 1/2$ и $b = \theta_0/12$.

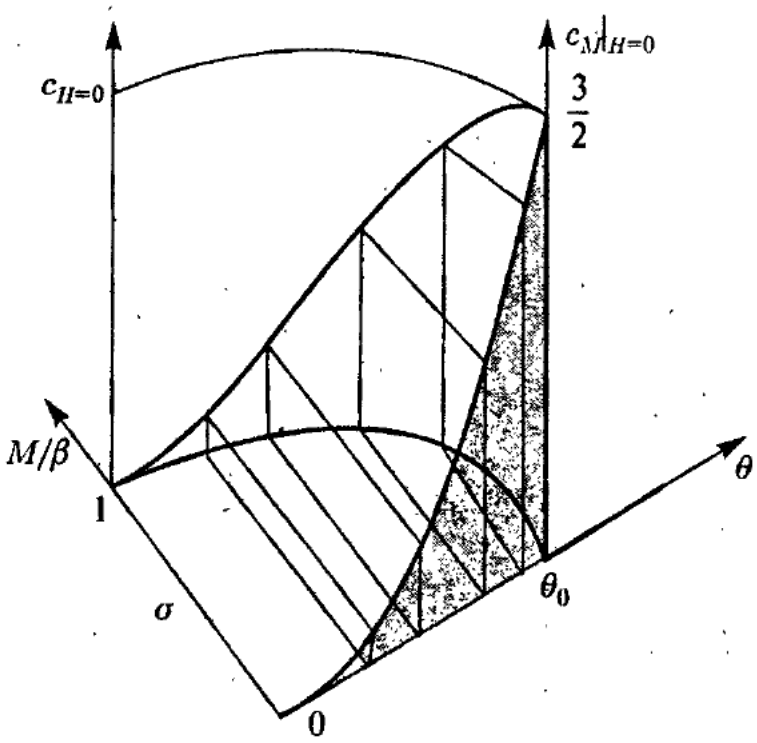



**Рис. 131.** Температурная зависимость теплоемкости $C_{H=0} = C(\sigma(\theta, 0)) = C(\theta)$ модельного ферромагнетика вдоль кривой ферромагнитных его состояний и ее проекция $C(\theta) = C_M|_{H=0}$ на плоскость $M = \beta\sigma = 0$

Чтобы определить критический индекс $\delta$, положим $\theta = \theta_0$. Тогда в пределе $H \to 0$ из основного уравнения состояния следует

$$\sigma = \operatorname{th}\left(\frac{\beta H}{\theta_0} + \sigma\right) = \frac{\beta H}{\theta_0} + \sigma - \frac{1}{3}\left(\frac{\beta H}{\theta} + \sigma\right)^3 + \ldots,$$

и мы получаем, что вдоль критической изотермы

$$\sigma^2|_{\theta=\theta_0} \cong 3\frac{\beta H}{\theta_0},$$

т. е. критический индекс $\delta = 3$.

Наконец, в парамагнитной области при $\theta > \theta_0$ и $H \to 0$ получаем из того же уравнения

$$\sigma = \frac{\beta H + \theta_0\sigma}{\theta} + \ldots, \quad \text{т. е.} \quad \sigma = \frac{M}{\beta} = \frac{\beta}{\theta - \theta_0} H,$$

и мы убеждаемся, что критический индекс намагничения $\gamma = 1$, что соответствует закону Кюри—Вейсса для $\chi$. Повторяя практически буквально исследование критического поведения намагничения в области $\theta < \theta_0$, проведенное в задаче 62, мы и здесь получаем, что $(\partial M/\partial H)_\theta = \chi \sim |\tau|^{\gamma'}$, причем $\gamma' = \gamma = 1$. ▷

**Задача 64.** Считая, что в ферромагнетике вблизи точки $\theta = \theta_0$ исчезновения спонтанной намагниченности теплоемкость $C_H \sim \tau^{-\alpha'}$, намагничение $M \sim \tau^\beta$ и восприимчивость $(\partial M/\partial H)_\theta = \chi \sim \tau^{-\gamma'}$, где $\tau = (\theta_0 - \theta)/\theta_0 < 0$ и $|\tau| \ll 1$, $\alpha' > 0$, $\beta > 0$, $\gamma' > 0$, установить неравенство, связывающее эти критические показатели.

*Решение.* Согласно условию устойчивости магнетика по отношению к тепловому на него воздействию (см. § 6, п. а))

$$C_B = C_H - \frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\frac{1}{4\pi} + \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H} > 0$$

получаем, учитывая, что для парамагнетика $\chi > 0$, и используя указанную в условии температурную зависимость фигурирующих в этой формуле величин,

$$C_H \sim A\tau^{-\alpha'} > B|\tau|^{2\beta-2+\gamma'},$$

где $A$ и $B$ — положительные и не зависящие от $\tau$ величины. Логарифмируя это неравенство, получим при $\tau \to 0$

$$\ln\frac{A}{B} - (\alpha' + 2\beta - 2 + \gamma')\ln|\tau| > \ln 1 = 0,$$

откуда, учитывая, что $\ln|\tau| \to -\infty$, получаем требуемое неравенство

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geqslant 2,$$

которое иазывается неравенством Рашбрука (см. § 6, п. к)).

Заметим, что полученное выше соотношение имеет исключительно термодинамическую природу, в процессе его вывода мы не использовали каких-либо конкретных моделей ферромагнетика, касающихся деталей его уравнения состояния $H = H(\theta, M)$.

Заметим также, что в случае нормального ферромагнетика (см. § 6, п. а)), для которого $C_H > C_B > C_M > 0$, критическое поведение теплоемкости $C_H$ мажорирует поведение теплоемкостей $C_B$ и $C_M$: их асимптотическое при $\tau \to 0$ поведение характеризуется либо тем же критическим индексом $\alpha'$ (тогда разница между теплоемкостями скажется лишь в коэффициентах при $|\tau|^{-\alpha'}$, как это мы видели в § 6, п. к) для обобщенной модели Ландау), либо их асимптотика более слабая, не конкурирующая с основной асимптотикой $C_H$ (т. е. при $\tau \to 0$ $C_B/C_H \to C_M/C_H \to 0$), и поэтому и в этом случае поведение разностей теплоемкостей $C_H - C_B$ и $C_H - C_M$ также характеризуются критическим показателем $\alpha'$.

Пример, предложенный Д. В. Перегудовым, модельного парамагнетика аномального тила (восприимчивости $\chi_\theta$ и $\chi_s$ имеют разные знаки и $C_M < 0$) без претензий на его физическую реализацию рассмотрен в следующей задаче. ▷

**Задача 65.** Рассмотреть термодинамические особенности вблизи критической точки модифицированной модели Ландау (см. § 6. п. и) и к)), в которой к линейной по $\tau$ аппроксимации коэффициента $A(\theta) = a\tau A_0$ добавлена квадратичная поправка, $A(\theta) = a(\tau + k\tau^2)\theta_0$, и определить значение коэффициента $k$, обеспечивающего устойчивость этой формальиой модели.

*Решение.* В качестве исходного момента имеем в обозначениях § 6 в области $\tau \sim 0$

$$\mathscr{F}(\theta, H; M) = \tilde{a}(\tau + k\tau^2)\frac{M^2}{2} + \tilde{b}\frac{M^4}{4} - MH.$$

Сохраняя согласно § 6 условие $\partial\mathscr{F}/\partial M = 0$, принимаемое в теории Ландау, имеем для уравнения состояния $H = H(\theta, M)$ и энтропии

$$H = M\tilde{a}(\tau + k\tau^2 + \tilde{b}M^2) \quad \text{и} \quad S = -\tilde{a}(1 + 2k\tau)\frac{M^2}{2\theta_0}.$$

Легко показать, что поведение спонтанной намагниченности этой системы характеризуется критическим показателем $\beta = 1/2$, изотермическая восприимчивость $(\partial M/\partial H)_\theta$ — показателем $\gamma = \gamma' = 1$ (с разными коэффициентами в случаях $\tau > 0$ и $\tau < 0$), критическая изотерма $\tau = 0$ — показатель $\delta = 3$ — как в случае исходной модели Ландау.

Теплоемкость $C_M$ парамагнетика Перегудова определяется величиной

$$C_M = \theta\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_M = -\frac{\theta}{\theta_0^2}\tilde{a}kM^2,$$

знак которой зависит от значения коэффициента $k$. Заметим, что в случае $H = 0$ и $\tau > 0$ (парамагнитная область) теплоемкость $C_M = 0$, а при $\tau < 0$ ее величина определяется линейной зависимостью от $|\tau|$ квадрата спонтанной намагниченности, $C_M \cong -(\tilde{a}k/\theta_0 b)|\tau|$.

Теплоемкость $C_H$ в этих же условиях имеет в точке $\theta = \theta_0$ конечный скачок (т. е. $\alpha' = 0$),

$$C_H|_{H=0} = \left[\theta\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial \theta} + \theta\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial M}\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H\right]_{H=0} =$$

$$= \begin{cases} C_M|_{H=0} + \dfrac{\tilde{a}(1+2k\tau)^2\theta}{2\theta_0^2\tilde{b}} \cong \dfrac{\tilde{a}}{2\theta_0\tilde{b}} & \text{при} \quad \tau < 0, \\ 0 & \text{при} \quad \tau > 0. \end{cases}$$

Условие термодинамической устойчивости по отношению к теплоемкости $C_M$ (см. § 6, п. а))

$$C_M + \frac{\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta^2}{\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta + 4\pi} = -\frac{\theta}{\theta_0^2}\tilde{a}kM^2 + \frac{\theta}{\theta_0^2}M^2\frac{\tilde{a}^2(1+2k\tau)^2}{\tilde{a}(1+2k\tau) + 2\tilde{b}M^2 + 4\pi} > 0$$

в области критической точки ($\tau \to 0$, $M^2 \to 0$) удовлетворяется при значении коэффициента $k < \tilde{a}/4\pi$, так что с формальной точки зрения аномальный ферромагнетик с $C_M < 0$ и разными знаками восприимчивостей $\chi_\theta$ и $\chi_s$ может быть устойчивым. Заметим только, что подобная модель не удовлетворяет условию однородности по отношению к переменным $\tau$ и $M^2$. Наконец, надо иметь в виду, что молчаливо опустив в исходном выражении для $\mathscr{F}(\theta, H; M)$ слагаемое $\mathscr{F}_0(\theta)$, мы определяли лишь магнитные поправки к энтропии и теплоемкости в области исчезновения спонтанной намагниченности при $|\tau| = -\tau \to 0$ (при $\tau > 0$, как мы уже отмечали, $C_H = C_M = 0$) к базовым их значениям $S_0(\theta)$ и $C_0(\theta)$ для кристаллической решетки,

$$\left(C_M|_{\tau\to 0}\right)_{\text{общ}} = C_0(\theta) - \frac{\tilde{a}\,k}{\theta_0\tilde{b}}|\tau|,$$

так что слухи о существовании магнитных систем с физически измеряемой в области $|\tau| \to 0$ отрицательной теплоемкостью $C_M$ могут оказаться, как говорится, сильно преувеличенными. ▷

**Задача 66.** Исследовать поведение калорических уравнений состояния магнетика (теплоемкостей $C_H$ и $C_M$) вблизи границы возникновения спонтанной намагниченности.

*Решение.* Проблема сопоставления теплоемкостей $C_H$ и $C_M$ обсуждалась в § 6 п. к) и задачах 64 и 65. Более того, аналогичная проблема подробно рассматривалась в задаче 52 по отношению к газу Ван-дер-Ваальса, т. е. к системе, в смысле критического поведения подобной модели ферромагнетика Вейсса, где было выяснено, что при входе в двухфазную область (при $\theta < \theta_0$) теплоемкость $c_V$, задаваемая как калорическое уравнение состояния совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса при переходе на горизонтальный участок двухфазной изотермы испытывает положительный скачок (см. рис. 64-В) за счет появления второй фазы и включения в энергетический баланс скрытой теплоты фазового перехода.

Чтобы сделать наше рассмотрение не связанным с выбором конкретной модели ферромагнетика, будем исходить, как в § 6, п. к), из условия минимума по отношению к величине $M$ (или $\sigma = M/\beta$) выражения для свободной энергии

$$\mathscr{F}(\theta, H; M) = \mathscr{F}_0(\theta) + F(\theta, M) - MH,$$

где $F(\theta, M)$ — модельная форма Ландау, $F = AM^2 + BM^4$, ее обобщение на произвольные значения показателей $\beta$ и $\gamma$, модель магнетика Вейсса или еще какая-либо более совершенная модель. Отметим сразу очевидное свойство симметрии потенциалов $\mathscr{F}$ и $F$ для магнетиков (кстати, не имеющее места для модели Ван-дер-Ваальса),

$$\mathscr{F}(\theta, -H; -M) = \mathscr{F}(\theta, H, M) \quad \text{и} \quad F(\theta, -M) = F(\theta, M).$$

Приравнивая нулю производную $\partial\mathscr{F}/\partial M = 0$, получаем уравнение состояния магнетика

$$H = \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial M} = H(\theta, M),$$

определяющее поверхность его термодинамических состояний типа изображенной на рис. 64-А. Решение этого уравнения в случае $H = 0$ определяет в области $\theta < \theta_0$ температурную зависимость спонтанной намагниченности $M = M_0(\theta)$, график которой на плоскости $H = 0$ очерчивает область, которая уравнением $H = H(\theta, M)$ не описывается, а интерпретируется

согласно § 6, п. к) условно как «двухфазная» (или двухдоменная), внутри которой суммарное намагничение $M(\theta) = M_0(\theta)(1 - 2\xi)$ меняется пределах от $+M_0(\theta)$ до $-M_0(\theta)$.

Заметим, что в этой области перемещение вдоль изотермы, сопровождающееся изменением параметра «смеси» $\xi$ в пределах $0 < \xi < 1$ и переходом «фазы» $M\uparrow$ в фазу $M\downarrow$, не сопровождается тепловым эффектом, а это означает, что энтропия вдоль всей этой внутренней изотермы остается постоянной и в силу ее непрерывности при фазовых переходах 2-го рода и $\lambda$-типа равной ее значению на границе возникновения спонтанной намагниченности, $S(\theta, M) = S(\theta, M_0(\theta))$. (Заметим, кстати, что для газа Ван-дер-Ваальса, см. задачу 52, в двухфазной области энтропия линейно зависит от суммарного удельного объема $v$, являющегося «аналогом» величины $M$, именно в силу неравенства нулю скрытой теплоты фазового перехода газ—жидкость.)

Таким образом, для энтропии в области, описываемой уравнением состояния $H = H(\theta, M)$, имеем

$$S(\theta, H) = S(\theta, M) = -\frac{\partial \mathcal{F}(\theta, H; M)}{\partial \theta} = S_0(\theta) - \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial \theta}$$

при $\theta > \theta_0$ и при $\theta < \theta_0$, если $M > M_0(\theta)$ («однофазная» область), и в «двухфазной» области (т. е. на плоскости $H = 0$, ограниченной кривой $M = M_0(\theta)$)

$$S(\theta, H)|_{H=0} = S(\theta, M_0(\theta)) = S_0(\theta) - \left.\frac{\partial F(\theta, M)}{\partial \theta}\right|_{M=M_0(\theta)}$$

при $\theta < \theta_0$ и $M < M_0(\theta)$.

Обозначая верхним индексом (1) или (2) величины, относящиеся к «однофазной» или «двухфазной» областям, имеем для теплоемкости $C_M$ выражения через определяющую модель системы функцию $F(\theta, M)$

$$C_M^{(1)}(\theta, M) = \theta\frac{\partial S^{(1)}(\theta, M)}{\partial \theta} = C_0(\theta) - \theta\frac{\partial^2 F(\theta, M)}{\partial \theta^2},$$

$$C_M^{(2)}(\theta, M) = \theta\frac{\partial S^{(2)}(\theta, M_0(\theta))}{\partial \theta} = C_0(\theta) - \theta\left(\frac{\partial^2 F(\theta, M)}{\partial \theta^2}\right)_{M=M_0(\theta)} - \theta\frac{\partial^2 F(\theta, M_0)}{\partial \theta \partial M_0}\frac{\partial M_0(\theta)}{\partial \theta}.$$

Учитывая, что $\partial F/\partial M = H$ и что согласно задаче 1

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = -\frac{\partial H}{\partial M}\cdot\frac{\partial M}{\partial \theta},$$

получаем таким образом для скачка теплоемкости $C_M$ на границе возникновения спонтанной намагниченности $H = 0$, $M = M_0(\theta)$,

$$\Delta C_M = C_M^{(2)} - C_M^{(1)} = \theta\left(\frac{\partial H(\theta, M)}{\partial M}\right)_{M=M_0(\theta)}\left(\frac{\partial M_0(\theta)}{\partial \theta}\right)^2.$$

Эта формула очень похожа на многократно использованную нами формулу для $C_H - C_M$, справедливую в силу выполнимости уравнения состояния $H = H(\theta, M)$ всюду в области (1),

$$C_H^{(1)} - C_M^{(1)} = \theta\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2.$$

Если учесть, что в области (2), как уже отмечалось в § 6, п. к), в силу того, что в ней $H = 0$ и $S^{(2)}(\theta, H) = S^{(2)}(\theta, M) = S^{(2)}(\theta)$, теплоемкости $C_H$ и $C_M$ совпадают друг с другом,

$$C_H^{(2)}(\theta) = C_M^{(2)}(\theta),$$

то для скачка теплоемкости $C_H$ на границе возникновения спонтанной намагниченности при $H = 0$ и $M = M_0(\theta)$ получаем

$$\Delta C_H = C_H^{(2)} - C_H^{(1)} = C_M^{(2)} - C_M^{(1)} - \left[\theta\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2\right]_{\substack{H=0 \\ M=M_0(\theta)}} = 0,$$

т. е. теплоемкость $C_H$ в рассматриваемых магнетиках непрерывна, переходя в области (2) в теплоемкость $C_M$; в то время как теплоемкость $C_M$ испытывает на границе этой области

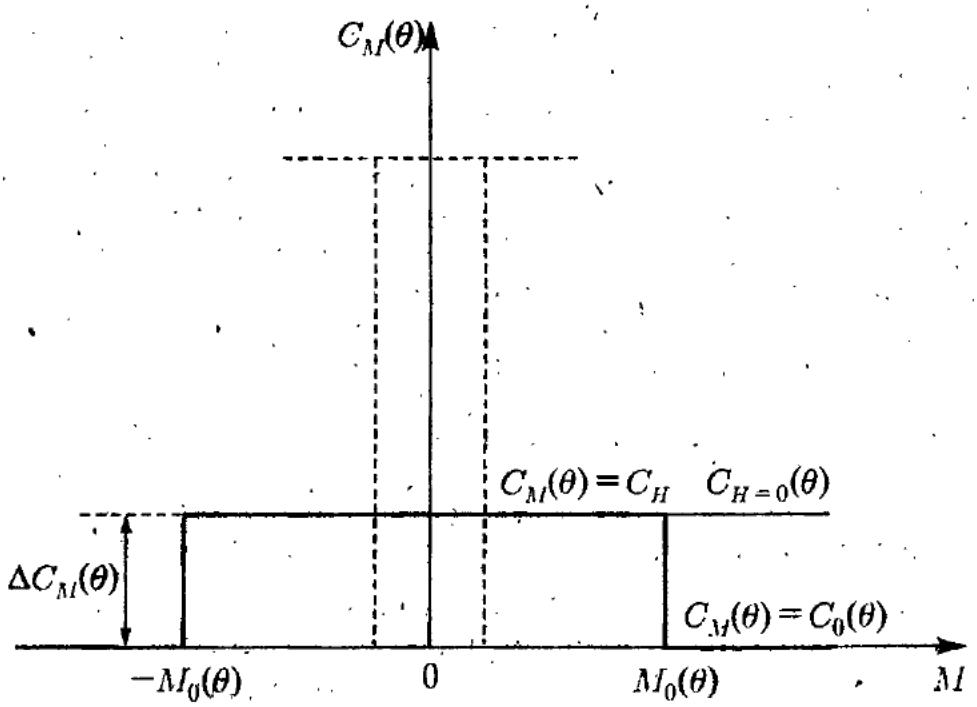



**Рис. 132.** Вид изотерм теплоемкостей $C_M(\theta)$ и $C_H(\theta)$ в «двухфазной» области $-M_0(\theta) < M < M_0(\theta)$ и за ее границей. Пунктиром обозначены изотермы для случая $\theta' > \theta$

конечный скачок (см. рис. 132). Так как эта теплоемкость в области (2) вдоль изотермы постоянна, то ее «значение» на критической «изохоре» $M = 0$ совпадает с измеряемой на границе возникновения спонтанной намагниченности всюду непрерывной (исключая разве что окрестность критической точки) теплоемкостью $C_H(\theta, M)\big|_{M=M_0(\theta)}$. ▷

**Задача 67.** Показать, что если в соответствии с гипотезой подобия Видома (см. § 6, п. к)) уравнение состояния магнетика имеет вид

$$H = M\Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right),$$

где $\Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right)$ — произвольная однородная функция своих аргументов степени $\gamma$,

$$\Phi\left(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}\right) = \lambda^{\gamma}\Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right),$$

то число $\beta$ является критическим показателем спонтанной намагниченности $M \sim |\tau|^{\beta}$ при $H = 0$ и $\tau < 0$, $\gamma$ — изотермической восприимчивости $\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$ $(\gamma' = \gamma)$, что показатель критической изотермы $H \sim M^{\delta}$ при $\tau = 0$ равен $\delta = 1 + \gamma/\beta$ и что показатель теплоемкости $C \sim |\tau|^{-\alpha}$ равен $\alpha' = 2 - 2\beta + \gamma$.

*Решение.* Чтобы исследовать температурное поведение спонтанной намагниченности в области $\tau < 0$, положим $H = 0$. Тогда согласно уравнению состояния

$$0 = \Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right) = \lambda^{-\gamma}\Phi\left(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}\right).$$

Разрешая эти уравнения относительно второго аргумента, имеем

$$M^{1/\beta} = \varphi(\tau) \quad \text{и} \quad \lambda M^{1/\beta} = \varphi(\lambda\tau),$$

откуда следует, что функция $\varphi(\tau)$ подчинена уравнению

$$\lambda\varphi(\tau) = \varphi(\lambda\tau),$$

т. е. является однородной функцией $\tau$ первого порядка, каковой является только линейная конструкция $\varphi = c\tau$. Таким образом, получаем

$$M^{1/\beta} = c\tau, \quad \text{или} \quad M = \tilde{c}|\tau|^{\beta},$$

где в соответствии с физическим смыслом $c < 0$ и $\tilde{c} = |c|^{\beta}$, т. е. число $\beta$ действительно является критическим показателем спонтанной намагниченности.

Для обратной величины магнитной восприимчивости согласно уравнению состояния имеем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\tau = \frac{1}{\chi(\tau)} = \Phi(\tau, M^{1/\beta}) + M\frac{\partial \Phi(\tau, M^{1/\beta})}{\partial M^{1/\beta}} \cdot \frac{1}{\beta} M^{1/\beta - 1}.$$

Рассмотрим сначала случай $\theta > \theta_0$. В пределе $H = 0$ магнитный момент $M$ в парамагнитной области тоже обращается в ноль, $M = 0$, поэтому в этом случае

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \Phi(\tau, 0) = \lambda^{-\gamma}\Phi(\lambda\tau, 0).$$

Так как это соотношение выполняется при любом значении $\lambda$, то, положив в нем $\lambda = 1/\tau$, получаем

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \tau^\gamma \Phi(1, 0), \quad \text{или} \quad \chi \sim \tau^{-\gamma}.$$

В области $\theta < \theta_0$ при $H = 0$ спонтанная намагниченность $M$ отлична от нуля, и в формуле для $1/\chi(\tau)$ существенно только второе слагаемое. Действительно, записывая обратную восприимчивость в виде

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \lambda^{-\gamma}\left\{\Phi\left(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}\right) + \frac{1}{\beta} M^{1/\beta}\frac{\partial \Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta})}{\partial M^{1/\beta}}\right\}$$

и учитывая, что в случае $H = 0$, когда спонтанная намагниченность $M^{1/\beta} = c\tau$, первое слагаемое в фигурных скобках равно нулю, имеем:

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \lambda^{-\gamma}\frac{1}{\beta}\lambda c\tau \left.\frac{\partial \Phi(\lambda\tau, u)}{\partial u}\right|_{u=\lambda c\tau}.$$

Чтобы определить явную зависимость обратной восприимчивости от $\tau$, достаточно положить $\lambda = 1/|\tau| = -1/\tau$. Тогда получим

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = (-\tau)^\gamma\left\{-\frac{c}{\beta}\frac{\partial \Phi(-1, -c)}{\partial(-c)}\right\}.$$

Таким образом, для восприимчивости мы получили

$$\chi(\tau) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau\Big|_{H=0} = \begin{cases} \left\{\dfrac{|c|}{\beta}\dfrac{\partial \Phi(-1, |c|)}{\partial |c|}\right\}^{-1}(-\tau)^{-\gamma} \sim |\tau|^{-\gamma} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ \dfrac{1}{\Phi(1, 0)}\tau^{-\gamma} \sim \tau^{-\gamma} & \text{в случае } \theta > \theta_0, \end{cases}$$

т. е. число $\gamma$ действительно является критическим показателем изотермической восприимчивости, причем $\gamma' = \gamma$.

Чтобы получить показатель $\delta$, положим $\theta = \theta_0$. Тогда уравнение состояния определит зависимость $M$ от $H$ вдоль критической изотермы,

$$H = M\Phi\left(0, M^{1/\beta}\right) = M\lambda^{-\gamma}\Phi\left(0, \lambda M^{1/\beta}\right).$$

Полагая $\lambda = M^{-1/\beta}$, сразу имеем отсюда

$$H = M^{1+\gamma/\beta}\Phi(0, 1) \sim M^{1+\gamma/\beta},$$

т. е.

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}, \quad \text{или} \quad \gamma = \beta(\delta - 1).$$

Для получения критического показателя теплоемкости мы могли бы сослаться на общий (внемодельный) результат, полученный в задаче 64 на основе выявленного выше из уравнения состояния $H = M\Phi(\tau, M^{1/\beta})$ критического поведения спонтанной намагниченности $M \sim |\tau|^\beta$ и восприимчивости $\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$. Однако тот же результат можно получить автономно и несколько иным способом, воспользовавшись для этой цели еще раз соотношением

$$C_H - C_M = \theta\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2.$$

Подставляя в правую часть полученные выше результаты для области ниже критической $\tau < 0$ в пределе $H = 0$,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta \sim |\tau|^\gamma, \quad \theta\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H = \tilde{c}\beta\tau^{\beta-1},$$

получаем для критического поведения разности теплоемкостей в этой области

$$C_H - C_M \sim |\tau|^{\gamma+2(\beta-1)} = |\tau|^{-\alpha'},$$

где $\alpha' = 2 - 2\beta - \gamma$. Учитывая замечание, сделанное в конце задачи 64, для нормального ферромагнетика этот показатель, определяемый формулой Рашбрука, является критическим показателем мажорирующей $C_M$ теплоемкости $C_H \sim |\tau|^{-\gamma'}$.

Не повторяя обсуждения получаемых в рамках гипотезы подобия результатов, проведенного в конце § 6, п. к), отметим, что случай $\alpha' = 0$, не исключаемый этой теорией, не изменяет степенного характера критического поведения спонтанной намагниченности и магнитной восприимчивости, в связи с чем появление в теплоемкости $C_H$ более слабой, чем степенная, особенности при $|\tau| \to 0$ откровенно сомнительна.

В области $\tau > 0$ в отношении теплоемкостей все значительно проще: так как варьируемый по $M$ потенциал

$$\mathscr{F}(\theta, H; M) = \mathscr{F}_0(\theta) + \int_0^M H(\theta, M')\, dM' - MH =$$

$$= \mathscr{F}_0(\theta) + \int_0^M M'\Phi\left(\tau, (M')^{1/\beta}\right) dM' - M^2\Phi\left(\tau, M^{1/\beta}\right)$$

вдоль критической «изохоры» $M = 0$ (вдоль которой в случае $\tau > 0$ также $H = 0$) совпадает с $\mathscr{F}_0(\theta)$ кристаллической решетки, то вдоль этой изохоры $C_M|_{M=0} = -\theta\partial^2\mathscr{F}_0(\theta)/\partial\theta^2 = C_0(\theta)$. Так как теплоемкость $C_H$ определяется в парамагнитной области в соответствии с решением задачи 18 (с температурной зависимостью $\chi$, соответствующей выбранному значению показателя $\gamma$) и отличается от $C_M$ слагаемым, пропорциональным $H^2$, то в условиях $M = H = 0$ она совпадает с теплоемкостью решетки $C_M = C_0(\theta)$ и при $\tau \to 0$ никакой особенности также не имеет. Это означает, что критический показатель теплоемкости в области $\tau > 0$ равен нулю, $\alpha = 0$. ▷

В заключение этого параграфа отметим определенную общность результатов, касающихся поведения систем в окрестности критической точки, полученных в задачах 62 (полуфеноменологическая теория фазовых переходов), 63 (приближение молекулярного поля) и 53 (система Ван-дер-Ваальса): во всех этих случаях мы имели конечный скачок теплоемкости, а для критических показателей — значения $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$, которые явно не дотягивают до желаемых ($\alpha \approx 1/8$ и т. д., см. § 6, п. к)). Конечно, магнитные системы и двухфазные системы типа газ—жидкость с физической точки зрения — это совершено разные системы, и формально отождествить, к примеру, возникновение спонтанной намагниченности в дискретной системе, т. е. появления в ней дальнего порядка, с появлением в результате конденсации пространственно разделенного двухфазного состояния газ—жидкость можно лишь под сильным давлением установившейся в литературе традиции. Рассмотренные в упомянутых выше задачах системы часто в полушутку (или в полусерьез) именуют «классическими» (и даже сильнее — biblical — «библейскими»), причем отнюдь не с целью отметить их гармоническую завершенность, а скорее, чтобы подчеркнуть их изначальность по отношению к теории фазовых переходов и критических явлений.

# Именной указатель


Авогадро А. 17
Аристотель 9

Бернулли Д. 183
Бёкингем М. 120
Блэк Дж. 34
Бойль Р. 94
Больцман Л. 81, 104, 191
Борн М. 22
Брегг В. 123

Ван-дер-Ваальс И. 94
Вант-Гофф Дж. 216, 220
Вейсс П. 123, 165, 226
Видом Б. 138
Вилсон Р. 83
Вильямс Б. 123
Вин В. 82

Галилей Г. 12
Гамов Г.А. 83
Гей-Люссак Дж. 94
Гельмгольц Г.Л. 48, 66
Генри В. 216
Гёдель К. 10
Гиббс Дж. В. 59, 65, 106, 196, 220
Гриффитс Р. 138
Гук Р. 156

Дальтон Дж. 94
Дебай П. 171
Джоуль Дж. 48
Дизель Р. 179
Дитеричи К. 94
Дюлонг П. 171

Камерлинг-Оннес Г. 66
Каратеодори К. 55
Карно Н.С. 49, 51, 161, 193
Клапейрон Б.П. 50, 94, 107, 192, 197
Клаузиус Р.Ю. 43, 49, 51, 52, 54, 59, 62, 107, 192, 197
Крёниг А. 52
Кюри П. 165

Лаваль К.П. 186
Лавуазье А.Л. 33
Ландау Л.Д. 123
Лаплас П. 103, 115
Ломоносов М.В. 52

Майер Ю.Р. 48
Максвелл Дж. К. 111
Мариотта Е. 94
Мах Э. 184
Менделеев Д.И. 94

Неель Л. 165
Нернст В.Ф. 59
Ньютон И. 10

Оствальд В.Ф. 54, 66
Отто Н. 179

Пензиас А. 83
Планк М. 19, 47, 49, 59, 78, 84
Пти А. 171
Пуанкаре А. 7, 20, 52, 59

Рауль Ф. 216
Рашбрук Дж. 138
Ренкин В.Дж. 49, 53, 59, 179, 197

Стефан Дж. 81, 191

Томсон В. (лорд Кельвин) 49, 53, 54, 58

Чаплыгин С.А. 186

Шарль Дж. 94

Эренфест П. 119

Юнг Т. 156

# Предметный указатель


Абсолютная температура $\theta$ 57, 58
Абсолютно черные стенки 78
Авогадро число $N_0$ 17
Аддитивности термодинамический принцип 24
Аднабатическая модель атмосферы 198
Адиабатической недостижимости принцип 55
Архимеда закон 204

Барометрическое распределение 103
Бернулли уравнение 183
Больцмана постоянная 19

Ван-дер-Ваальса фазовый переход в системе 201
Вант-Гоффа формула 216
Вейсса ферромагнетик 228
Вина закон смещения 82
Внутренняя энергия, уравнения для расчета 45
— — $\mathscr{E}$ 65
Второе начало для неквазистатических процессов 62
— — термодинамики 43
— —, исторнческие формулировки 53
Высотный градиент температуры 199

Генри закон 216
Гиббса парадокс 196
— потенциал $G$ 65
— правило фаз 106
Гиббса—Гельмгольца формула 69, 89
Гипотеза подобия (скейлинг) 138, 233

Двление равновесного излучения 79
Дальтона закон 214

Интегрирующий множитель пфаффовой формы 55, 147, 151

Карно теорема 50, 189
— — о максимальном КПД 192
Квазисредние, понятие о 205
Квазистатические процессы 36
Клапейрона—Клаузиуса уравнение 107, 192, 197
Клаузиуса число 180

Критические показатели 127, 229
Кюри—Вейсса закон 135, 137, 143

Лаваля сопло 186
Ландау теория фазовых переходов 123, 224
Лапласа формула 115, 219
Локальные характеристики 40

Магнитный метод охлаждения 172, 173
Макроскопические переменные системы 18
Максвелла правило 110
Максимальной работы принцнп 39
Маха число 184
Мейсснера эффект 222

Недостижимость абсолютного нуля температуры 61
Нернста тепловая теорема 59
Нулевое начало термодинамики 20

Осмотическое давление 216

Первое начало термодинамики 41, 48
Перегретая жидкость и перенасыщенный пар 113, 117
Планковские единицы 84
Политропические процессы 162
Потенциал термодинамический $\Omega$ 69
Предельный статистический переход 26

Работа термодинамическая диэлектриков и магнетиков 157, 158
— термодинамической системы 32
Равновесия термодинамического состояние 20
— условие пространственно неоднородной системы 101
— — — однородной системы 93
— фаз условие 105
Равновесное излучение 77
Рауля закон 216
Рашбрука н Гриффитса соотношение 138, 230
Реликтовое излучение 83, 86

Свободная энергия, уравнения для термодинамического расчета 71
— — $\mathscr{F}$ 65, 71

Скорость звука в газах 155
Слабые растворы 212
Соответственных состояний закон 208
— — — в теории фазовых переходов 139
Стефана—Больцмана закон 81

Температура $\theta$ 19, 23
Теплового баланса ураанение 43
Тепловое воздействие 33
— сопло 189
Тепловой насос 181
— трансформатор 182
Теплоемкость 34
Теплосодержаиие $H$ 65
Термодинамическая система 17
Термодинамические потенциалы 64
Топливные элементы 87
Транзитивности свойство равновесного состояния 21
Третье начало термодинамики 47, 59
Тройная точка 106

Уравнение состояния 24, 33
— — Ван-дер-Ваальса 94, 165, 201, 208
— — Дитеричи 94
— — идеального газа 94
— — калорическое 34
Устойчивость термодинамическая критического состояния 95
— — пара- и диамагнетиков 97

Фазовая диаграмма $He^4$ 120
— — воды 109
— — углерода 108
Фазоаые переходы 1-го рода 106, 197
— — 2-го рода 117, 221
— — $\lambda$-типа 119

Химический потенциал $\mu$ 29, 42, 46, 68, 105
Химического равновесия условие 220

Центрифугирование 167
Цикл Карно 49
— паросиловой установки 179
— холодильной установки 181
Циклы тепловых машин 178

Экстремальные свойства термодинамических потенциалов 90
Энтальпия $H$ 65
Энтропия смешения 193
—, уравнения для термодинамического расчета 46
— $S$ 43, 59, 70

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

# Теория равновесных систем

И.А.КВАСНИКОВ

2

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Издание второе,
существенно переработанное и дополненное

---

*Было допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Физика».*

*Книга удостоена Ломоносовской премии, присужденной Ученым советом МГУ им. М.В.Ломоносова «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике».*

---

Москва • 2002

УРСС

ББК 22.317

***Рецензенты:***

**акад. Л. В. Келдыш,**
**кафедра физики МПГУ им. В. И. Ленина**

**Квасников Иридий Александрович**

**Термодинамика и статистическая физика.** Т.2: **Теория рановесных систем: Статистическая физика:** Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 432 с. В 3-х т.

ISBN 5–354–00078–5

**В основу учебного пособия, написанного в соответствии с программой по теоретической физике, положен курс лекций, читаемый автором на физическом факультете МГУ. Второй том включает в себя материал, посвященный основным положениям равновесной гиббсовской статистической механики и прикладным вопросам, теории идеальных систем, классических неидеальных газов и др.**

Пособие разделено на две части: основную, отражающую главным образом материал, включаемый в лекционный курс, и дополнительную — задачи по основному материалу и оформленные в виде задач дополнительные вопросы, не выходящие за рамки тематики, установленной программой.

Для студентов физических специальностей вузов, аспирантов, а также специалистов, интересующихся проблемами статистической механики.

Издательство «Едиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 9.
Лицензия ИД №05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 24.06.2002 г.

Формат 70 × 100/16. Тираж 2100 экз. Печ. л. 27. Зак. № 14

Отпечатано в ООО «Арт-диал». 129110 г. Москва, ул. Б. Переяславская, 46




**ISBN 5–354–00076–9** (Полное произведение)
**ISBN 5–354–00078–5** (Том 2)

© Едиториал УРСС, 2002

Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, если на то нет письменного разрешения Издательства.

# Оглавление

**Предисловие ко второму изданию** . . . . . 5

**Введение** . . . . . 7

**Глава 1. Основные положения статистической механики равновесных систем. Распределения Гиббса** . . . . . 13

§ 1. Задание системы в микроскопической теории и характер исследования систем многих тел . . . . . 13

§ 2. Задание микроскопического состояния системы $N$ тел. Некоторые общие сведения из квантовой и классической механики . . . . . 21

а) Микроскопическое состояние как чистое механическое состояние 22

б) Микроскопическое состояние как смешанное механическое состояние . . . . . 25

в) Дискретность микроскопических величин и непрерывность термодинамических параметров . . . . . 28

г) Теорема о вариации собственных значений оператора Гамильтона $H$ . . . . . 30

§ 3. Микроканоническое распределение Гиббса . . . . . 31

а) Функция распределения для адиабатически изолированной статистической системы . . . . . 31

б) Связь статистического веса Г с термодинамическими характеристиками равновесной системы . . . . . 33

в) Асимптотическая зависимость статистического веса от числа частиц и ширины энергетического слоя . . . . . 36

г) Общие итоги и обсуждение . . . . . 37

§ 4. Каноническое распределение Гиббса . . . . . 44

а) Функция распределения для систем с фиксированным числом частиц и заданной температурой . . . . . 44

б) Связь с термодинамическими величинами и главная асимптотика статистической суммы по числу частиц . . . . . 47

в) Каноническое распределение по микроскопическим состояниям и распределение по энергии . . . . . 47

г) Статистическая сумма и статистический вес. Теорема обращения . 49

д) Общие итоги и обсуждение . . . . . 51

§ 5. Большое каноническое распределение Гиббса . . . . . 53

а) Функция распределения для термодинамически равновесной системы, ограниченной воображаемыми стенками . . . . . 54

б) Ширины распределений по числу частиц и энергии, соответствующих большому каноническому распределению . . . . . 58

в) Большой канонический формализм и пересчет к переменным $\theta, x, \mathcal{N}$ . . . . . 61

г) Общие итоги . . . . . 63

§ 6. Переход к статистической механике классических систем . . . . . 64
а) Критерий применимости классического приближения . . . . . 65
б) Квазиклассический предел для числа квантовых состояний в элементе фазового пространства $dp\,dq$ . . . . . 67
в) Принцип тождественности частиц в квантовой теории и классической механике . . . . . 68
г) Канонические распределения и статистические интегралы по состояниям классической системы . . . . . 69
д) Распределение Максвелла . . . . . 71
е) Распределение Максвелла—Больцмана для идеального классического газа . . . . . 73
ж) Статистический интеграл для идеального классического газа. Общая структура $Z_{кл}$ для неидеальных систем . . . . . 74
з) Несколько слов в заключение . . . . . 75
§ 7. Обсуждение . . . . . 76

**Задачи и дополнительные вопросы . . . . . 78**

§ 1. Математическое дополнение . . . . . 78
§ 2. Использование понятия о термостате при выводе канонических распределений . . . . . 88
§ 3. Представление о статистических ансамблях . . . . . 92
§ 4. Энтропия и канонические распределения. Экстремальные свойства распределений . . . . . 101
§ 5. Теорема о максимальном слагаемом статистической суммы . . . . . 107
§ 6. Распределения по числу частиц, энергии и объему как следствия канонических распределений . . . . . 110
§ 7. Распределение Максвелла . . . . . 114
§ 8. Классический одноатомный газ . . . . . 121
§ 9. Теорема о распределении средней энергии по степеням свободы. Теорема о вириале . . . . . 129
§ 10. Закон соответственных состояний . . . . . 134

**Глава 2. Идеальные системы в статистической механике . . . . . 137**

§ 1. Идеальные газы. Общее рассмотрение . . . . . 139
а) Представление чисел заполнения . . . . . 139
б) Каноническая и большая каноническая суммы . . . . . 140
в) Числа заполнения в системах одинаковых частиц . . . . . 143
г) Статистика Бозе—Эйнштейна. Идеальный бозе-газ . . . . . 144
д) Статистика Ферми—Дирака. Идеальный ферми-газ . . . . . 145
е) Статистика Больцмана. Идеальный классический газ . . . . . 146
§ 2. Одноатомные квантовые газы . . . . . 148
а) Общие формулы . . . . . 148
б) Невырожденный идеальный одноатомный газ . . . . . 150
в) Вырожденный нерелятивистский ферми-газ . . . . . 151
г) Идеальный нерелятивистский бозе-газ . . . . . 165
д) Свойства растворов $He^3$ в $He^4$ и криогенная техника . . . . . 173
§ 3. Идеальные неодноатомные газы . . . . . 183
а) Модель системы . . . . . 183
б) Учет вращений . . . . . 185

в) Учет колебаний . . . 188
г) Учет электронных переходов в молекулах газа . . . 191
§ 4. Термодинамические системы независимых осцилляторов . . . 192
а) Спектральная плотность энергии равновесного излучения . . . 192
б) Качественная теория теплоемкости твердых тел . . . 196
§ 5. Обсуждение . . . 207

**Задачи и дополнительные вопросы . . . 209**

§ 1. Общие формулы для одноатомных квантовых газов . . . 209
§ 2. Нерелятивистский вырожденный ферми-газ . . . 213
§ 3. Электронный газ в магнитном поле . . . 224
§ 4. Релятивистский ферми-газ . . . 237
§ 5. Идеальный бозе-газ . . . 249
§ 6. Идеальный газ в случае парастатистики . . . 258
§ 7. Учет вращательной и колебательной степеней свободы в молекулах идеального газа . . . 262
§ 8. Идеальный газ в магнитном поле и молекулярные цепочки из свободно сочлененных звеньев . . . 270
§ 9. Состояния с отрицательной температурой . . . 276
§ 10. Формула Планка . . . 278
§ 11. Твердое тело как система связанных осцилляторов . . . 282

**Глава 3. Статистическая механика неидеальных равновесных систем (некоторые вопросы теории) . . . 294**

§ 1. Классические идеальные системы . . . 296
а) Корреляционные функции . . . 297
б) Связь корреляционных функций с характеристиками системы . . . 301
в) Цепочка уравнений Боголюбова для равновесных корреляционных функций . . . 305
г) Классические системы с короткодействием . . . 306
д) Системы частиц с кулоновским взаимодействием . . . 311
е) Корреляционные функции в классической теории твердого тела. Понятие о квазисредних . . . 324
§ 2. Введение в статистическую теорию дискретных систем . . . 332
а) Примеры дискретных систем . . . 333
б) Понятие о ближнем и дальнем порядке . . . 340
в) Приближение Брегга—Вильямса . . . 343
г) Приближение Бете . . . 345
д) Вариационный принцип Боголюбова . . . 349
§ 3. Полуфеноменологическая теория корреляционных эффектов в области критической точки . . . 356
а) Исходные позиции полуфеноменологической теории . . . 356
б) Критические показатели, характеризующие особенности корреляционных функций . . . 358
в) Идея масштабных преобразований . . . 360
г) Непрерывные преобразования и уравнения ренормализационной группы . . . 365
д) Общие замечания . . . 367
§ 4. Обсуждение . . . 368

**Задачи и дополнительные вопросы** . . . . . **371**

§ 1. Парная корреляционная функция и физические характеристики равновесной статистической системы . . . . . 371
§ 2. Уравнения для корреляционных функций и их исследование . . . . . 383
§ 3. Метод Майера в теории неидеальных систем . . . . . 390
§ 4. Одномерный классический газ из упругих шаров . . . . . 402
§ 5. Ячеечная модель жидкости . . . . . 409
§ 6. Дискретная система Изинга . . . . . 410
§ 7. Решетчатый газ . . . . . 415
§ 8. Некоторые общие математические формулы, необходимые при выводе вариационной теоремы Боголюбова . . . . . 418
§ 9. Примеры использования вариационного принципа . . . . . 423

**Именной указатель** . . . . . **426**

**Предметный указатель** . . . . . **428**

Для ориентировки в общем плане всего учебного пособия и понимания встречающихся ссылок на материал предыдущего и последующего томов приводим общую схему этих томов (только названия глав, без конкретизации параграфов).

## Том 1. Термодинамика и статистическая физика. Термодинамика

**Глава 1. Аксиоматика макроскопической термодинамики и некоторые общие вопросы теории**

## Том 3. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем

**Глава 1. Теория флуктуаций**

**Глава 2. Броуновское движение**

**Глава 3. Некоторые вопросы теории случайных процессов**

**Глава 4. Термодиниамическая теория необратимых процессов**

**Глава 5. Кинетические уравнеиия в статистической механике**

(Все главы включают разделы задач и дополнительных вопросов.)

# Предисловие ко второму изданию

Предлагаемое вниманию читателей новое трехтомное издание курса по термодинамике и статистической физике представляет собой полностью переработанный материал двух книг, вышедших в издательстве МГУ в 1987 и 1991 гг.: *И. А. Квасников.* «Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем» (М.: Изд-во МГУ, 1987. 560 с.) и *И. А. Квасников.* «Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем» (М.: Изд-во МГУ, 1991. 800 с.).

Второй том настоящего издания включает в себя второй раздел учебного пособия по теории равновесных систем. Разделение пособия на две части было связано исключительно с решением технических проблем: после исправления в издании 1991 года всех неточностей, неизбежно возникающих при традиционном для того времени ручном наборе, рациональной переработки некоторых фрагментов пособия и включения целого ряда дополнений, объем и без того достаточно толстой книги увеличился бы до неудобных в эксплуатации размеров.

Признавая целесообразность такого решения, следует отметить, что с точки зрения идейных позиций, установившихся в XX веке, такое разделение, мягко говоря, неестественно, так как макроскопическая теория представляет собой неотделимую от статистической физики науку. Хотя она и является предтечей последней и первоначально развивалась как бы автономно, общность исходных положений и задач теории, использование макроскопических понятий в микроскопической теории и проникновение микроскопических представлений о природе теплового движения в макроскопическую термодинамику делает по крайней мере равновесную теорию единым теоретическим разделом современной физики.

В 1992 году Ученый совет Московского государственного университета расширил тематику присуждаемых Ломоносовских премий, включив в состав претендентов также и авторов учебных пособий. Первое издание двухтомного курса по термодинамике и статистической физике стало первым учебным пособием, удостоенным этой премии с формулировкой «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике». Небольшой по тем временам тираж, а также постоянный читательский спрос превратили пособие в букинистическую редкость, что и повлияло на возникновение идеи о его переиздании.

Активную роль в этом мероприятии сыграло издательство УРСС, возглавляемое Доминго Марин Рикой, физиком по образованию, выпускником физического факультета МГУ. Его научный подход к подбору публикуемых материалов обеспечил появление ряда интереснейших изданий по теоретической физике и математике. Автор приносит ему искреннюю благодарность за проведенную работу и то внимание, которое он оказал автору лично и которое было оказано при подготовке данной публикации.

Автор также выражает признательность сотрудникам издательства, успешно доработавшим представленный материал, который и предлагается теперь вниманию заинтересованных читателей.

# Введение

Предлагаемый читателю второй том учебного пособия по термодинамике и статистической физике (который было бы правильнее назвать статистической механикой равновесных систем), как в этом можно убедиться уже после беглого ознакомления с приведенным выше оглавлением данной книги, непосредственно связан с материалом первого тома (квазистатическая термодинамическая теория), являясь его непосредственным развитием на микроскопическом уровне теоретического рассмотрения.

Именно эта часть статистической теории является в теоретическом отношении наиболее разработанной и идейно завершенной. Она же имеет свое естественное развитие в область квантовой статистики неидеальных систем (обогащенной во второй половине XX века достаточно мощными методами квантовой теории поля), материал которой в программу общего курса для студентов 4-го года обучения на физическом факультете МГУ не входит, так как предназначен уже для слушателей теоретических специальностей старших курсов (уже владеющих упомянутыми выше методами).

Чтобы сохранить общий стиль учебного пособия и не делать многочисленных и частых ссылок на материал первого тома, остановимся на основных общих моментах термодинамической теории, сохраняющих свое основополагающее значение и на уровне статистической механики (т. е. на уровне микроскопической теории) и поэтому необходимых нам при переходе к формулировке ее основных положений.

Прежде всего, это представление об объекте исследования данного раздела теоретической физики — о так называемой *статистической* (или *термодинамической*) *системе.*

Являясь системой большого числа частиц, движение которых изначально подчинено законам механики, эта система претерпевает характерные этапы своего эволюционного развития. И если первоначально состояние системы определялось $6N$ переменными (координатами и импульсами отдельных частиц), подчиненными в классическом ньютоновском варианте механики такому же числу дифференциальных уравнений движения, то, пройдя через кинетическую фазу, это состояние по прошествии времени порядка времени свободного пробега уже не содержит информации об индивидуальном движении частиц: для его фиксации достаточно располагать полем локальных значений плотности числа частиц $n(\mathbf{r}, t)$ и температуры $\theta(\mathbf{r}, t)$ (локальные значения давления $p(\mathbf{r}, t)$, удельные значения энтропии $s(\mathbf{r}, t)$, внутренней энергии $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ и т. д. определяются с помощью уравнений состояний как функции соответствующих значений температуры и плотности, например, $p(\mathbf{r}, t) = p(\theta(\mathbf{r}, t), n(\mathbf{r}, t)))$, эволюция которых связана с постановкой и решением краевой задачи механики сплошных сред. Сокращение числа изменяющихся во времени параметров, описывающих состояние системы, происходящее при переходе от механического к гидродинамическому этапу эволюции системы, с течением времени продолжается и далее вплоть до наступления состояния термодинамического равновесия, когда система характеризуется одним всюду одинаковым значением температуры и определяемым термодинамическими методами равновесным распределением плотности числа частиц (в пространственно однородном случае тоже имеющей всюду одно и то же значение). Именно изучению свойств системы на этом последнем, квазистатическом этапе ее эволюции и посвящен тот раздел статистической механики, который мы называем теорией равновесных систем.

Напомним основные признаки, основные качества, обязательные свойства рассматриваемых нами систем, которые в совокупности определяют то, что мы называем термодинамическими (или статистическими) системами.

1. *Это системы большого (измеряемого в масштабе числа Авогадро* $N_0 \cong 6 \cdot 10^{23}$*) числа взаимодействующих друг с другом и внешними полями частиц.* Следует подчеркнуть, что согласно вышесказанному число частиц в системе $N \sim N_0 \gg 1$, что позволяет при проведении расчетов пренебрегать членами порядка $O(1/N)$ по сравнению с единицей. С другой стороны, с полной определенностью заявлено, что $N$ хотя и велико, но конечно, т. е. количество вещества, составляющего систему, измеряется молями и его долями, т. е. в пространственном отношении мы имеем дело с системой лабораторных размеров. Далее, параметры, определяющие состояние этой *макроскопической системы* (такие, как ее вес, пропорциональный $N$, размеры, давление, температура и т. д.), измеряются приборами, являющимися не какими-то бестелесными абстрактными образованиями, а также термодинамическими системами, которые мы приводим в контакт с исследуемой нами системой. Определенные таким образом параметры, по своему физическому смыслу являющиеся усредненными и нефлуктуирующими, мы будем называть макроскопическими (или термодинамическими) параметрами системы.

2. *Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которое она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает.* Это свойство специфично для статистических систем и является для них обязательным без всяких исключений. Сформулированное выше положение называют *нулевым началом термодинамики.* В приведенной его формулировке фигурирует термин *состояние термодинамического равновесия.* Мы определяем его как состояние, когда *макроскопические параметры системы* (т. е. параметры, измеряемые с помощью макроскопических приборов) *не изменяются с течением времени и когда в системе отсутствуют потоки любого типа.*

Необходимо отметить два важных свойства состояния термодинамического равновесия.

а) Это состояние является *подвижным,* с микроскопической точки зрения параметры этого состояния не фиксированы строго по времени — их значения флуктуируют около средних значений. Флуктуируют также и потоки (числа частиц, энергии и т. д.) около своего равного нулю среднего значения. Именно наличие этих флуктуаций обеспечивает термодинамическую связь системы с макроскопическим прибором, который не просто «подключается» к системе, а должен прийти с ней в состояние термодинамического равновесия, чтобы наблюдаемая величина какого-либо из его механических параметров (стрелки, соединенной с пружиной, высоты столбика ртути и т. п.) служила бы для определения характеристик исследуемой с его помощью термодинамической системы.

б) Состояние термодинамического равновесия имеет своеобразное свойство *термодинамической транзитивности.* Так, в простейшем частном случае, — *если равновесная термодинамическая система* 1, *находясь поочередно в тепловом контакте с равновесными же системами* 2 *и* 3, *не изменяет своего состояния термодинамического равновесия, то тепловой контакт систем* 2 *и* 3 *также не нарушит их равновесных состояний.* Именно это свойство (в изложенном выше или более подробном варианте, как это сделано в томе 1, § 1) позволяет усмотреть у всех систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия друг с другом, единую общую характеристику, не связанную с индивидуальными свойствами этих систем и характеризующую данное общее равновесное состояние, которую можно измерить по какому-либо механическому параметру одной из этих систем, объявляемой

термометром, отградуировав эту механическую величину градусами эмпирической температурной шкалы.

Для разных, не совпадающих друг с другом состояний термодинамического равновесия эта эмпирическая температура имеет соответственно разные значения, и устанавливающаяся зависимость макроскопических параметров системы, например, для газовой системы — давления $p$ и объема $V$ от величины этой температуры $\varphi(p, V) = \theta$ образует так называемое *уравнение состояния*, индивидуальное для каждой из находящихся в состоянии равновесия друг с другом систем.

3. В связи с вышесказанным становится понятным характерное свойство термодинамической системы: параметры, характеризующие ее равновесное состояние, подчинены *принципу термодинамической аддитивности* по отношению к количеству содержащегося в ней вещества (или количеству частиц в ней $N$) или к ее объему $V$. Эти параметры в соответствии со свойствами транзитивности состояния термодинамического равновесия не зависят от того, с какими другими термодинамическими системами находится в контакте рассматриваемая система, в частности, какие стенки (являющиеся также термодинамическими системами) ее ограничивают и какова форма «сосуда», в которой находится система (т. е. фиксация конкретных граничных условий, так необходимая в других обстоятельствах, оказывается в данном случае совершенно несущественной). Таким образом, в качестве основного аддитивного параметра, характеризующего размер системы или ее вес, можно выбрать ее объем или число частиц в ней, характеризуя остальные параметры, пропорциональные количеству вещества в системе, удельными величинами в расчете на грамм вещества, в среднем на одну частицу или в расчете на 1 см$^3$.

Принцип термодинамической аддитивности состоит в утверждении, что все величины, характеризующие состояние термодинамической системы и ее свойства, могут принадлежать только к одному из двух классов аддитивности, которые определяются в соответствии с тем, как значение данной термодинамической величины реагирует на деление равновесной термодинамической системы на равновесные же макроскопические части:

- если значение термодинамической величины при делении системы на микроскопические части 1 и 2 ведет себя как $F_{1+2} = F_1 + F_2$, то такая величина называется аддитивной (или 1-го класса аддитивности),
- если же при упомянутом делении ее значение сохраняется для каждой ее части, $f_{1+2} = f_1 = f_2$, то такую величину называют неаддитивной (или нулевого класса аддитивности).

Примерами величин первого класса прежде всего являются число частиц в системе, $N_{1+2} = N_1 + N_2$, ее объем, $V_{1+2} = V_1 + V_2$, а также такие величины, как полная энергия системы $\mathscr{E}$, ее теплоемкость $C$ и т. д. Примерами величин нулевого класса являются температура системы $\theta$, давления $p$ в пространственно однородной системе, химический потенциал, а также все удельные величины аддитивных характеристик: удельная энергия $\varepsilon = \mathscr{E}/N$ (в среднем на частицу системы), удельная теплоемкость $c = C/N$ и т. д. В аппарате квазистатической термодинамики и соответственно в равновесной статистической физике макроскопических величин иных классов аддитивности просто нет.

Чтобы автоматически обеспечить появление необходимой аддитивной структуры термодинамических величин прибегают к процедуре, называемой *статистическим предельным переходом*:

а) все величины, получаемые или используемые в теории (как макро-, так и микроскопической) подвергаются формальной предельной процедуре

$$\left.\begin{matrix} N \to \infty \\ V \to \infty \end{matrix}\right\} \quad \text{при условии} \quad v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \text{const},$$

б) в качестве гарантированных данной теорией результатов удерживаются только главные по $N$ асимптотики, которые в соответствии со всем сказанным выше могут быть только двух видов, —

$$\lim F(\theta, V, N)\Big|_{\substack{N\to\infty \\ v=\text{const}}} = Nf(\theta, v)\left(1 + O\left(N^{-1/3}\right)\right) \overset{\text{as}}{=} Nf(\theta, v)$$

для величин аддитивного типа или

$$\lim \Phi(\theta, U, N)\Big|_{\substack{N\to\infty \\ v=\text{const}}} = N^0\varphi(\theta, v)\left(1 + O\left(N^{-1/3}\right)\right) \overset{\text{as}}{=} \varphi(\theta, v)$$

для величин неаддитивного типа (нулевого по $N$ класса). (Для двух- и одномерных систем $N$ тел статистическая предельная процедура формулируется аналогичным образом с учетом того, что в этих случаях $V = L^2$ или $V = L$, а негарантированные члены имеют порядок $O(N^{-1/2})$ и $O(N^{-1})$).

4. *По отношению к термодинамическим системам справедливы I, II и III начала термодинамики.* В равновесной статистической теории нас будут интересовать только квазистатические изменения состояния системы. II начало термодинамики утверждает, что закон сохранения энергии (I начало термодинамики), записанный для полученного системой при бесконечно малом квазистатическом изменении ее состояния количества тепла $\delta Q$, имеет интегрирующий множитель, универсальный для всех термодинамических систем, совершающих бесконечно малый квазистатический процесс, равный обратной абсолютной температуре $\beta = 1/\theta$. Таким образом, I и II начала в квазистатической теории можно представить в виде дифференциального соотношения

$$\delta Q = \theta dS = d\mathscr{E} + pdV + Ada - \mu dN,$$

а III начало — в варианте Макса Планка как добавленное к этой дифференциальной форме «граничное» условие для энтропии,

$$\lim S\big|_{\theta\to 0} = 0.$$

Мы используем стандартные обозначения: $\delta Q$ — количество тепла, поглощенное системой при квазистатическом изменении ее энтропии $S \to S + dS$, $\delta W = pdV + Ada$ — работа, производимая системой при квазистатическом изменении объема $V$ и параметров $a$, $V \to V + dV$, $a \to a + da$, $\mu$ — химический потенциал и т. д.; $\theta = kT$ — абсолютная температура в энергетических единицах, что освобождает нас от сомнений по поводу выбора градусов используемого для ее измерения термометра (если $T$ — температура по Кельвину в градусах Цельсия, то коэффициент $k$, называемый постоянной Больцмана, равен $k = 1{,}32 \cdot 10^{-16}$ эрг/град), энтропия $S$ при таком выборе единиц безразмерна.

В макроскопической теории рассматриваемая система обычно задается с помощью уравнений состояния

$$p = \left(\frac{\delta W}{\delta V}\right)_{\theta aN} = p(\theta, V, a, N); \quad A = \left(\frac{\delta W}{\partial a}\right)_{\theta VN} = A(\theta, V, a, N)$$

(т. е. по «механической» реакции системы на изменение параметров $V$ и $a$) и одного калорического уравнения состояния

$$C_{VN} = \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_{VaN} = C_{VN}(\theta, V, a, N)$$

(т. е. по реакции системы по отношению к ее нагреванию при условии $\delta W = 0$). Это позволяет на основе использования записанных выше начал термодинамики рассчитать все интересующие нас макроскопические особенности системы. Существуют также и иные способы задания системы, например, удобный способ при исследовании систем в области низких температур, когда задается только калорическое уравнение $C_{VN} = C_{VN}(\theta, V, N)$ во всей области температур, начиная с ее нуля, и энергия основного состояния системы, равная внутренней энергии системы при $\theta = 0$: $\mathscr{E}_0(V, N) = \mathscr{E}(\theta, V, N)\big|_{\theta=0}$.

Переходным элементом от макроскопической термодинамики к микроскопической теории являются термодинамические потенциалы, введенные в обиход Гиббсом еще 1873–1876 годах. Не повторяя этот материал в полном объеме, свяжем основные используемые в статистической физике потенциалы со способом выделения рассматриваемой системы из окружающего ее мира, или, что то же самое, с выбором того или иного набора параметров, характеризующих данное равновесное состояние системы $N$ тел.

Если система выделена адиабатическими стенками, исключающими через себя энергетические потоки и непрозрачными для частиц, и поэтому фиксирующими ее энергию $\mathscr{E}$, объем $V$ и число частиц $N$ (для сокращения изложения мы будем условно полагать, что внешних полей нет, т. е. $a = 0$), то, записав основное термодинамическое равенство в виде

$$dS = \frac{1}{\theta} d\mathscr{E} + \frac{p}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN,$$

мы получаем возможность, располагая функцией $S = S(\mathscr{E}, V, N)$, являющейся согласно II началу термодинамики однозначной функцией термодинамического состояния, в частности, сделанного для его фиксации выбора переменных $(\mathscr{E}, V, N)$, и проявляющей по отношению к ним «потенциальные» свойства, определить с помощью простых дифференциальных операций все интересующие нас характеристики системы (включая, конечно, и ее уравнения состояния).

Если состояние системы фиксируется набором параметров $(\theta, V, N)$ (как говорят — система в термостате, или что она выделена теплопроводящими стенками), то, введя функцию $\mathscr{F} = \mathscr{E} - \theta S$, называемую свободной энергией (или термодинамическим потенциалом Гельмгольца) можно записать дифференциальное выражение I и II начал термодинамики в виде

$$d\mathscr{F} = -S d\theta - p dV + \mu dN.$$

Поэтому, располагая свободной энергией в этих удобных и непосредственно измеряемых переменных, $\mathscr{F} = \mathscr{F}(\theta, V, N)$, мы сразу будем знать уравнения состояния системы,

$$p = -\frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V} = p(\theta, V, N); \quad C_{VN} = \theta \frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial \theta} = -\theta \frac{\partial^2 \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial \theta^2},$$

а следовательно и решение всех необходимых нам термодинамических проблем.

Если равновесная система выделена воображаемыми стенками, т. е. в качестве параметров ее состояния выбрана комбинация $\theta, V, \mu$, то, используя введенный

Гиббсом потенциал омега, $\Omega = \mathscr{F} - \mu N$, будем иметь

$$d\Omega = -Sd\theta - pdV - Nd\mu.$$

Задание этого потенциала $\Omega = \Omega(\theta, V, \mu)$ будет также решать все задачи макроскопической теории. Заметим, что получаемые в этом варианте теории результаты будут иметь вид функций от $\theta$, $V$ и химического потенциала $\mu$, например, $p = -\partial\Omega(\theta, V\mu)/\partial V = p(\theta, V, \mu)$, который целесообразно исключить, обратив соотношение для среднего числа частиц относительно химического потенциала,

$$N = -\frac{\partial\Omega(\theta, V, \mu)}{\partial\mu} = N(\theta, V, \mu) \to \mu = \mu(\theta, V, N);$$

$$p = p(\theta, V, \mu(\theta, V, N)) = p(\theta, V, N).$$

Отметим также автоматически следующее из аддитивных свойств потенциала $\Omega$ весьма полезное соотношение $\Omega = -pV$.

И наконец, если состояние системы фиксируется набором параметров $(\theta, p, N)$ (как бы система под подвижным поршнем, обеспечивающим заданную внешними телами величину давления $p$), то, определив функцию $G = \mathscr{F} + pV$, называемую термодинамическим потенциалом Гиббса, будем иметь

$$dG = -Sd\theta + Vdp + \mu dN$$

со всеми термодинамическими последствиями, уже обсужденными нами выше. Заметим, что из принципа термодинамической аддитивности (а также из упомянутого выше соотношения $\Omega = -pV$) сразу следует, что $G = \mu N$, т. е. химический потенциал является удельным потенциалом Гиббса,

$$\mu = \varepsilon - \theta s + pv \quad \text{и} \quad d\mu = -sd\theta + Vdp.$$

Заканчивая вводную часть, посвященную напоминанию необходимых нам в дальнейшем сведений из макроскопической теории (см. более полно том 1) заметим, что термодинамические потенциалы по отношению к равновесным состояниям системы обладают характерными экстремальными свойствами, вытекающими из 2-й, неравновесной части II начала и 0-го начала термодинамики. Именно, если, к примеру, зафиксированы параметры $(\mathscr{E}, V, N)$ — изолированная система, то равновесное значение энтропии $S = S(\mathscr{E}, V, N)$ соответствует ее максимальному значению для данной системы с этими фиксированными параметрами. Если заданы переменные $(\theta, V, N)$, $(\theta, V, \mu)$ или $(\theta, p, N)$ — системы в термостате, выделенные непроницательными для частиц неподвижными стенками, воображаемыми стенками, то равновесным значениям соответственно $\mathscr{F}(\theta, V, N)$, $\Omega(\theta, V, \mu)$ или $G(\theta, p, N)$ соответствуют минимальные величины этих термодинамических потенциалов. Таким образом, любые вариации параметров первоначально равновесной системы, не нарушающие условия заданности величин $(\mathscr{E}, V, N)$, приводят к уменьшению энтропии, при фиксированных величинах $(\theta, V, N)$, $(\theta, V, \mu)$ или $(\theta, p, N)$ — к увеличению свободной энергии, потенциала омега или потенциала Гиббса. Поэтому при постановке вариационных задач, выявляющих условия равновесия и устойчивости состояний термодинамической системы, вариации соответствующих потенциалов производятся по тем параметрам системы, которые при указанных выше фиксированных условиях могут принимать неравновесные значения. Это могут быть, например, величины плотности, температуры и т. д. в отдельных частях системы, количества веществ в разных фазах, химический состав системы и т. д., включая искусственные или воображаемые перегородки внутри системы и т. п.

# Основные положения статистической механики равновесных систем. Распределения Гиббса

## § 1. Задание системы в микроскопической теории и характер исследования систем многих тел

В предыдущем томе мы уже отмечали своеобразие термодинамического метода исследования статистических систем: необходимые для его осуществления (для его «запуска») сведения и те результаты, которые он дает, однородны в том смысле, что и то, и другое — макроскопические эффекты (поэтому эти задачи так легко обращаются). Выход из этого «макроскопического» круга идей и результатов тоже уже был нами намечен — это отказ от макроскопического задания системы. Статистическая механика исходит из микроскопического задания систем $N$ тел, которое, как и в феноменологической теории, складывается из двух моментов:

а) задание, или фиксация, термодинамических параметров системы, определяющих ее макроскопическое состояние (т. е. конкретизация внешних условий, в которые помещена рассматриваемая система). Эта процедура не чувствительна к тому, рассматриваем мы макроскопический или микроскопический вариант теории;

б) собственно задание системы, принципиально отличающееся от термодинамического. Если в термодинамической части курса мы подходили к системе как к макроскопическому «сплошному» объекту, то теперь наш подход существенно атомистичен: мы считаем, что нам известны все микроскопические характеристики системы, т. е. массы и строение составляющих ее молекул, заряды и спины частиц, потенциалы взаимодействия их с внешними полями и друг с другом и т. д. (напомним, что при феноменологическом подходе мы требовали задания макроскопических уравнений состояния).

Такое задание системы фактически совпадает с процедурой конкретизации системы взаимодействующих частиц в механике, классической или квантовой. (Этим отчасти объясняется стихийно возникающая тенденция и тепловые явления в целом трактовать с точки зрения механики, стремление на базе механики «обосновать» существующий аппарат статистической механики и т. п.). В частности, мы с самого начала воспользуемся существующей в механике возможностью конкретизировать систему с помощью задания ее гамильтониана

$$H = T + U = T + U_{\text{внешн}} + H_1 = H_0 + H_1$$

(нам это будет удобнее, чем задавать лагранжиан $L = T - U$), где $T$ — сумма кинетических энергий всех частиц, $U$ — потенциальная энергия их взаимодействия с внешними полями $U_{\text{внешн}}$ и друг с другом $H_1 = U_{\text{вз}}$, $H_0 = T + U_{\text{внешн}}$ — гамильтониан идеальной системы — системы частиц, не взаимодействующих друг с другом.

Выясним сразу, насколько реалистичен подобный способ задания системы $N$ тел. Так как массы $m_i$ частиц системы и их число $N$ заданы, то, ограничиваясь здесь нерелятивистским вариантом теории, имеем

$$T = T(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \frac{p_i^2}{2m_i},$$

где $\mathbf{p}_i$ — импульс $i$-й частицы, а в случае системы из $N$ одинаковых частиц все $m_i = m$. Потенциальная энергия взаимодействия с внешними полями, которые заданы как внешние параметры, тоже известна и определяется как сумма потенциальных энергий $U_i$ каждой из $N$ частиц:

$$U_{\text{внешн}} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} U_i,$$

например для заряженных частиц $U_i = e_i\varphi(\mathbf{r}_i)$, где $e_i$, — заряд частицы, $\varphi(\mathbf{r}_i)$ — потенциал электростатического поля в точке $\mathbf{r}_i$, в которой находится частица; для частиц, имеющих магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ (аналогично для электрических диполей), $U_i = -\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)$, где $\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)$ — напряженность магнитного поля в точке $\mathbf{r}_i$, для частиц в однородном вертикальном поле силы тяжести $U_i = m_i g z_i$ и т. д.

В потенциал $U_i$ мы должны включать и потенциал стенок сосуда, фиксирующий внешний макроскопический параметр $V$ — объем системы. В соответствии с обсужденным нами в томе 1, гл. 1, § 1 вопросом о пространственном выделении системы мы можем при статической постановке проблемы $N$ тел, подразумевающей обязательную процедуру статистического предельного перехода $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$, ограничиться каким-либо схематическим представлением этого потенциала и не вскрывать динамического механизма взаимодействия частиц со стенкой, какого типа она бы ни была. Наиболее простой и весьма удобной моделью для $U_{\text{ст}}$ является модель непроницаемых стенок (трехмерная потенциальная яма, ограниченная бесконечно высоким вертикальным барьером):

$$U_{\text{ст}} = \begin{cases} 0 & — \text{ точка } \mathbf{r} \text{ внутри объема } V, \\ +\infty & — \text{ точка } \mathbf{r} \text{ вне сосуда или на его стенках.} \end{cases}$$

Таким образом, задание части $H_0$, соответствующей идеальной системе, как мы только что видели, не представляется чем-то особо трудным или невыполнимым.

Несколько более сложно обстоит дело с определением части $H_1$, учитывающей взаимодействие частиц друг с другом. В наших исследованиях мы будем считать прежде всего, что эта величина является локальной, т. е. в принципе выражается как функция координат частиц и их импульсов: $H_1 = H_1(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$. Даже более, в нерелятивистских системах зависимость взаимодействия частиц от скоростей (типа ток-токового) отходит в разряд релятивистских поправок, так что мы вправе положить $H_1 = H_1(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ (в принципе статистическая теория не исключает возможности использования и нелокального взаимодействия, как это случается в квантовой статистической физике при рассмотрении некоторых специальных модельных систем; речь сейчас идет о возможности введения в теорию физически существующего взаимодействия частиц друг с другом).

Далее мы будем считать, что это взаимодействие является парным, т. е. что энергия взаимодействия каких-либо двух частиц системы совершенно не зависит от того, имеются вокруг них другие частицы или нет. Причем речь идет не об эффективном взаимодействии с экранировкой, обусловленной движением окружающих частиц (такие эффекты как раз рассчитываются методами статистической физики),

а об исходном взаимодействии частиц, как бы остановленных в пространстве. Это упрощение также не является принципиальным при построении и использовании аппарата статистической механики, оно связано скорее с отсутствием удовлетворительного и достаточно простого способа фиксации эффектов насыщения сил взаимодействия (их учет, по-видимому, существенен при рассмотрении очень плотных систем типа, например, ядерной материи; для газов их нет, для конденсированных систем от их учета могут произойти лишь слабые поправки). Напротив, потенциал парных сил $\Phi_{ij}$ может быть определен или экспериментально при исследовании данных по рассеянию двух изолированных частиц необходимого сорта друг на друге, или с помощью теоретических расчетов. Таким образом, мы приходим к выводу, что энергия взаимодействия частиц друг с другом в принципе нам тоже известна — это сумма парных потенциалов взаимодействия каждой из частиц со всеми остальными:

$$H_1 = H_1(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi_{ij}.$$

Отметим, что потенциал $\Phi_{ij}$ зависит не только от расположения частиц (т. е. от $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$), но также и от макроскопических характеристик этих частиц, ориентации и величины их спинов, электрических моментов, если таковые у них имеются, и т. д. Такие силы взаимодействия называются нецентральными, или тензорными.

Особую трудность представляет описание взаимодействия многоатомных молекул. Молекулы даже, казалось бы, такой простой системы как вода, которые в свободном состоянии представляются симметричными четырехрогими фигурами, по два положительных $H^+$ и отрицательных $e^-$ как бы языка, в процессе взаимодействия с соседями, сцепляясь с ними противоположно заряженными концами, изменяют свою геометрию, образуют устойчивые многомолекулярные конфигурации (а отсюда — и гистерезисные явления, свойственные реальной воде) и т. д. — все это невозможно уложить в универсальную компактную конструкцию для гамильтониана взаимодействия $H_1 = H_1(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)$.

При разработке ряда конкретных проблем часто достаточно положить, что взаимодействие частиц является центральным и изотропным, т. е. что

$$\Phi_{ij} = \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \Phi\big(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|\big).$$

Такое приближение, когда взаимодействие зависит только от модуля расстояния между частицами, с физической точки зрения отвечает описанию систем типа газа или жидкости; оно, конечно, не является удовлетворительным при исследовании вопросов, связанных, например, с кристаллизацией и возникновением определенных пространственных конфигураций частиц.

В простейшем случае — для системы $N$ бесспиновых одинаковых частиц с центральным взаимодействием — гамильтониан запишется в виде

$$H = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} U(\mathbf{r}_i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi\big(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|\big).$$

Отметим еще характерную структуру отдельных частей гамильтониана $H$. Если составляющие $H_0$ величины $T$ и $U_{\text{внешн}}$ представлены как одинарные суммы, перебирающие частицы системы по одной, т. е. являются динамическими величинами аддитивного типа, то величина $H_1$ в случае учета только парного взаимодействия перебирает все частицы парами, представляет собой двойную сумму по неповторяющимся парам индексов и является динамической величиной бинарного (или двухчастичного) типа. Естественно, что в $H$ могут быть включены члены с более сложной динамической структурой.

Приведем несколько простых модельных примеров функций $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \Phi(R)$, которые мы будем использовать в дальнейших наших исследованиях.

а) *Система нейтральных частиц.* Хорошую аппроксимацию взаимодействия частиц в системах этого типа (интенсивное отталкивание на малых и слабое притяжение на больших расстояниях, рис. 1) представляет полуэмпирическая формула

$$\Phi(R) = U_0\alpha\left[\left(\frac{d_0}{R}\right)^m - \left(\frac{d_0}{R}\right)^n\right], \quad \alpha = \frac{m}{m-n}\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{m-n}}, \quad m > n,$$

где величина — $U_0$ является глубиной потенциальной ямы сил притяжения, $d_0$ — величина порядка диаметра частиц. При $m = 12$, $n = 6$ — это так называемый потенциал Ленарда-Джонса (Lenard-Jones J, 1924, рис. 1, *а*), с успехом используемый в теории неидеальных систем типа благородных газов, при $m \to \infty$ — это модель абсолютно жестких сфер с притяжением в области $R > d_0$ (рис. 1, *б*). Степень $n = 6$, характеризующая характер убывания сил притяжения, имеет квантовомеханическое объяснение (так называемые вандерваальсовские силы притяжения).

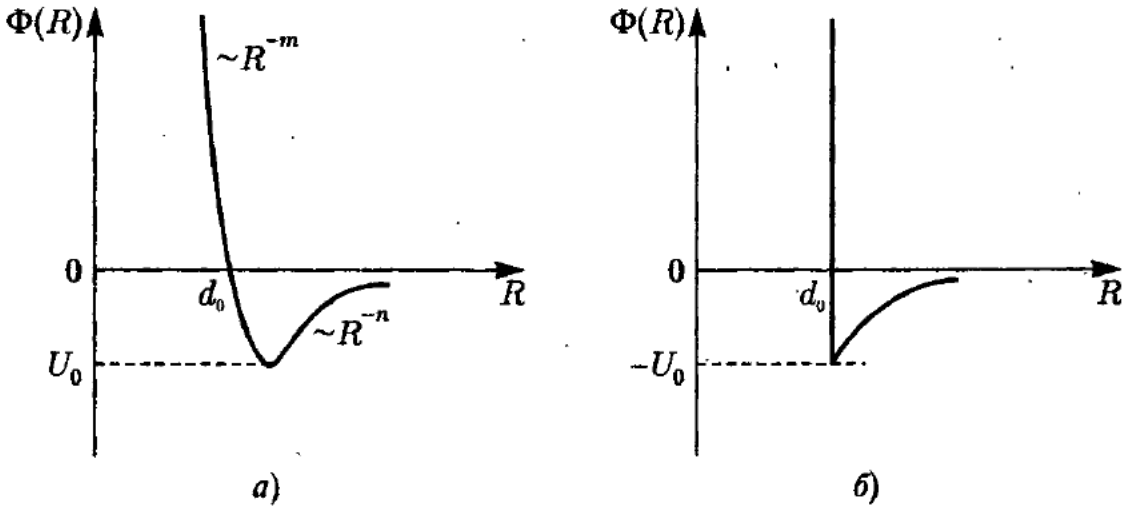



**Рис. 1.** Вид полуфеноменологических потенциалов взаимодействия нейтральных молекул: *а*) потенциал Ленарда-Джонса, $m = 12$, $n = 6$; *б*) потенциал твердых сфер, $m \to \infty$

б) *Система заряженных частиц.* Их взаимодействие в нерелятивистском пределе описывается кулоновским потенциалом (рис. 2)

$$\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{e_1 e_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Если частицы представляют ионы (т. е. не являются точечными), то на расстояниях порядка их диаметра $d_0$ взаимодействие кулоновским уже не является. Для простоты можно считать, что кулоновское взаимодействие осуществляется при $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > d_0$, а при $R < d_0$ потенциал $\Phi(R) = +\infty$, что соответствует очень сильному отталкиванию ионов на малых расстояниях как между абсолютно жесткими сферами диаметра $d_0$.

в) *Упругая связь атомов в молекуле или кристалле.* Если расположение атомов относительно друг друга пространственно фиксировано, то, ограничиваясь малыми отклонениями их от положения равновесия, мы можем аппроксимировать потенциал взаимодействия частиц моделью упругой связи. Определяя центр потенциальной ямы из условия $\Phi'(x_0) = 0$, обозначая ее глубину как $-U_0$ и вторую производную как $\Phi''(x_0) = k > 0$, имеем

$$\Phi(x) = -U_0 + \frac{k(x - x_0)^2}{2} + \ldots,$$

или, смещая начала отсчета энергии $\Phi(x)+U_0=\Phi_0(x-x_0)$ и обозначая отклонение $x-x_0=\xi$,

$$\Phi_0(\xi)=\frac{k\xi^2}{2}+\dots .$$

Высшие члены разложения можно рассматривать как ангармонические поправки к основной части $\Phi_0(\xi)$.

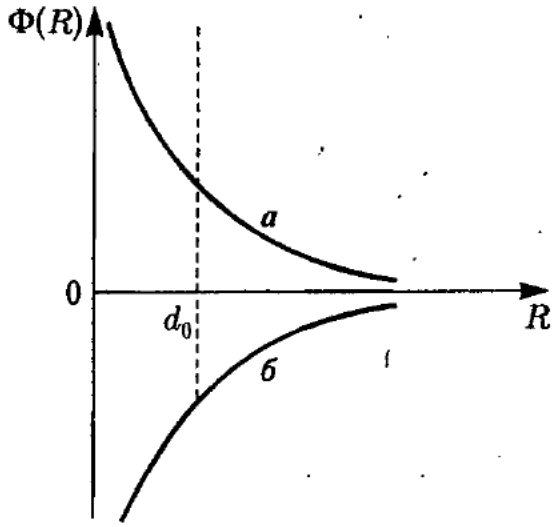



**Рис. 2.** Потенциал взаимодействия заряженных частиц: *а*) одноименные заряды; *б*) разноименные заряды

Разумеется, приведенные примеры потенциалов $\Phi(R)$ значительно упрощают реальную ситуацию. Огромное многообразие отличных друг от друга систем в природе вызвано таким же многообразием потенциалов взаимодействия частиц друг с другом. Эти потенциалы даже в случае, когда их удается достаточно точно определить, как правило, сложны и не всегда могут быть представлены в виде удобных формул. Поэтому и конкретные численные расчеты каких-либо характеристик системы связаны с огромной вычислительной работой, посильной, по-видимому, только для счетных машин. В связи с этим мы в дальнейшем при рассмотрении неидеальных систем постараемся вообще не использовать конкретный вид $\Phi(R)$, ограничиваясь по возможности общим рассмотрением и довольно общими предположениями относительно функции $\Phi(R)$. Естественно, что, рассматривая ту или иную модель взаимодействия, отражающую характерные качественные особенности реального взаимодействия частиц в системах какого-либо определенного типа, мы, конечно, рассчитываем на качественное же объяснение макроскопических особенностей этих систем с точки зрения микроскопической теории.

Убедившись на простых конкретных примерах в реальной возможности микроскопического задания системы, сформулируем теперь, что мы хотим получить от микроскопической теории (так сказать, программа-максимум). Наша основная цель — это построить математический аппарат, который на основе микроскопического задания системы позволял бы:

1) определять все термодинамические равновесные свойства и характеристики системы (более конкретно, позволял бы исходя из данной формы $H$ рассчитывать соответствующий произведенному выбору внешних параметров термодинамический потенциал, например при заданных параметрах $\theta$, $V$, $a$, $N$ — свободную энергию системы $\mathscr{F}$); решение этой проблемы составляет основу так называемой статистической термодинамики;
2) оценить характер и величину отклонений того или иного параметра системы от его среднего значения, т. е. построить теорию флуктуаций;
3) Исследовать простейшие типы неравновесных процессов, происходящих в статистических системах, их временную эволюцию, т. е. построить кинетическую теорию.

В данном томе мы уделим главное внимание лишь первому пункту этой программы. Второй и третий пункты составляют основное содержание следующей его части (см. том 3).

Остановимся теперь на характеристике исследования статистических систем. Не повторяя всего уже сказанного по этому поводу в первом томе пособия, отметим еще раз, что проведение сформулированной выше программы исследований

не может основываться на использовании одного лишь аппарата механики. По самому характеру поставленных задач мы не можем даже воспользоваться решениями, к примеру, классической механической задачи (в общих рассуждениях этого параграфа мы ради наглядности ограничиваемся вариантом классической механики, при квантовомеханическом рассмотрении эта наглядность затушевывается еще и рядом других проблем) о движении каждой из $N$ частиц системы, даже если имеется возможность (конечно, явно фантастическая) получить таковые, так как для этого нам необходимо располагаться очень большой дополнительной информацией о системе: точными начальными значениями для всех частиц (т. е. значениями $\mathbf{r}_i(0)$ и $\dot{\mathbf{r}}_i(0)$ для $i = 1, 2, \ldots, N$), точными граничными условиями — т. е. информацией, получить которую мы не в состоянии и которая по самому характеру проводимых исследований является просто излишней и по духу своему чужеродной.

При «механическом» подходе к исследованию систем многих тел помимо указанных имеются еще трудности другого рода, связанные с отождествлением наблюдаемых макроскопических величин с «точными», получаемыми с помощью точных решений задачи многих тел. По физическому смыслу какая-либо макроскопическая характеристика равновесной системы должна соответствовать среднему значению «точной» величины этого параметра системы, взятому по большому промежутку времени $T$, для ограничения которого или установления его масштаба для данной конкретной системы с заданным гамильтонианом $H$ у нас фактически нет общих соображений:

$$\widetilde{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt\, F\bigl(t;\ \mathbf{r}_1(0), \ldots, \mathbf{r}_N(0),\ \dot{\mathbf{r}}_1(0), \ldots, \dot{\mathbf{r}}_N(0)\bigr).$$

Не говоря уже о реально непреодолимых трудностях определения функции $F(t)$ в общем случае и трудностях расчета самого интеграла (в век ЭВМ игры с ними допускают рассмотрение механических систем порядка сотни объектов, но это — частные задачи, и сколько бы ни были интересны получаемые с их помощью результаты, они не решают проблемы в принципе, а лишь иллюстрируют их), возникают вопросы, связанные с тем, каким образом появляются специфические зависимости величины $\widetilde{F}$ от макроскопических параметров, специфических для термодинамического рассмотрения, таких, как, например, температура или химический потенциал, как исчезает зависимость $\widetilde{F}$ от начальных условий механической задачи, от граничных условий для всей системы, от времени при стремлении системы к равновесному состоянию и т. д.

Более органичным и естественным подходом к исследованию систем многих частиц является использование вероятностного формализма. Заметим сразу, что такой подход не исключается и при рассмотрении чисто механических проблем (см. § 2). Именно, вместо отыскания траекторий отдельных частиц $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t, \mathbf{r}_1(0), \ldots, \mathbf{r}_N(0))$ (в варианте классической теории), т. е. решения задачи с начальными условиями, мы будем строить функцию распределения, например $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)$, такую, что величина $w_N\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$ определяет вероятность нахождения частиц системы в бесконечно малых объемах $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$, $\ldots$, $(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N)$ в момент времени $t$. Качественно новый по сравнению с традиционной механикой элемент рассмотрения состоит в том, что микроскопическое представление об изначальной дискретности системы при использовании вероятностного способа ее описания не сохраняется: если усилия классической механики направлены на отыскание траекторий движения каждой из $N$ частиц системы (причем дискретный характер системы сохраняется в теории всегда), то основное внимание статистической теории уделяется

рассмотрению непрерывного в пространстве координат и импульсов поля плотности вероятности $w_N(t)$, описывающей только вероятность обнаружить систему в соответствующем набору ее аргументов микроскопическом состоянии. При этом существенно изменяется отношение к временному аргументу $t$ как к динамическому параметру. Не обсуждая этой проблемы в широком плане (более подробно см. том 3), отметим, что это обстоятельство особенно проявляется при рассмотрении равновесной теории (как раз то, чем мы собираемся в этой части заниматься), в которой $w_N$ не зависит от времени $t$ вообще, т. е. в процессе достижения системой состояния равновесия оно выпадает из рассмотрения, а в механической постановке задачи остается динамической величиной всегда.

Заметим, кстати, что использование формализма теории вероятностей было связано не только с потребностями статистической механики многих тел. Если несколько отвлечься и обратиться к истории этого вопроса, то небезынтересно отметить, что разработка идеи описывать состояние рассматриваемой системы или какого-либо явления вероятностными категориями, возникшей в середине XVII в. в работах Пьера Ферма, Блеза Паскаля и Христиана Гюйгенса (и несколько позже, уже в XVIII в. в работах Даниила Бернулли), по времени практически совпала с работой Исаака Ньютона над своими «Началами» («Математические начала натурфилософии» Ньютона вышли в 1687 г., когда Ферма и Паскаля уже не было в живых). Ньютоновский детерминизм, подкрепляемый интенсивным развитием математических методов, как основная идеология теоретической физики главенствовал в ней вплоть до начала XX века. Возникновение устойчивых представлений о природе молекулярного движения конечно же стимулировало использование вероятностных методов описания состояний системы и вероятностного предсказания ее поведения. С развитием квантовых представлений эта идеология становится практически доминирующей, и за прошедшее столетие общая идеология в физических науках изменилась настолько, что современный исследователь уже с радостным удовлетворением воспринимает расплывчатый спектральный максимум за вновь открытую частицу (чтобы полнее ощутить кардинальность этой идеологической перестройки, достаточно вспомнить для сравнения хотя бы историю открытия Дж. Дж. Томсоном электрона в 1897 году).

Статистическая теория не отвергает законов механики (классической или квантовой — это уже не играет роли) и соответствующего описания механического движения многотельной системы. Потребовалось почти полвека, чтобы физики осознали, что адекватное описание системы с помощью функций распределения возникает не сразу, а связано с переходом к другой, более грубой, чем принятая в механике, шкале времени, что неизбежно приводит к потере значительной доли информации о механическом состоянии системы. Так как обсуждение характера релаксационных процессов, происходящих в системах многих частиц, отнесено к третьему тому, то нам остается только заметить, что при рассмотрении равновесной теории, в которой время $t$ как динамический параметр уже не участвует, эта важная для общего понимания теории проблема остается, как говорят, за кадром.

В сформулированном выше плане наша ближайшая задача, нацеленная на построение статистической теории равновесных систем, теперь может быть представлена как проблема установления общих выражений для статистических распределений, т. е. таких распределений, когда средние, вычисляемые с их помощью, соответствуют тем наблюдаемым макроскопическим величинам, которые фигурируют в термодинамических соотношениях (совершенно обязательных для всех статистических систем), и которые мы подробно рассмотрели в томе 1.

Возвращение к картине траекторий с точки зрения вероятностного описания микроскопического состояния системы означало бы появление в функции $w_N$ острых максимумов вдоль траекторий частиц, т. е. конструкции из $\delta$-функций,

например, типа

$$w(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t) \sim \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_i - \tilde{\mathbf{r}}_i(t)),$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ — решение задачи механики $N$ тел, однако такая конструкция для функции распределения хотя и существует (см. более подробно том 3), но все же представляется чем-то частным и искусственным.

Отказываясь от механического описания системы в целом, мы опускаем и обсуждение так называемой эргодической проблемы, т. е. вопроса о сопоставлении среднего по времени $\widetilde{F}$ со средним по распределению $\overline{F}$. В некоторых частных проблемах (см. например, теорию случайных процессов в томе 3) этот вопрос действительно актуален, и он там решается. В общем же смысле, это проблема скорее философская, так как она включает в себя вопрос о сопоставлении двух разных подходов (механического и статистического), основывающихся на несовпадающих системах исходных аксиом. В чистой постановке в целом — это сложная, выходящая за рамки наших возможностей проблема, требующая отдельного рассмотрения и отошедшая теперь во владение к математикам. Выделение из всех статистических систем класса «эргодических» или еще какой-либо частный результат подобного типа вряд ли может удовлетворить физика, не перестающего интуитивно отождествлять (так сказать, «по построению») наблюдаемые им на практике величины со средними значениями, получаемыми в рамках реально работающей теории (т. е. не основывающейся на только в принципе существующих, но неизвестных нам точных решениях механики) как средними по распределению, тем более что сами величины упомянутых «наблюдаемых» измеряются пусть с помощью очень совершенных, но все же реальных приборов, показания которых никак не соответствуют в чистом виде среднему по времени в силу конкретных их конструктивных особенностей, их размеров, инерционности и т. д. и т. п.

Из всего сказанного выше становится понятным, что в последующем изложении нам придется пользоваться аппаратом теории вероятностей, однако тех сведений из этого раздела математики, которые нам реально понадобятся, так немного и они настолько общеприняты, что вряд ли целесообразно выделять этот материал в отдельный параграф или специальное дополнение. Приводя их здесь, в конце вводного параграфа, мы одновременно договоримся об обозначениях и терминологии.

Итак, пусть $x = \{x_1, x_2, \ldots\}$ — совокупность величин, фиксирующих микроскопическое состояние системы. В случае, если $x$ принимает непрерывный ряд значений, мы обозначаем вероятность обнаружить систему в состоянии, параметры которого находятся в интервале значений $(x, x + dx) = (x_1, x_1 + dx;\ x_2, x_2 + dx_2)$, как

$$w(x)\,dx = w(x_1,\ x_2, \ldots)\,dx_1\,dx_2 \ldots .$$

Если $x$ дискретно, то будем писать для вероятности обнаружить систему в состоянии, фиксируемом данным набором $x$, как $w_x$. Условие нормировки по отношению к плотности вероятности $w(x)$ и распределению $w_x$ предполагается всегда выполненным:

$$\int w(x)\,dx = \int w(x_1,\ x_2, \ldots)\,dx_1\,dx_2 \ldots = 1; \quad \sum_{(x)} = w_x = 1.$$

Пусть $F(x)$ (или $F_x$) — значение некоторой динамической величины для системы, находящейся в состоянии, определяемом данным набором $x$. Тогда статистическое

среднее (или математическое ожидание) этой величины определяется как

$$\overline{F} = \int F(x)w(x)\,dx \quad \text{или} \quad \overline{F} = \sum_{(x)} F_x w_x,$$

среднее квадратичное отклонение от среднего значения (или дисперсия величины $F$) определяется как

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{\left(F - \overline{F}\right)^2} = \overline{F^2} - 2\overline{F \cdot \overline{F}} + \left(\overline{F}\right)^2 = \overline{F^2} - \left(\overline{F}\right)^2,$$

а относительная флуктуация величины $F$ — как

$$\delta_F = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\overline{F}}$$

— безразмерная характеристика статистического разброса величины $F$ около своего среднего значения.

Наконец, два элементарных свойства функции распределения $w$. Первое — теорема о свертке: если задано распределение $w(x_1, x_2)$ по переменным $x_1$ и $x_2$, то распределение только по $x_1$ определяется как

$$w(x_1) = \int w(x_1, x_2)\,dx_2 \quad \text{или} \quad w_{x_1} = \sum_{(x_2)} w_{x_1 x_2}.$$

И последнее: если величины $x_1$ и $x_2$ статистически независимы друг от друга (т. е. значения одной никоим образом не влияют на выбор значений другой), то распределение $w(x_1, x_2)$ мультипликативно:

$$w(x_1, x_2) = w_1(x_1)w_2(x_2).$$

Мы рассмотрели случаи, когда $x$ является или непрерывной, или дискретной величиной. Однако часто бывает, что обе эти возможности сосуществуют (например, некоторые $x_i$ дискретны, некоторые непрерывны, а некоторые до определенного значения дискретны, а дальше непрерывны и т. д.). Мы видели, что формальное описание дискретного и непрерывного вариантов является фактически одинаковым, и мы не внесем никакой путаницы, если в смешанных случаях будем использовать любую из записей, подразумевая выполнение соответствующих случаю операций суммирования или интегрирования.

## § 2. Задание микроскопического состояния системы $N$ тел. Некоторые общие сведения из квантовой и классической механики

Задав рассматриваемую нами статистическую систему в соответствии с требованиями микроскопической теории, мы должны вспомнить теперь, как фиксируется состояние этой системы при микроскопическом ее описании. Мы остановимся ниже на двух общеупотребительных вариантах такого микроскопического описания, а также напомним весьма кратко необходимые нам в дальнейшем положения квантовой теории и классической механики.

### а) Микроскопическое состояние как чистое механическое состояние

Используя терминологию квантовой механики, мы говорим, что микроскопическое состояние $k$ системы задано как чистое квантовомеханическое состояние, если задана волновая функция

$$\psi_k = \psi_k(q, t), \quad q = \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$$

(для определенности мы используем координатно-временное представление, хотя не исключены и другие), такая, что величина $\psi_k^* \psi_k \, dq$ есть вероятность обнаружить у системы, находящейся в состоянии $k$, в момент времени $t$ значения величин $q$ в интервале $(q, q + dq)$. Так как полная вероятность обнаружить $q$ равным любому из допустимых значений равна единице, то волновая функция принадлежит к классу нормируемых:

$$\int \psi_k^*(q, t)\psi_k(q, t) \, dq \equiv (\psi_k^*, \psi_k) = 1.$$

Кроме того, в соответствии с приписываемым волновой функции смыслом она подчинена математическим требованиям достаточной гладкости (непрерывность функции $\psi$ и ее производных), интегрируемости в любой конечной области пространства координат, достаточно быстрого убывания при удалении какого-либо из аргументов $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_1$ на бесконечность и т. д.

Каждой динамической величине $F(q, p)$, определяемой в классической теории как функция координат $q = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ и импульсов $p = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ всех частиц (т. е. как однозначная функция механического состояния системы), в квантовой механике сопоставляется линейный самосопряженный оператор $\widehat{F}$ по правилу (в координатно-временном представлении)

$$F(q, p) \to \widehat{F} = F(\widehat{q}, \widehat{p}),$$

где для каждого $i = 1, 2, \ldots, N$

$$\widehat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i; \quad \widehat{\mathbf{p}}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$$

и где $\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ эрг · с — постоянная Планка (M. Planck, 1900). Если система находится в состоянии, фиксируемом волновой функцией $\psi_k$, то значение динамической величины $F(q, p)$ определяется как квантовомеханическое среднее:

$$F_k = (\psi_k^*, \widehat{F}\psi_k) \equiv \int \psi_k^*(q, t)\widehat{F}\psi_k(q, t) \, dq.$$

Линейность операторов квантовой механики

$$\widehat{F}(\psi_1 + \psi_2) = \widehat{F}\psi_1 + \widehat{F}\psi_2, \quad \widehat{F}\alpha\psi = \alpha\widehat{F}\psi,$$

выражает квантовомеханический принцип суперпозиции состояний, а условие их самосопряженности (или эрмитовости) обеспечивает действительность квантовомеханических средних $F_k$ (при условии, что оператор $\widehat{F}$ соответствует физической динамической характеристике системы).

Последнее условие можно записать следующим образом. Пусть имеются операторы $\widehat{F}$ и $\widehat{F}^T$, такие, что

$$(\psi^*, \widehat{F}\varphi) = (\varphi, \widehat{F}^T\psi^*) \quad \text{или} \quad \int \psi^* \widehat{F}\varphi \, dq = \int \varphi \widehat{F}^T \psi^* \, dq,$$

где $\psi$ и $\varphi$ — любые функции состояния системы. Тогда оператор $\widehat{F}^T$ называется транспонированным по отношению к оператору $\widehat{F}$. Введем операцию эрмитового сопряжения, которую в отличие от комплексного сопряжения будем обозначать крестиком:

$$\widehat{F}^+ = \left(\widehat{F}^T\right)^*.$$

Тогда

$$\left(\psi^*, \widehat{F}\varphi\right) = \left(\varphi, \widehat{F}^T\psi^*\right) = \left(\varphi^*, \widehat{F}^+\psi\right)^*,$$

и требование самосопряженности оператора $\widehat{F}^+ = \widehat{F}$ автоматически обеспечивает действительность средних $F_k$:

$$F_k^* = \left(\psi_k^*, \widehat{F}\psi_k\right)^* = \left(\psi_k, \widehat{F}^*\psi_k^*\right) = \left(\psi_k^*, \widehat{F}^{*T}\psi_k\right) = \left(\psi_k^*, \widehat{F}^+\psi_k\right) = \left(\psi_k^*, \widehat{F}\psi_k\right) = F_k.$$

Волновая функция такого квантовомеханического состояния подчинена уравнению движения — так называемому уравнению Шредингера (E. Schrödinger, 1926), являющемуся основным уравнением нерелятивистской квантовой механики:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(q,t) = \widehat{H}\psi(q,t),$$

где $\widehat{H}$ — оператор Гамильтона, построенный из функции Гамильтона $H(p,q)$ по сформированному выше общему правилу $\widehat{H} = H(\widehat{q},\widehat{p})$. Это уравнение должно быть дополнено начальными и граничными условиями, которые соответствовали бы характеру решаемой квантовомеханической задачи.

Если положить

$$\psi(q,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(q),$$

то временное уравнение Шредингера превращается в уравнение для стационарных состояний

$$E\psi(q) = \widehat{H}\psi(q),$$

решение которого в классе допустимых функций $\psi(q)$ (напомним, что тривиальное решение $\psi(q) = 0$ исключается условием нормировки $(\psi^*, \psi) = 1$) представляет собой проблему определения собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона при заданных конкретных граничных условиях, т. е. задачу математической физики. Известно, что такие задачи имеют решение не при любых значениях $E$, а только при некоторых $E = E_n$:

$$\widehat{H}\psi_n(q) = E_n\psi_n(q),$$

где индекс $n$ означает набор так называемых квантовых чисел (или просто 1, 2, 3, ...), определяющих данное стационарное состояние $\psi_n$ и соответствующее ему значение $E_n$.

Таким образом, согласно квантовой механике энергия системы пробегает спектр в общем случае дискретных значений (не исключается и возможность непрерывного спектра). Вообще говоря, $E_n = \left(\psi_n^*, \widehat{H}\psi_n\right)$, т. е. $E_n$ — это квантовомеханическое среднее значение энергии для системы, находящейся в состоянии $\psi_n$. Мы говорим о величинах $E_n$ как о точных значениях энергии системы потому, что дисперсия, характеризующая разброс энергии около среднего значения (причем дисперсия не только квадратичная, но и любого более высокого порядка), для этого состояния равна нулю:

$$\left(\psi_k^*, \widehat{H}^2\psi_n\right) - \left(\psi_n^*, \widehat{H}\psi_n\right)^2 = E_n^2 - E_n^2 = 0.$$

Так как наша ближайшая задача состоит в построении аппарата равновесной статистической механики (не содержащей времени $t$), то система собственных функций оператора Гамильтона $\{\psi_n\}$ (она и полна, и может быть ортонормирована, и как решение стационарной задачи не зависит от $t$) вполне может быть использована для фиксации всех возможных микроскопических стационарных состояний системы, причем, так как сами функции $\psi_n(q)$ нам в основном и не понадобятся, эту фиксацию можно осуществить, задавая «индекс» $n$ — совокупность квантовых чисел, определяющих данное стационарное состояние системы и ее энергию $E_n$. Отметим особо, что уровни энергии $E_n$, как правило, вырождены, т. е. одному и тому же значению энергии соответствует несколько несовпадающих функций $\psi_n(q)$, причем кратность этого вырождения $\omega(E_n)$ в системах $N$ тел может быть очень большой и, как правило, сильно возрастающей с ростом $N$. Исключение составляет, по-видимому, только основное состояние системы $\psi_0$, соответствующее минимальному значению энергии $E_0$, $\psi_0 \leftrightarrow E_0$. Это утверждение следует из анализа задачи на определение минимума функционала, определяющего энергию системы, с дополнительным условием нормировки для варьируемой $\psi$-функции:

$$\mathscr{E} = (\psi^*, \widehat{H}\psi) = \int \psi^*(q)\widehat{H}\psi(q)\,dq = \min, \quad (\psi^*, \psi) = 1,$$

или соответствующей задачи на безусловный экстремум функционала $\left(\psi^*, (\widehat{H}-E)\psi\right)$, где $E$ теперь играет роль множителя Эйлера (варьирование этого функционала по $\delta\psi^*$ или $\delta\psi$ сразу дает стандартное уравнение Шредингера). Мы не будем приводить здесь подробностей этого чисто математического исследования.

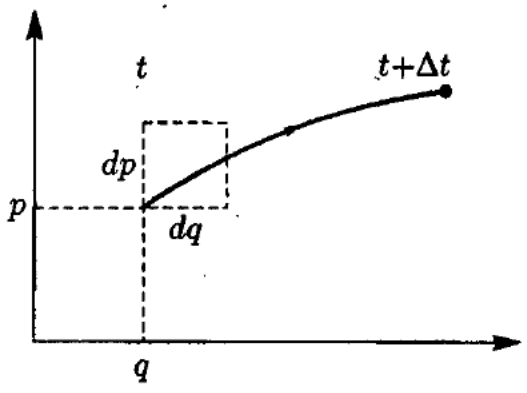



**Рис. 3.** Схематическое изображение эволюции классической системы как движения точки в фазовом пространстве импульсов $p = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ и координат $q = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$

Чтобы перейти от общего случая к классическому описанию систем $N$ частиц, мы могли бы воспользоваться процедурой квазиклассического перехода (именно в результате этого перехода появляются траектории отдельных частиц и другие атрибуты классического рассмотрения) и получить все, что надо, так сказать, без идейных затрат. Но нас сейчас интересуют не квантовые поправки и не критерии классичности системы, а лишь способ фиксации состояния. Поэтому вспомним просто механику, в которой микроскопическое состояние материальных точек можно полностью определить, задав в какой-либо определенный момент времени $t$ их координаты $q = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ и импульсы $p = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$. Иными словами, микроскопическое состояние классической системы можно задать как точку $(q, p) = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ в $6N$-мерном пространстве импульсов и координат частиц, которое называется *фазовым пространством*. Эволюция этого состояния описывается уравнениями классической механики, например системой канонических уравнений Гамильтона (W. Hamilton, 1834)

$$(\dot{\mathbf{r}}_\alpha)_i = \frac{\partial H}{\partial (p_\alpha)_i}; \quad (\dot{p}_\alpha)_i = -\frac{\partial H}{\partial (r_\alpha)_i}; \quad \alpha = x, y, z; \quad i = 1, 2, \ldots, N,$$

где точка сверху означает полную производную по времени $t$, в соответствии с которыми эта точка перемещается с течением времени в $6N$-мерном пространстве, образуя фазовую траекторию (рис. 3).

### б) Микроскопическое состояние как смешанное механическое состояние

Задание микроскопического состояния системы с помощью волновой функции $\psi_k$ — не единственная возможность, используемая в квантовой механике. Почти одновременно со шредингеровским формализмом Джон (Янош) фон Нёйманн (J. Neumann, 1927) предположил иную возможность фиксации состояния системы, заключающуюся в следующем. Пусть $\psi_n$ — чистые состояния, в которых может находиться система (для определенности мы положили $k \equiv n$). Сопоставим каждой функции $\psi_n$ число $w_n \geqslant 0$, указывающее, какова вероятность обнаружить систему в чистом состоянии $n$ (естественно, что $\sum\limits_n w_n = 1$). Тогда совокупность всех волновых функций $\psi_n$ и сопоставляемых им чисел $w_n$, $\{\psi_n; w_n\}$, определит микроскопическое состояние системы как смешанное квантовомеханическое состояние (как неинтерферирующую смесь чистых состояний). В этом варианте квантовой теории микроскопическое состояние определяется совокупностью величин, которую можно представить матрицей, а матрицу — как оператор и т. д. Однако в задачи данной части курса не входит введение статистического оператора $\hat{\rho}$, это будет сделано в кинетическом разделе (см. том 3, гл. 5). Наблюдаемые величины теперь определяются как средние от квантовомеханических средних (для каждого чистого состояния $n$ величина $F$ принимает значение $F_n$, а каждое состояние $n$ входит с вероятностным весом $w_n$):

$$\overline{F} = \sum_n w_n \left(\psi_n^*,\ \hat{F}\psi_n\right) = \sum_n w_n F_n\,,$$

и мы видим, что это как раз то, что в соответствии с предварительными соображениями нам хотелось бы иметь, т. е. определение микроскопического состояния как смешанного состояния органически входит в статистический формализм.

Однако квантовая механика не дает способа определения чисел $w_n$. С ее помощью можно ввести систему функций $\psi_n$ (например, использовать для этого собственные функции оператора Гамильтона), можно определить эволюцию заданного смешанного состояния как следствие уравнения Шредингера (см. том 3), но она не дает самих $w_n$. Поэтому наша ближайшая задача состоит в том, чтобы определить из немеханических соображений (если таковые вообще найдутся) структуру смешанного состояния, т. е. вид распределения $w_n$ для одного частного, но принципиально важного случая — для термодинамически равновесной статистической системы.

В пределе классической механики все аналогично, но как всегда как-то проще и привычнее. Наша задача — поставить в соответствие механическому состоянию $(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ (т. е. точке $x = (q, p)$ в фазовом пространстве) функцию распределения $w(x, t)$, такую, что величина $w(x, t)\,dx$, где

$$dx = dq\,dp = d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\,d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N,$$

определяет вероятность обнаружить систему в момент $t$ в бесконечно малом объеме $dq\,dp$ фазового пространства, см. рис. 3. Это и будет классическим аналогом смешанного состояния фон Нёйманна. Заметим сразу, что не украшенная терминологией XX века эта возможность описания системы многих тел с помощью функций распределения по ее микроскопическим состояниям (разумеется, «чистым» и классическим) более, чем за 70 лет до реинкарнации этой идеи в квантовом варианте, была введена и использована в работах Максвелла и Больцмана (см. § 6 этой главы).

Чтобы не оставалось ощущения неудовлетворенности в отношении возможностей механики в деле определения структуры функции распределения $w$, рассмотрим

этот вопрос немного подробнее на примере классической системы. Как мы уже говорили, механика может определить лишь уравнение движения для $w(x,t)$, но не ее вид. Это уравнение называется уравнением Лиувилля, и последовательный его вывод из уравнений механики содержится в том разделе, который посвящен кинетическим уравнениям (см. том 3), где оно является отправным пунктом дальнейшего исследования неравновесных систем. Здесь же мы приведем лишь интерпретацию этого уравнения и обсудим, что оно может дать для равновесной теории.

Так как $w(x,t)$ является функцией распределения по состоянию системы с фиксированным числом частиц $N$, т. е. в нашем случае в пространстве $x$ нет ни стоков, ни источников, и для любого момента

$$\int w(t,x)\,dx = \int w(t,q,p)\,dq\,dp = 1$$

(как говорят, количество «$w$-жидкости» в фазовом пространстве $x$ сохраняется), то вполне естественно, что сама функция $w(x,t)$ удовлетворяет в этом пространстве уравнению непрерывности (строгое доказательство этого факта см. том 3, гл. 5)

$$\frac{\partial w(t,x)}{\partial t} + \operatorname*{div}_{(x)}(\dot{x}w(t,x)) = 0,$$

где $\dot{x} = (\dot{q},\dot{p})$ — $6N$-мерная скорость (операция дивергенции тоже определена в $6N$-мерном пространстве $x = (q,p)$). Выразим эти скорости в соответствии с уравнениями движения механики с помощью уравнений Гамильтона. Опуская индексы суммирования $\alpha$ и $i$, в условной записи будем иметь

$$\operatorname*{div}_{(x)}(\dot{x}w) \equiv \sum\left(\frac{\partial}{\partial q}(\dot{q}w) + \frac{\partial}{\partial p}(\dot{p}w)\right) = \sum\left(\frac{\partial}{\partial q}\left(w\frac{\partial H}{\partial p}\right) - \frac{\partial}{\partial p}\left(w\frac{\partial H}{\partial q}\right)\right).$$

Поэтому в окончательном виде получаем уравнение Лиувилля (J. Liouville, 1838) — уравнение движения для функции $w(x,t)$:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum\left(\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial w}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial w}{\partial q}\right) = \{H,w\}_{\text{кл}},$$

где фигурными скобками справа обозначены классические скобки Пуассона.

Заметим теперь, что если мы захотим получить полное решение этого линейного дифференциального уравнения в частных производных первого порядка относительно функции $w(t,\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N)$, то нам необходимо предварительно решить систему из $6N$ уравнений в полных производных (уравнения для характеристик), например, по переменной $(r_x)_1 = x_1$:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dq_{i\alpha}}{dx_1} &= \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\Big/\frac{\partial H}{\partial x_1},\\
\frac{dp_{i\alpha}}{dx_1} &= -\frac{\partial H}{\partial q_{i\alpha}}\Big/\frac{\partial H}{\partial x_1},\\
\frac{dt}{dx_1} &= 1\Big/\frac{\partial H}{\partial x_1}.
\end{aligned}\right\} \quad \text{кроме} \quad i=1, \quad \alpha = x;$$

Легко видеть, что эти уравнения полностью эквивалентны уравнениям движения в форме Гамильтона (если бы мы написали их в виде производных не по $x_1$, а по $t$, то сразу бы получили систему гамильтоновых уравнений в стандартной форме). Решение системы первых $6N-1$ уравнений (речь идет сейчас не о практическом

решении, а о существовании такого решения в принципе), не содержащих времени $t$ (напомним, что у нас $H = H(q, p)$), определяет интегралы движения вида

$$I_i(q, p) = C_i, \quad i = 1, 2, \ldots, 6N - 1,$$

а последнее уравнение — интеграл движения, зависящий от $t$ явно:

$$I_{6N}(p, q) + t = C_{6N}, \quad \text{где} \quad I_{6n} = -\int_{x_0}^{x_1} \left(\frac{\partial H}{\partial x_1'}\right)^{-1} dx_1'.$$

Согласно общим правилам решения уравнений в частных производных первого порядка общее решение уравнения Лиувилля имеет вид произвольной функции от всех интегралов движения:

$$w(t, q, p) = \Phi\big(I_1(q, p), \ldots, I_{6N-1}(q, p),\ I_{6N}(q, p) + t\big).$$

Характерно, что для получения такого общего решения нам необходимо предварительно полностью решить систему уравнений Гамильтона, т. е. задачу о чисто механическом движении систем, от рассмотрения которой мы по ряду причин уже отказались.

В рассматриваемом в данной главе случае равновесных систем ситуация не проще. Так как в этом случае функция $w$ не должна явно зависеть от времени, $\partial w/\partial t = 0$, то согласно уравнению Лиувилля

$$\big\{H(q, p),\ w(q, p)\big\}_{\text{кл}} = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial w}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial w}{\partial q}\right) = 0,$$

а зависимость равновесной функции распределения $w$ от $q$ и $p$ в самом общем случае определяется произвольной ее зависимостью от $6N - 1$ интегралов движения

$$w(q, p) = \Phi\big(I_1(q, p), \ldots, I_{6N-1}(q, p)\big).$$

Далее весьма соблазнительным был бы спекулятивный подход (успех которого основывается, естественно, на предварительном знании результата), основывающийся на предположении (правомерность которого, конечно, зависит от точки зрения и принимаемого уровня строгости рассмотрения), что существенную роль в этой зависимости $\Phi$ играют только те интегралы $I_i$, которые выражают общие свойства системы $N$ тел как единого объекта, т. е. имеющие макроскопический характер и не содержащие сведений об индивидуальном движении (траекториях и т. п.) отдельных частиц системы. Таких интегралов движения немного. Это — полная энергия $E = H(q, p)$, полный импульс системы $\mathbf{P}(q, p)$ и момент количества движения $\mathbf{M}(q, p)$. Так как в гл. 1 мы договорились считать равновесную систему неподвижной относительно наблюдателя, то $\mathbf{P} = 0$ и $\mathbf{M} = 0$, и остается только зависимость $w$ от гамильтониана

$$w(q, p) = \Phi(H(q, p)).$$

Несмотря на привлекательность приведенных рассуждений, они годятся лишь в качестве интерпретации того результата, к которому мы в конце концов придем.

В квантовом случае ситуация аналогична. Для равновесной системы в соответствии с квантовым уравнением движения для статистического оператора $\hat{\rho}$

$$\big\{\hat{H}, \hat{\rho}\big\}_{\text{кв}} = \frac{1}{i\hbar}\big(\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}\big) = 0.$$

Этому уравнению удовлетворяет любая функция оператора $\widehat{H}$ и всех коммутирующих с ним операторов динамических величин для данной системы $N$ тел. Как и в классике, никаких указаний на то, какие операторы входят в эту зависимость и как она выражается математически, естественно, это уравнение не дает, хотя заранее очевидно, что решение $\widehat{\rho} = \Phi(\widehat{H})$ ему автоматически удовлетворяет.

### в) Дискретность микроскопических величин и непрерывность термодинамических параметров

Эта проблема для нас новой не является. Мы уже использовали символ $dN$, хотя сама величина $N$ дискретна и минимальный шаг этой величины $\Delta N = 1$. Но мы уже договорились считать $dN \gg \Delta N = 1$ и понимать изменение величины $N$ в масштабе общего числа частиц системы $N \sim N_0$, т. е. $dN/N = d\ln N \ll 1$. Сама величина $dN$ выступала, таким образом, как макроскопическая бесконечно малая величина, как бесконечно малая доля числа частиц, исчисляющегося в молях вещества.

У нас теперь появляется еще одна аналогичная проблема: энергия системы принимает дискретные значения, а в макроскопической теории фигурируют не только функции энергии $\mathscr{E}$, но и дифференциал $d\mathscr{E}$. Рассмотрим эту ситуацию с качественной точки зрения, вполне достаточной для наших дальнейших целей.

Энергетический спектр системы из $N$ молекул можно представить себе как бы складывающимся из двух частей: спектр (обычно дискретный), обусловленный квантовыми переходами из состояния в состояние, происходящими в отдельных молекулах, — это задача квантовой механики данной конфигурации атомов (т. е. задача нескольких тел), и спектр, обусловленный тепловым, в частности (в простейшем случае системы типа газа) поступательным, движением частиц, — это специфически $N$-тельный эффект. Ради быстрейшего получения качественных оценок пренебрежем взаимным возмущением этих микроскопических движений и рассмотрим характерные особенности последнего, как непосредственно связанного с многочастичностью статистической системы. Более того, чтобы квантовая задача, связанная с интересующей нас частью спектра, решалась бы сразу, еще более упростим рассмотрение, положив, что система состоит из $N$ одинаковых частиц, помещенных в кубический сосуд объемом $V = L^3$, причем частицы даже не взаимодействуют друг с другом. Тогда стационарное уравнение Шредингера для такой идеальной системы

$$\widehat{H}\psi(q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\widehat{p}_i^2}{2m}\psi(q) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla_i^2\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = E_{\text{полн}}\psi(q)$$

допускает разделение переменных $\psi(q) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\ldots\psi_N(\mathbf{r}_N)$, и мы получаем серию одночастичных уравнений

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi(\mathbf{r}_i) = E_i\psi(\mathbf{r}_i), \quad E_{\text{полн}} = \sum_{i=1}^{N} E_i,$$

каждое из которых в свою очередь распадается на три (если положить $\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$) одномерных одинакового вида уравнения с граничными условиями, соответствующими случаю непроницаемых для частиц стенок:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = E\psi(x), \quad \psi(0) = \psi(L) = 0.$$

Решение этой самой простой задачи квантовой механики получается элементарно. Для волновой функции имеем

$$\psi_n(x) = C \sin k_n x, \quad k_n = \frac{\pi n}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

для спектра энергии

$$E_n = \frac{(\hbar k_n)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n^2}{L^2}.$$

Энергия $i$-й частицы определится тогда (все целые числа $n$ начинаются с единицы) как

$$(E)_{\left(n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}\right)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(n_x^{(i)}\right)^2 + \left(n_y^{(i)}\right)^2 + \left(n_z^{(i)}\right)^2\right],$$

а общая энергия — как сумма по $i$ этих выражений. Поэтому для интервала между энергетическими уровнями всей ли системы или одномерной задачи имеем, опуская все ставшие ненужными индексы,

$$\Delta E = \Delta(E_n) \sim \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{2n\Delta n}{L^2}.$$

Чтобы оценить эту величину для статистической системы, мы должны учесть, что числа $n$ для реальных термодинамических состояний (в данном случае идеального газа) это не 1, 2, 3, а какие-то достаточно большие значения. Обозначая буквой $\varepsilon$ среднюю энергию системы в расчете на одну частицу (на одну степень свободы в нашем случае тогда придется $\varepsilon/3$), получим оценку для среднего числа $n$:

$$\overline{\left(\frac{n}{L}\right)} \sim \sqrt{\overline{\left(\frac{2mE_n}{\hbar^2\pi^2}\right)}} \sim \frac{\sqrt{m}}{\hbar\pi}\sqrt{\varepsilon},$$

и поэтому для интервала между энергетическими уровнями получаем

$$\Delta E_n \sim \frac{\hbar^2\pi^2}{m} \frac{\sqrt{m}}{\hbar\pi}\sqrt{\varepsilon}\frac{\Delta n}{L}.$$

В предельном статистическом случае $N \to \infty$, $v = L^3/N = \text{const}$ для $\Delta E_n$ получаем характерную асимптотическую зависимость (мы опустили все множители, не меняющиеся при предельном переходе)

$$\Delta E_n \sim \frac{1}{L} \sim N^{-1/3},$$

показывающую, что в пределе $N \to \infty$ спектр энергии становится практически непрерывным (такой спектр в обиходе называют часто квазидискретным).

Этот важный для дальнейшего результат можно было получить, не решая задачи о движении частиц в потенциальном ящике $0 < x < L$. Действительно, для каждой из частиц неопределенность в координате $\Delta x = L$ определяет в соответствии с соотношением Гейзенберга (W. Heisenberg, 1927) неопределенность импульса, равную $\Delta p = \pi\hbar/L$. Так как энергия частицы, совершающей поступательное движение, $E \sim p^2/2m$, то $\Delta E \sim (p/m)\Delta p$, откуда в среднем (полагаем $\overline{E} = \varepsilon$)

$$\Delta E \sim \frac{p}{m}\Delta p \sim \frac{\sqrt{m\varepsilon}}{m}\Delta p \sim \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}\frac{\pi\hbar}{L} \sim \frac{1}{L} \sim N^{-1/3}.$$

Заметим теперь, что уровни $E_{\text{полн}}$ нашей идеальной системы многократно вырождены за счет огромного числа возможностей набрать одно и то же значение

суммы из чисел $n^2$ с различными индексами (для системы из $N$ частиц квантовых чисел $n$ будет $3N$). Включение взаимодействия частиц $\Phi_{ij}$ снимет (или частично снимет) это вырождение. При этом полученная оценка $\Delta E \sim N^{-1/3}$ может оказаться лишь завышенной (т. е. реально энергетические уровни расположены еще плотнее, чем в идеальном случае $\Phi_{ij} = 0$). В дальнейшем нас вполне удовлетворит полученная выше «мажорирующая» оценка $\Delta E_n \sim N^{-1/3}$.

Теперь мы можем сопоставить величину $\Delta E_n$ с дифференциально малым приращением энергии $d\mathscr{E}$, фигурирующим в макроскопической теории. Как мы видели, термодинамические дифференциальные величины, несмотря на то что они обозначаются с помощью символа $d$, выражая определенное, хотя и относительно очень малое, изменение этой величины, не подвержены статистической предельной процедуре: все соотношения равновесной (квазистатической) термодинамики, как мы видели в томе 1, пишутся для случаев, когда предельный статистический переход $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$ уже совершен. Поэтому $d\mathscr{E}$ — физически малое ($d\mathscr{E} \ll \mathscr{E}$), но послепредельное приращение энергии — в данном случае величины аддитивного типа (так как $\mathscr{E} = N\varepsilon$, то $d\mathscr{E} = N d\varepsilon \sim N^1$, в то время как $\Delta E_n \sim N^{-1/3}$), и поэтому величина $d\mathscr{E}$ выступает как макроскопическая бесконечно малая величина, такая, что

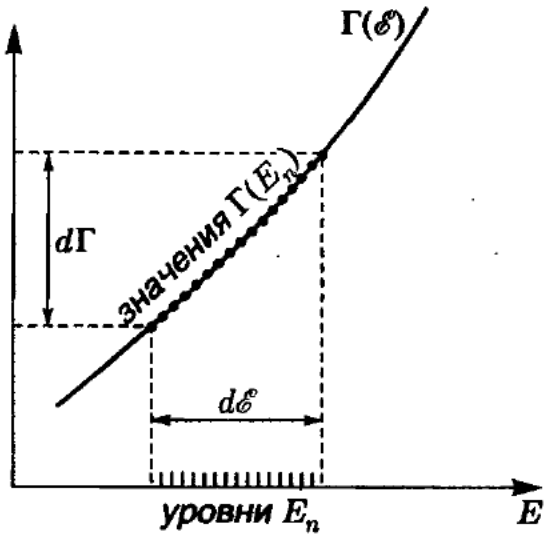



**Рис. 4.** К аппроксимации функции дискретного аргумента $\Gamma(E_n)$ непрерывной в масштабе макроскопически бесконечно малых изменений аргумента величиной $\Gamma(\mathscr{E})$

$$d\mathscr{E} \gg \Delta E_n.$$

Далее, в теории фигурируют величины $\Gamma(E)$, являющиеся функциями энергии. С микроскопической точки зрения это тоже (как и $E$) дискретные величины (рис. 4). Но в масштабе макроскопического бесконечно малого изменения $\mathscr{E} \to \mathscr{E} + d\mathscr{E}$ эта величина $\Gamma(E)$ может быть заменена непрерывной (линия, проходящая через точки $\Gamma(E_n)$), а ее производная $d\Gamma/d\mathscr{E}$ может пониматься в «сглаженном» смысле как тангенс угла наклона линии, соединяющей точки $\Gamma(E_n)$ (нам вполне достаточно этого весьма грубого варианта сглаживания, хотя, конечно, существуют и другие).

## г) Теорема о вариации собственных значений оператора Гамильтона $H$

Пусть $x$ — некоторый параметр системы, не зависящий ни от $t$, ни от $q$ (например, $x$ характеризует интенсивность внешнего поля). Проварьируем стационарное уравнение Шредингера

$$\widehat{H}(x)\psi_n(q, x) = E_n(x)\psi_n(q, x),$$

имея в виду изменение внешнего параметра $x$:

$$\delta\widehat{H}\psi_n + \widehat{H}\delta\psi_n = \delta E_n\psi_n + E_n\delta\psi_n.$$

Умножим каждое слагаемое этого равенства слева на $\psi^*(q, x)$ и проинтегрируем по $q$. Используя сокращенное обозначение этой операции, получаем

$$(\psi_n^*,\ \delta\widehat{H}\psi_n) + (\psi_n^*,\ \widehat{H}\delta\psi_n) = (\psi_n^*,\ \psi_n)\delta E_n + (\psi_n^*,\ \delta\psi_n)E_n.$$

Так как оператор Гамильтона является самосопряженным, $\widehat{H} = \widehat{H}^+$, то

$$(\psi_n^*, \widehat{H}\delta\psi_n) = (\delta\psi_n^*, \widehat{H}^+\psi_n)^* = E_n(\delta\psi_n^*, \psi_n)^* = E_n(\psi_n^*, \delta\psi_n),$$

и мы, полагая функцию $\psi_n$ нормированной, $(\psi_n^*, \psi_n) = 1$, получаем

$$\delta E_n(x) = (\psi_n^*, \delta\widehat{H}(x)\psi_n),$$

т. е. вариация собственного значения оператора $H$ равна квантовомеханическому среднему от вариации гамильтониана. Этот результат заранее не очевиден, так как, варьируя величину $E_n(x) = (\psi_n^*(x), \widehat{H}(x)\psi_n(x))$ по $x$, мы получим правильный результат, если как бы не будем варьировать по $x$ функции $\psi_n^*$ и $\psi_n$. Для производной величины $E_n$ по внешнему параметру $x$ имеем аналогичную теорему

$$\frac{\partial E_n}{\partial x} = \left(\psi_n^*, \frac{\partial\widehat{H}}{\partial x}\psi_n\right).$$

Мы ограничились в этом параграфе приведенными выше сведениями из квантовой механики, которых нам будет вполне достаточно для изложения основного материала настоящей главы. По мере необходимости в дальнейшем мы будем напоминать те или иные результаты квантовомеханического рассмотрения, которые будут нам необходимы при решении конкретных статистических проблем.

## § 3. Микроканоническое распределение Гиббса

Перейдем теперь к рассмотрению основной задачи данной главы: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, надо определить структуру смешанного состояния $\{w_n\}$, т. е. ввести распределение по микроскопическим состояниям $w_n$ так, чтобы средние, вычисляемые с его помощью, соответствовали бы наблюдаемым макроскопическим величинам, т. е. тем, которые фигурируют в соотношениях квазистатической макроскопической термодинамики. Имеется ряд вариантов $w_n$, эквивалентных и в термодинамическом смысле, и по построению. В этом и двух следующих параграфах мы рассмотрим три из них, из которых два последних наиболее употребительны на практике, а при рассмотрении первого наиболее четко выявляются основные принципы равновесной статистической механики. Все эти распределения принадлежат Джосайе Вилларду Гиббсу (J. W. Gibbs) и носят его имя. Он ввел их в 1901–1902 гг., когда никакой квантовой механики человечество еще не знало (она появилась 25 лет спустя), но идеи, которые он вложил в эти распределения, оказались общими и совершенно нечувствительными к типу микроскопической теории. Мы сразу проведем наше рассмотрение на квантовом уровне, а затем отдельно совершим переход к классическому варианту описания микроскопических состояний и соответственно к классической статистической механике.

### а) Функция распределения для адиабатически изолированной статистической системы

Из рассмотренных нами в вводном параграфе к этой главе возможностей выбора макроскопических параметров равновесной системы воспользуемся той из них, которая не включала в себя ни одного специфически термодинамического параметра: поместим систему в сосуд с адиабатическими стенками (способ $(\alpha)$), т. е. зафиксируем макроскопическое состояние с помощью параметров $\mathscr{E}$, $x = (V, a)$, $N$, каждый их которых имеет вполне определенный механический смысл.

В случае, когда микроскопическое значение энергии пробегает дискретный ряд значений $E_n$, договоримся считать, что задаваемое произвольно значение $\mathscr{E}$ совпадает для определенности с ближайшим по уровню энергии $E_n \leqslant \mathscr{E} < E_{n+1}$. Допускаемая при этом «ошибка» будет порядка $\Delta E_n \sim N^{-1/3}$ (напомним, что сама энергия $\mathscr{E} = N\varepsilon \sim N^1$). В этом случае говорят, что состояния системы заданы на энергетической поверхности $\mathscr{E}$ — терминологический реликт классической теории, в которой макроскопические состояния рассматриваются как точки в фазовом пространстве. Однако с физической и теоретической точек зрения такую фиксацию энергии вообще невозможно осуществить: энергия $E$ всегда задается с некоторым отличным от нуля разбросом $\mathscr{E} \leqslant E \leqslant \mathscr{E} + \delta\mathscr{E}$ (в этом случае говорят, что состояния системы заданы в энергетическом слое $\delta\mathscr{E}$). Относительно конструктивных деталей этого энергетического слоя что-либо определенное заранее сказать трудно. Однако, определяя допустимый разброс $\delta\mathscr{E}$, мы должны прежде всего позаботиться о том, чтобы он в масштабном отношении был бы значительно меньше физически бесконечно малого изменения энергии $d\mathscr{E}$:

$$\delta\mathscr{E} \ll d\mathscr{E},$$

а так как для системы $N$ тел $d\mathscr{E} = N d\varepsilon \sim N^1$, то с целью обеспечить необходимое неравенство в предельном статистическом случае $N \to \infty$, $v = \text{const}$ мы можем допустить лишь следующие варианты асимптотического поведения величины $\delta\mathscr{E}$:

$$\delta\mathscr{E} \sim N^{1-\alpha}, \quad 0 < \alpha \leqslant \frac{4}{3}.$$

Для математического описания этого $\delta\mathscr{E}$-слоя определим квазикронекеровскую $\Delta$-функцию, равную единице, когда ее аргумент по модулю меньше $\delta\mathscr{E}$, и нулю в противоположном случае:

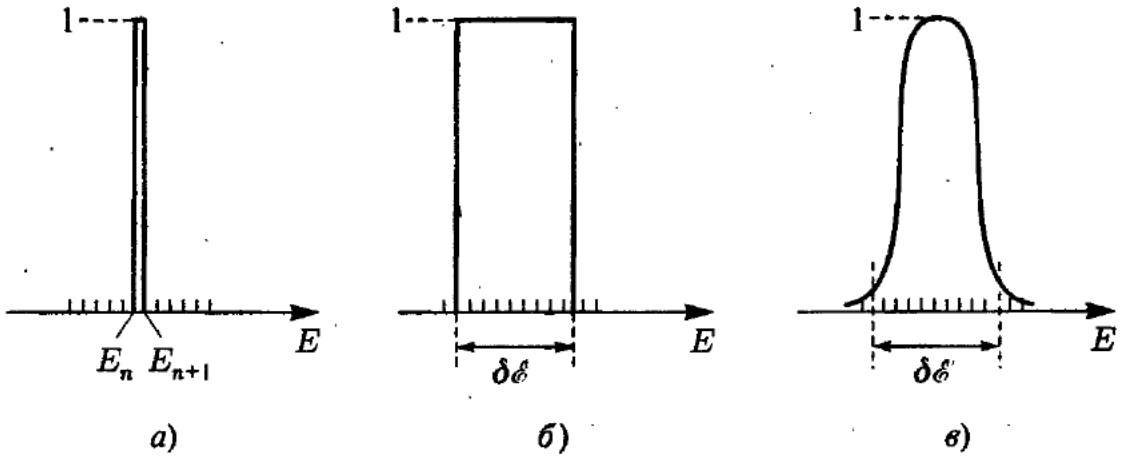
$$\Delta(\xi) = \begin{cases} 1, & \text{в случае } |\xi| < \delta\mathscr{E}, \\ 0, & \text{в случае } |\xi| > \delta\mathscr{E}. \end{cases}$$

Тогда величина $\Delta(\mathscr{E} - E_n(x, N))$ будет служить своеобразным оператором, проектирующим микроскопические состояния системы $n$ на фиксированное адиабатическими стенками макроскопическое состояние $(\mathscr{E}, x, N)$. Полное число таких состояний (т. е. число микроскопических реализаций данного макросостояния $\mathscr{E}$, $x$, $N$)

$$\Gamma(\mathscr{E}, x, N) = \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n(x, N))$$

называется *статистическим весом* данного равновесного термодинамического состояния (особо отметим, что в вышеприведенной формуле суммирование производится не по уровням энергии $E_n$, а по всем различным микроскопическим состояниям рассматриваемой системы, описываемым волновыми функциями $\psi_n(q; x, N)$).

Для функции $\Delta(\mathscr{E} - E_n)$ мы взяли модель прямоугольника (рис. 5). Вариант *а*) соответствует минимально допустимой толщине $\delta\mathscr{E}$-слоя, когда $\delta\mathscr{E} = \Delta E_n \sim N^{-1/3}$. В этом случае статистический вес $\Gamma$ совпадает с понятием степени вырождения $\omega(E_n)$ энергетического уровня $E_n$. Вариант *б*) представляет уже некоторое обобщение этого понятия. Выбор прямоугольной формы $\Delta$-функции совершенно не обязателен, и он не диктуется никакими общими соображениями. Он просто удобен по техническим причинам. Можно выбрать и сглаженную $\Delta$-функцию (рис. 5, *в*), что из общих соображений естественнее, так как, во-первых, в мире нет ничего прямоугольного, а во-вторых, это сразу снимает вопрос о дискретности функции $\Gamma(\mathscr{E}, x, N)$, определении ее производных и т. д. Мы не будем сейчас громоздить варианты (в данном




*а)* *б)* *в)*

**Рис. 5.** Три варианта функции $\Delta(\mathscr{E} - E_n)$: *а)* минимально возможной шириной $\Delta E_n \sim N^{-1/3}$; *б)* с конечной шириной $\delta\mathscr{E} \sim N^{1-\alpha}$, $0 < \alpha < 4/3$; *в)* в виде сглаженного прямоугольника с шириной $\delta\mathscr{E}$

случае это пока просто не нужно) и высказывать общие соображения, так как, как мы увидим чуть позже, все эти конструктивные детали $\Delta$-слоя не принципиальны, они уйдут, окажутся несущественными после проведения предельной статистической процедуры.

С точки зрения макроскопического подхода равновесное состояние $(\mathscr{E}, x, N)$ является как следствие нулевого начала единственным вне зависимости от того, каким из микроскопических способов из числа $\Gamma$ оно реализуется, поэтому все они представляются в этом отношении равноценными. В связи с этим предположим, что все микроскопические состояния системы, соответствующие рассматриваемому состоянию $(\mathscr{E}, x, N)$, равновероятны, т. е.

$$w_n(\mathscr{E}, x, N) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{1}{\Gamma(\mathscr{E}, x, N)}, & \text{когда } E_n \text{ попадает в слой } \delta\mathscr{E}, \\ 0, & \text{когда } E_n \text{ вне слоя } \delta\mathscr{E}, \end{array} \right\} = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma(\mathscr{E}, x, N)}.$$

Это распределение называется *микроканоническим распределением Гиббса*. Заключенное в нем предположение о равновероятности микроскопических состояний внутри энергетического слоя $\delta\mathscr{E}$ является основным в нашем подходе к формулировке аппарата равновесной статистической механики. В рамках равновесной теории мы не можем его обосновать, это — аксиома равновесной статистической механики. Интуитивно она кажется даже естественной как следствие чисто макроскопического отношения к микроскопической ситуации, когда одинаковые с макроскопической точки зрения предметы представляются равноценными. Однако, чтобы подойти к пониманию этой гипотезы, необходимо исследовать, как образуется само равновесное состояние системы $N$ тел, как возникает это распределение, т. е. необходимо выйти за рамки чисто равновесной теории (подробнее см. том 3, гл. 5, а также обсуждение в конце этого параграфа), т. е. того жанра, которому посвящена излагаемая нами первая часть курса (тома 1 и 2).

### б) Связь статистического веса $\Gamma$ с термодинамическими характеристиками равновесной системы

Введенная нами выше величина $\Gamma$ является дискретной, она измеряется штуками, и в этом отношении ситуация аналогична уже известной нам по числу частиц $N$. Так же как и в том случае, чтобы свести ступенчатость функции $\Gamma$ на нет, будем рассматривать «малые» изменения статистического веса $d\Gamma$ в отнесенных к его

полной величине масштабах, $d\Gamma/\Gamma = d\ln\Gamma \ll 1$. В связи с этим введем функцию (обозначение ее буквой $S$ пока будем считать случайным)

$$S(\mathscr{E}, x, N) = \ln\Gamma(\mathscr{E}, x, N)$$

Если при $N \to \infty$ величина $\Gamma$ также стремится к бесконечности (мы убедимся вскоре, что это действительно так), то дифференциал $dS = d\Gamma/\Gamma$ с макроскопической точки зрения может быть сделан сколь угодно малым, а сама функция $S(\mathscr{E}, x, N)$ будет непрерывной функцией своих аргументов в обиходном понимании этого слова (т. е. в смысле процедуры, изображенной на рис. 4).

Рассмотрим дифференциальное приращение так понимаемой функции $S$ в переменных $\mathscr{E}$, $x$, $N$:

$$dS = \frac{\partial\ln\Gamma}{\partial\mathscr{E}}\,d\mathscr{E} + \frac{\partial\Gamma}{\partial x}\,dx + \frac{\partial\ln\Gamma}{\partial N}\,dN.$$

Отмечаем сразу, что коэффициент при дифференциале энергии $d\mathscr{E}$ — производная

$$\frac{\partial\ln\Gamma}{\partial\mathscr{E}} = \frac{1}{\Gamma}\sum_n \frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\Delta(\mathscr{E} - E_n(x, N))$$

— понимается в случае выбора ступенчатой модели для $\Delta$-функции в соответствии с § 2, п. в) в каком-либо заранее оговоренном сглаженном смысле. Далее, коэффициент при $dx$ вследствие зависимости функции $\Delta$ от разности $\mathscr{E} - E_n$ может быть записан тоже как производная по энергии $\mathscr{E}$:

$$\frac{\ln\Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma}\sum_n \frac{\partial}{\partial E_n}\Delta(\mathscr{E} - E_n)\frac{\partial E_n}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n)\left(-\frac{\partial E_n}{\partial x}\right).$$

Учитывая, что $\Delta(\mathscr{E} - E_n) = \Gamma w_n$, что согласно § 2, п. г) минус производная от $E_n$ — собственного значения оператора $\widehat{H}$ по некоторой обобщенной координате $x$ — есть квантовомеханическое среднее от оператора силы $\widehat{X} = -\partial\widehat{H}/\partial x$, канонически сопряженной по отношению к данному $x$:

$$-\frac{\partial E_n}{\partial x} = \left(\psi_n^*, -\frac{\partial\widehat{H}}{\partial x}\psi_n\right) = (\psi_n^*, \widehat{X}\psi_n) = X_n,$$

и что среднее по распределению $w_n$ от этих значений $X_n$ определяет макроскопическое значение этой силы для случая, когда система находится в смешанном состоянии $\{w_n\}$:

$$\sum_n w_n X_n = X(\mathscr{E}, x, N),$$

получаем

$$\frac{\partial\ln\Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\left(\Gamma\sum_n w_n X_n\right) = \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\Gamma X = X\frac{\partial\ln\Gamma}{\partial\mathscr{E}} + \frac{\partial X}{\partial\mathscr{E}}.$$

Заметим теперь, что в предельном случае $N \to \infty$ (производные берутся по $\mathscr{E}$, а величина $N$ в каждом из написанных выше слагаемых выступает как независимый параметр) слагаемые в правой части этой формулы не равноценны: если, как мы уже предположили, при $N \to \infty$ также и $\Gamma \to \infty$, то первое из них в $\ln\Gamma$ раз сильнее второго. Опуская его, сохранив в соответствии со статистической предельной процедурой только основную по $N$ асимптотику, получим

$$\frac{\partial\ln\Gamma}{\partial x} \overset{\text{as}}{=} X(\mathscr{E}, x, N)\frac{\partial\ln\Gamma}{\partial\mathscr{E}}.$$

С коэффициентом при $dN$ в дифференциальной форме для $dS$ все аналогично:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = \frac{1}{\Gamma}\sum_n \frac{\partial}{\partial N}\Delta(\mathscr{E} - E_n(x, N)) = -\frac{1}{\Gamma}\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}}\Gamma \sum_n \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma}\,\frac{E_n(N+1) - E_n(N)}{1}.$$

Сумма по $n$ в последней формуле представляет собой среднее по распределению $w_n$ от изменения микроскопической энергии $E_n$ при добавлении в нее одной частицы ($\Delta N = 1$) в изолированной системе, когда система не получает тепла, $\delta Q = 0$, и когда она не совершает работы, $\delta W = X\,dx = 0$. Эта макроскопическая величина (см. том 1, гл. 1, § 4) есть не что иное, как химический потенциал системы в его изначальном понимании:

$$\sum_n w_n \frac{E_n(x, N+1) - E_n(x, N)}{1} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial N}\right)_{\delta Q = 0,\, \delta W = 0} = \mu.$$

Поэтому имеем

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = -\frac{1}{\Gamma}\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}}\Gamma\mu = -\mu\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \mathscr{E}} - \frac{\partial \mu}{\partial \mathscr{E}} \overset{as}{=} -\mu\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \mathscr{E}}.$$

Собирая все три части вместе, получаем в статистическом предельном случае

$$dS = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \mathscr{E}}(d\mathscr{E} + X\,dx - \mu\,dN) = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \mathscr{E}}\delta Q.$$

Невозможно не заметить, что стоящий выше в скобках трехчлен — это дифференциальное выражение I начала термодинамики (по построению $X$ — термодинамическая сила, сопряженная с изменением параметра $x$, $X dx = \delta W$ — производимая системой работа при дифференциально малом его изменении $dx$, $\mu$ — химический потенциал), образующее в сумме величину $\delta Q$. Невозможно далее не заметить, что так как $dS$ по построению есть полный дифференциал в переменных $\mathscr{E}$, $x$, $N$, то множитель $\partial \ln \Gamma/\partial \mathscr{E}$ при $\delta Q$ — это интегрирующий множитель для дифференциального выражения I начала. Но мы уже выяснили в томе 1, что такой множитель с точностью до единиц есть обратная абсолютная температура системы,

$$\frac{1}{\theta} = \beta = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \mathscr{E}} = \frac{\partial S(\mathscr{E}, x, N)}{\partial \mathscr{E}},$$

а значит, $dS = \beta\,\delta Q$ есть дифференциал термодинамической энтропии системы, а сама она может отличаться от $\ln \Gamma(\mathscr{E}, x, N)$ только на константу

$$S(\mathscr{E}, x, N) = \ln \Gamma(\mathscr{E}, x, N) + S_0,$$

которая не зависит от $\mathscr{E}$, $x$, $N$. Однако согласно требованиям термодинамического принципа аддитивности $S(\mathscr{E}, x, N) = Ns(\varepsilon, v, a) \sim N$, а наша константа $S_0$ не зависит от $N$, т. е. $S_0 \sim N^0$, поэтому в статистическом предельном случае, когда мы оставляем только главные по $N$ асимптотические члены, это слагаемое мы обязаны опустить как не гарантированное и получаем для термодинамической энтропии (индекс $as$ можно теперь опустить), что

$$S(\mathscr{E}, x, N) = \ln \Gamma(\mathscr{E}, x, N).$$

Заметим сразу, что приведенная формула определяет термодинамическую энтропию однозначно, и у нас нет необходимости в дополнительных для нее «граничных» условиях типа III начала термодинамики. Если мы принимаем соотношение $S = \ln \Gamma$, то само III начало становится его формальным следствием: состояние $\theta = 0$ с точки зрения механики эквивалентно основному состоянию системы $\psi_0$ с низшим

значением энергии $E_0$, для которого вследствие соотношения $\psi_0 \leftrightarrow E_0$ степень вырождения (см. § 2, п. а)) $\Gamma = 1$, а поэтому $S = \ln \Gamma = 0$. Естественно, что полученное утверждение (III начало термодинамики в формулировке Планка), надо понимать как тенденцию $S \to 0$ при $\theta \to 0$, так как для статической системы само состояние $\theta = 0$ (или $\psi = \psi_0$) является недостижимым (т. е. принципиально всегда $\theta \neq 0$, как бы мало оно ни было).

### в) Асимптотическая зависимость статистического веса от числа частиц и ширины энергетического слоя

Установленная нами связь статистического веса с энтропией сразу определяет те требования, которые мы должны предъявить к асимптотической зависимости величины $\Gamma(\mathscr{E}, x, N)$ от числа частиц $N$. Считая для простоты, что все частицы в системе одного сорта, имеем для энтропии как термодинамической величины аддитивного типа

$$S(\mathscr{E}, V, a, N) = Ns\left(\frac{\mathscr{E}}{N}, \frac{V}{N}, a\right)\left(1 + O\left(\frac{1}{N^k}\right)\right) \overset{\text{as}}{=} Ns(\varepsilon, v, a)$$

($k > 0$), поэтому для статистического веса получаем в гарантированном всей нашей процедурой рассмотрении

$$\Gamma(\mathscr{E}, V, a, N) = e^{S(\mathscr{E}, V, a, N)} \overset{\text{as}}{=} e^{Ns(\varepsilon, v, a)} = [\gamma(\varepsilon, v, a)]^N$$

(сомножители, растущие при $N \to \infty$ медленнее степенной функции, в правой части опущены). Таким образом, при делении равновесной статистической системы на макроскопические части, например на две части (мы уже отмечали во введении, что учет перегородок, осуществляющих это деление, скажется только в поправках, асимптотически более слабых, чем основная асимптотика по $N$ рассматриваемых термодинамических величин, и поэтому не гарантированных), имеем (принцип термодинамической аддитивности для $\Gamma$)

$$S = S_1 + S_2 \longmapsto \Gamma = e^{S_1 + S_2} = \Gamma_1 \Gamma_2,$$

или, выписывая термодинамические аргументы подсистем 1 и 2:

$$\Gamma(\mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2,\ V_1 + V_2,\ a,\ N_1 + N_2) = \Gamma(\mathscr{E}_1, v_1, a, N_1)\Gamma(\mathscr{E}_2, V_2, a, N_2).$$

Формально статистический вес $\Gamma$ зависит от параметра $\delta\mathscr{E}$, определяющего ширину энергетического слоя, и от формы функции $\Delta(\mathscr{E} - E_n)$. Покажем, что в пределе $N \to \infty$ эта зависимость становится несущественной, уходящей в негарантированные главной асимптотикой по $N$ члены (или сомножители для самого $\Gamma$). Действительно, представляя статистический вес в виде однократной суммы по уровням энергии:

$$\Gamma = \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n) = \sum_{E_n} \omega(E_n)\Delta(\mathscr{E} - E_n),$$

где $\omega(E_n)$ — вырождение энергетического уровня $E_n$ (в варианте, когда $\delta\mathscr{E} = \Delta E_n$, см. рис. 5, *а*, в этой сумме вообще только одно слагаемое), мы можем представить ее в виде

$$\Gamma(\mathscr{E}, x, N) = \bar{\omega}(\mathscr{E}, x, N)\frac{\delta\mathscr{E}}{\Delta E_n},$$

где $\bar{\omega}(\mathscr{E}, x, N)$ есть средняя степень вырождения энергетических уровней в слое $\delta\mathscr{E}$, а $\delta\mathscr{E}/\Delta E_n$ — число энергетических уровней в этом слое (т. е. число слагаемых в сумме по $E_n$). Тогда

$$\ln\gamma = s = \frac{1}{N}\ln\Gamma = \frac{1}{N}\ln\bar{\omega} + \frac{1}{N}\ln\frac{\delta\mathscr{E}}{\Delta E_n},$$

откуда сразу следует, что в пределе $N \to \infty$ второе слагаемое в правой части, содержащее всю информацию о толщине энергетического слоя $\delta\mathscr{E}$, должно быть опущено: так как $\delta\mathscr{E} \sim N^{1-\alpha}$, где $0 < \alpha \leqslant 4/3$ и $\Delta E_n \sim N^{-1/3}$, то $\delta\mathscr{E}/\Delta E_n \sim N^{4/3-\alpha} = N^a$, где $0 \leqslant a < 4/3$, и поэтому

$$\frac{1}{N}\ln N^a\big|_{N\to\infty} = \frac{a}{N}\ln N\big|_{n\to\infty} \to 0,$$

в то время как неаддитивная величина $s = \frac{1}{N}\ln\Gamma \sim N^0$ при $n \to \infty$ остается конечной.

### г) Общие итоги и обсуждение

Введенный выше формализм представляет собой замкнутый математический аппарат, с помощью которого в принципе можно решить любые проблемы равновесной статистической механики. Конкретные расчеты в этом «микроканоническом» варианте статистической теории можно схематично представить в виде ряда этапов.

1. Решение стационарного уравнения Шредингера $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, определение состояний $n$ и уровней энергии $E_n$. Это сложнейшая задача математической физики, точные решения которой известны лишь для считанного числа идеализированных моделей.

2. Подсчет статистического веса $\Gamma(\mathscr{E}, x, N)$ или его логарифма $S(\mathscr{E}, x, N)$ в главной по $N$ асимптотике. С математической точки зрения — это проблема взятия сумм или квадратур, и хотя она по уровню сложности на целый ранг ниже предыдущей, все равно это сложнейшая проблема, точно решить которую удается лишь в редких случаях. Если величина $\Gamma(\mathscr{E}, V, a, N)$ определена, то:

а) методами одной лишь термодинамики можно рассчитать любые термодинамические характеристики равновесной системы, так как $S(\mathscr{E}, x, N) = \ln\Gamma(\mathscr{E}, x, N)$ является термодинамическим потенциалом переменных $\mathscr{E}$, $x$, $N$;

б) зная распределение $w_n(\mathscr{E}, x, N) = \Delta(\mathscr{E} - E_n)/\Gamma$, т. е. структуру смешанного состояния изолированной равновесной системы, можно в принципе рассчитать любые средние, включая флуктуации и т. д.

3. Все результаты получаются в переменных $\mathscr{E}$; $x$, $N$. Пересчет их к более привычным с прикладной точки зрения переменным $\theta$, $x$, $N$ является наиболее простой в математическом отношении задачей — это проблема решения трасцедентного, как правило, уравнения

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial S(\mathscr{E}, x, N)}{\partial\mathscr{E}}$$

относительно величины $\mathscr{E}$:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta, x, N)$$

с последующим исключением ее из полученных во втором пункте результатов:

$$\Phi(\mathscr{E}, x, N) = \Phi(\mathscr{E}(\theta, x, N), x, N) = \tilde{\Phi}(\theta, x, N).$$

В идейном отношении построенный аппарат статистической механики основывается на принятии ряда аксиом, естественно распадающегося на три группы:

а) аксиомы механики (мы использовали понятия микроскопического состояния, волновой функции, уровней энергии и т. д., см. § 2);

б) аксиомы термодинамики (мы существенно использовали понятия термодинамической системы, макроскопических параметров состояния, термодинамического принципа аддитивности, начала термодинамики и т. д., см. введение к данной главе);

в) аксиома о равнораспределении микросостояний, образующих данное термодинамическое состояние равновесной адиабатически изолированной системы. Это специфическое статистическое положение о структуре смешанного состояния изолированной системы не следует непосредственно из аксиом групп а) и б). Обсудим этот вопрос несколько подробнее.

С точки зрения макроскопического подхода последняя аксиома не выглядит чем-то противоестественным. В самом деле, если зафиксировать параметры состояния $(\mathscr{E}, x, N)$, то это макроскопическое состояние с точки зрения термодинамики является единственным (вследствие принятия нулевого начала) вне зависимости от того, в каком из микроскопических состояний $n$ при этом может находиться система. Таким образом, все эти состояния представляются совершенно равноценными, и эта осознанная нами их равноценность в нашем сознании, естественно, перерастает в их равновероятность.

С точки зрения микроскопического подхода все по-другому. Уже сами аксиомы групп а) и б) не согласуются друг с другом, причем с самого начала рассмотрения: в механике нет равновесного состояния, к которому система самопроизвольно бы стремилась (нулевое начало термодинамики) и которое сейчас находится в фокусе нашего рассмотрения. Даже наоборот, в механике существует теорема возврата Пуанкаре (см. том 3, гл. 5), согласно которой любое механическое состояние системы с заданной наперед точностью само воспроизводится по прошествии какого-то времени $T$. И таких проблем несоответствия можно привести множество. Наше обсуждение, конечно, нацелено не на то, чтобы «примирить» механическую и термодинамическую точки зрения (постановка такого вопроса была бы просто нелогичной), а чтобы согласовать эти подходы, выяснить их взаимоотносительность и соответствующие области соприкосновения.

Приступая к конкретному исследованию, мы задаем в статистической механике систему с помощью гамильтониана $H$. При этом, конкретизируя взаимодействия частиц друг с другом и внешними полями, мы часто даже не задумываемся над тем, что как бы математически точно мы ни описывали это взаимодействие, мы имеем дело с моделью, представляющей идеализацию той реальной системы, для изучения которой мы предлагаем данный конкретный вид $H$. Практически мы даже и не стремимся к «точному» описанию взаимодействия, и используем какую-либо простую схему, качественно верно отражающую характерные особенности реального взаимодействия частиц. Таким образом, с точки зрения «точного» механического подхода полный гамильтониан системы должен складываться из гамильтониана $H$ (уже модельного) и дополнительно некоторого $\delta H$, включающего как сознательно не учтенные в $H$ эффекты, так и массу случайных физических обстоятельств, совершенно неизбежных при «математизации» такой физической системы, какой является система $N$ тел (всевозможные примеси, микроскопические нерегулярности в структуре системы и во внешних условиях, детали взаимодействия с другими термодинамическими системами — стенками и т. д. и т. п., кончая невозможностью точно фиксировать само число $N$). Мы будем считать выбор модельного гамильтониана $H$ физически оправданным, если при расчете термодинамических характеристик системы поправки, связанные с каким-либо учетом (не всегда, правда, технически осуществимым) $\delta H$, оказывается относительно малыми (или даже

исчезающе малыми при $N \to \infty$). Однако, несмотря на эту «малость» в вопросах равновесной теории, с точки зрения механизма образования термодинамических характеристик эти члены далеко не всегда несущественны.

Обсудим в качестве идеологического трамплина более подробно физические обстоятельства, связанные с существованием $\delta H$, на одном весьма распространенном и достаточно ярком примере. Это модель идеальной системы. С точки зрения микроскопической теории такая система (в простейшем варианте модели газа) задается с помощью гамильтониана $H = \sum_i p_i^2/2m$, т. е. представляет из себя $N$ невзаимодействующих друг с другом материальных точек. Помещая эту идеальную систему в сосуд с идеально отражающими стенками (не принимающими участие в тепловом движении, а являющимися чисто механическими объектами), мы получим пример механической, а отнюдь не термодинамической системы: мы не находим в такой системе никаких причин для возникновения и развития в ней релаксационных процессов, так как ни один из наборов значений импульсов $\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N$, удовлетворяющих условию $\sum_i p_i^2/2m = \mathscr{E}$ (в изолированной системе величина $\mathscr{E}$ фиксируется как внешний параметр), не имеет никаких преимуществ перед любым другим набором с тем же значением $\mathscr{E}$ (при этом значения модулей первоначально заданных импульсов частиц $|\mathbf{p}_1|, \ldots, |\mathbf{p}_N|$ все время сохраняют неизменные значения). Мы даже не можем сказать, что такое температура или какой-либо другой термодинамический параметр такой системы и т. д.

С другой стороны, мы знаем, что разреженные газы с успехом можно моделировать системой частиц без взаимодействия, если только среднее время свободного пробега частиц гораздо больше времени их столкновения, т. е. если частицы подавляющее время двигаются как свободные (для молекул газа типа воздуха при нормальных условиях $t = 0°$ С и $p = 1$ ат относительная разница этих времен составляет 2–3 десятичных порядка: $\tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с, $\tau_{\text{ст}} \sim 10^{-12}$ с). Таким образом, в этом случае $\delta H$ включает помимо случайных обстоятельств также и все взаимодействие частиц друг с другом. Однако, как бы малы ни были поправки к термодинамическим (т. е. равновесным) характеристикам системы, связанные с учетом $\delta H$, эта часть имеет принципиальное значение в образовании термодинамического состояния системы, как бы редки ни были столкновения, в системе $N \sim 10^{23}$ частиц они представляют массовый эффект: в окружающем нас воздухе в одно и то же время сталкиваются порядка 1/100 всех молекул, т. е. одновременно в моле газа взаимодействуют $10^{21}$ частиц. Именно эти взаимодействия и приводят к образованию термодинамического состояния системы, фигурирующей под названием «идеальный газ» из частиц (более подробно на вопросе образования термодинамического состояния сначала в локальной области системы, а затем и далее мы остановимся в части, посвященной кинетической теории, см. том 3, гл. 5).

Имеется, пожалуй, только один пример действительно физически идеальной системы: это — газ фотонов (или система электромагнитных стоячих волн в зеркальной полости — физическое воплощение системы невзаимодействующих гармонических осцилляторов). Чтобы такая система, помещенная в сосуд с идеально отражающими стенками, стала термодинамической, Планку пришлось поместить в этот сосуд свою знаменитую абсолютно черную пылинку, которая, поглощая и испуская фотоны, играла бы роль $\delta H$, т. е. того механизма, который, заменяя прямое взаимодействие фотонов, обеспечивал бы появление равновесного термодинамического состояния и известного распределения плотности энергии по частоте (реально функции планковской пылинки могут выполнять неидеальные стенки, молекулярные примеси, неизбежно находящиеся в полости, и т. д.). Понятно, что характеры

микроскопического движения в математически идеальной (с $\delta H = 0$) и в физически идеальной (с $\delta H \neq 0$) системах совершенно различны (рис. 6).

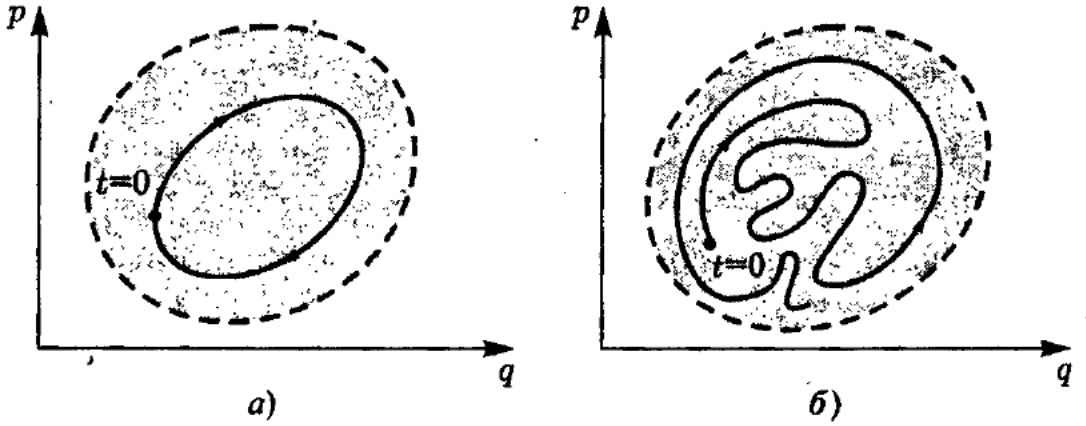



**Рис. 6.** Схематическое изображение в виде фазовых траекторий изменения заданного в момент $t = 0$ микроскопического состояния идеальной системы (типа идеальной системы осцилляторов) в случаях: *а*) когда релаксационного механизма нет; *б*) когда имеется $\delta H$ («планковская пылинка»), обеспечивающее переходы между любыми состояниями, принадлежащими множеству состояний с фиксированным значением общей энергии (затушеванная область условного двумерного фазового пространства)

Рассмотренные примеры достаточно наглядно, даже, может быть, в несколько преувеличенном виде, иллюстрируют ту ситуацию, которая имела место и в общем случае. Мы не будем здесь воспроизводить все выкладки квантовомеханической задачи, относящейся к временному описанию состояний системы. Это подробно сделано в главе, посвященной кинетической теории (см. том 3, гл. 5, § 8). Мы обсудим лишь те качественные моменты этого рассмотрения, которые приводят к микроканоническому распределению для равновесной системы (опущенные выкладки не сложны, и по сделанным указаниям читатель может их воспроизвести самостоятельно). Итак, будем полагать, что характерные особенности рассматриваемой физической системы учтены в выбранной структуре гамильтониана $H$ и что квантовомеханическая проблема $H\psi_n = E_n\psi_n$ точно решена, сколь трудна она бы ни была. Если никакого $\delta H$ больше нет, то стационарные состояния $\{\psi_n(q)\}$ образуют набор возможных состояний идеальной системы осцилляторов (на этот раз квантовомеханических), и система, которая в момент времени $t$ находилась в состоянии, определяемом стационарной волновой функцией $\psi_n(q)$, так и останется в этом состоянии, никуда не релаксируя. Естественно поэтому, что в случае, когда мы рассматриваем статистическую систему, помимо характерного для данной системы гамильтониана $H$ обязательно существует и некоторое возмущение $\delta H$, которое мало, нерегулярно и т. д., но которое, подобно планковской пылинке, допускает переход из состояния $n$ в $n'$, каковы бы $n$ и $n'$ ни были (редкий случай абсолютно запрещенных переходов мы рассмотрим позже).

Интересуясь теперь эволюцией чистого состояния, мы можем характеризовать его волновой функцией $\Psi_n(q, t')$, удовлетворяющей временному уравнению Шредингера, где $t' = t + \tau$, $\tau > 0$. Представляя ее в соответствии с допускаемым квантовомеханическим принципом суперпозиции в виде разложения по собственным функциям оператора $H$

$$\Psi_n(q, t') = \sum_{n'} \Phi_n(n', t')\psi_{n'}(q),$$

обращаем внимание сразу на то, что квадрат модуля какой-либо амплитуды этого разложения

$$\left|\Phi_n(n', t')\right|^2 = W(n, t \mid n', t')$$

представляет вероятность обнаружить систему в состоянии $n'$ в момент времени $t' = t + \tau$, если в момент $t$ (начальный момент $\tau = 0$) она находилась в состоянии $n$. Если же в начальный момент $t$ состояние статистической системы было задано не как чистое квантовомеханическое состояние $n$, а как некоторое заданное смешанное состояние (т. е. был задан набор вероятностей $\{w_{n'}(t)\}$ всех начальных чистых состояний $n'$), то эволюция этого смешанного состояния также целиком определится эволюцией компонент вектора $\Phi(t') = \{\Phi_{n'}(n, t')\}$, так как вероятность обнаружить систему в каком-либо состоянии $n$ в момент $t' = t + \tau$ будет равна

$$w_n(t') = \sum_{n'} w_{n'}(t) W(n't \mid nt') = \sum_{n'} w_{n'}(t) \left|\Phi_{n'}(n, t')\right|^2.$$

Таким образом, для дальнейшего рассмотрения проблемы необходимо определить все компоненты вектора $\Phi(t')$, т. е. решить временное уравнение Шредингера. Тут уже начинаются специфические трудности.

Во-первых, решать такое уравнение, да еще в общем виде мы умеем только по теории возмущений (она начиная с 1927 г. хорошо разработана в разных вариантах), а это означает, что $t' - t = \tau$ не может быть очень большим (возможность $\tau \to \infty$, ассоциируемая с достижением системой равновесного состояния, вообще исключается), оно ограничено сверху условием малости поправок по временной теории возмущений, которое можно представить в виде

$$\tau \ll \frac{\hbar}{|\delta H|},$$

где $|\delta H|$ — некоторая эффективная средняя величина модуля матричного элемента перехода $(\psi_n^*, \delta H \psi_{n'}) = \langle n|\delta H|n'\rangle$. Таким образом, далеко отойти по $\tau$ от начального распределения $w_n(t)$ теория возмущений не позволяет.

Во-вторых, описывая смешанное состояние статистической системы, мы полагаем ее изолированной (т. е. для нее фиксированы параметры $\mathscr{E}$, $V$, $a$, $N$). Поэтому если начальное распределение $w_n(t)$ соответствовало этому набору параметров, то это означало, что в совокупности $\{w_n(t)\}$ отличными от нуля были только те $w_n$, которые определяли вероятность обнаружить систему в таких состояниях $\psi_n$, собственные значения энергии для которых $E_n$ лежат в энергетическом слое $\delta\mathscr{E}$, т. е. $\mathscr{E} \leqslant E_n \leqslant \mathscr{E} + \delta\mathscr{E}$. Иными словами, вероятности $w_n(t)$ включали в себя квазикронекеровскую $\Delta$-функцию, $w_n(t) = \Delta(\mathscr{E} - E_n) f_n(t)$. В соответствии с классическим пониманием закона сохранения энергии изолированная система с течением времени в целом должна сохранять первоначальное значение $\mathscr{E}$. В квантовой механике, однако, закон сохранения энергии, ограниченный известным принципом неопределенности Гейзенберга, возникает не сразу, во временной теории возмущений он реализуется лишь по прошествии времени:

$$\tau \gg \frac{\hbar}{E_n}.$$

Поэтому, желая сохранить величину $\mathscr{E}$ в качестве постоянной характеристики системы (т. е. при любых $t'$), мы должны перейти к более грубой шкале времени, такой, что любые приращения $t' - t = \tau$ были бы больше указанного масштаба. Это уже будет не механическая шкала времени, но в этой шкале автоматически возникнут в выражениях для вероятностей переходов $n \leftrightarrow n'$ $\delta$-функции по энергии $\delta(E_n - E_{n'})$, обеспечивающие закон сохранения значения энергии $\mathscr{E}$ и, следовательно, сосредоточенность смешанного состояния при $t' > t$ внутри первоначального энергетического слоя $\delta\mathscr{E}$, т. е. сохранения структуры $w_n(t') = \Delta(\mathscr{E} - E_n) f_n(t')$.

В-третьих, непосредственный расчет по теории возмущений дает для изменения вероятности $w_n(t+\tau) - w_n(t)$ линейную по $\tau$ зависимость (рис. 7) (т. е. никаких намеков на релаксацию к какому-либо предельному значению). Но зато это обстоятельство позволяет определить производную функции $w_n(t)$ по времени в сглаженном смысле, т. е. в новой огрубленной и уже не механической шкале времени (в которой $\tau \to 0$, но всегда $\tau \gg \hbar/E_n$):

$$\left.\frac{w_n(t+\tau) - w_n(t)}{\tau}\right|_{\tau\to 0} = \frac{\partial w_n(t)}{\partial t}.$$

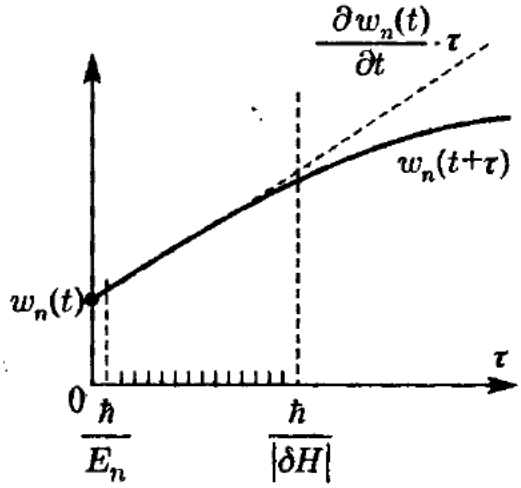



**Рис. 7.** Схема масштабных соотношений и характер изменения функции $w_n(t+\tau)$ для изолированной системы. Пунктирная прямая — результат теории возмущений. В области $\tau < \hbar/E_n$ энергия системы не определена

Если бы мы выполнили все технические расчеты (здесь, в обсуждении мы следим лишь за идеями этого расчета, подробности см. том 3, гл. 5, § 8), то в результате такого рассмотрения, причем в низшем порядке по $\delta H$, мы пришли бы к уравнению (кинетическому уравнению Паули, W. Pauli, 1928), описывающему эволюцию функции распределения $w_n(t)$ в огрубленной, так называемой кинетической шкале времени:

$$\frac{\partial w_n(t)}{\partial t} = \sum_{n'} \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle n|\delta H|n'\rangle\right|^2 \delta(E_n - E_{n'})(w_{n'}(t) - w_n(t)).$$

В этом уравнении величина

$$\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle n|\delta N|n'\rangle\right|^2 \delta(E_n - E_{n'}) = \frac{\partial}{\partial t}\left|\Phi_{n'}(n,t)\right|^2 = \tilde{w}(n,n')$$

представляет собой вероятность $\tilde{w}(n,n')$ обнаружить систему в состоянии $n'$, если секунду назад она была в состоянии $n$ (скорость перехода $n \to n'$). Еще раз отметим, что это уравнение уже не является уравнением, описывающим механическую эволюцию системы: мы потеряли «механику» при огрублении временной шкалы. Оно допускает следующую наглядную физическую интерпретацию: вероятность $w_n$, умноженная на скорость переходов из $n$ в любое другой состояние $\tilde{w}(n,n')$ и просуммированная по всем $n'$, определяет уменьшение величины $w_n(t)$ за секунду в результате переходов $n \to n'$; совершенно аналогично секундное увеличение вероятности $w_n(t)$, связанное с учетом переходов $n' \to n$, определяется конструкцией $w_{n'}(t)\tilde{w}(n',n)$, стоящей под знаком той же суммы. Баланс этих возможностей (мы учитываем, что в нашем случае изолированной системы $\tilde{w}(n,n') = \tilde{w}(n',n)$)

$$\frac{\partial w_n(t)}{\partial t} = \sum_{n'} \left(w_{n'}(t)\tilde{w}(n',\, n) - w_n(t)\tilde{w}(n,n')\right)$$

как раз и дает правую часть кинетического уравнения Паули, которое в связи с приведенной его интерпретацией иногда называют уравнением кинетического баланса (в иностранной литературе — master equation).

Теперь посмотрим, что дает это (уже не механическое) уравнение для наших целей. Произведя подстановку

$$w_n(t) = we^{-\lambda t},$$

мы получим систему линейных уравнений, не содержащих $t$:

$$-\lambda w_n = \sum_{n'} \tilde{w}(n', n)(w_{n'} - w_n) = \sum_{n'} \tilde{W}(n, n')w_{n'},$$

в которых $\lambda$ играет роль собственных значений, а $w_n$ — собственных функций кинетического оператора Паули (аналога интеграла столкновений в классической теории):

$$\tilde{W}(n, n') = \sum_{n''} \left(\tilde{w}(n', n)\Delta(n'' - n') - \tilde{w}(n', n'')\Delta(n' - n)\right).$$

Число этих уравнений равно числу микроскопических состояний в энергетическом слое $\delta\mathscr{E}$, т. е. просто статистическому весу $\Gamma(\mathscr{E}, V, a, N)$. Однако мы не собираемся их решать не только потому, что в задачи нашего обсуждения не входит рассмотрение кинетических проблем, но и потому, что мы в общем рассмотрении даже не делали попыток как-то конкретизировать гамильтониан «черной пылинки» $\delta H$. Умножая обе части уравнения на $w_n$ и суммируя по $n$, имеем

$$-\lambda \sum_n w_n^2 = \sum_{nn'} \tilde{w}(n, n')\,(w_{n'} - w_n)w_n.$$

Если теперь в правой части поменять индексы суммирования друг на друга, а затем представить ее как полусумму полученных вариантов ее записи, то мы получим

$$\lambda = \frac{1}{\sum_n w_n^2} \sum_{nn'} \frac{1}{2}\tilde{w}(n, n')\,(w_{n'} - w_n)^2.$$

Отсюда сразу следует, что $\lambda \geqslant 0$, т. е. система или равновесная (случай $\lambda = 0$, $\partial w_n(t)/\partial t = 0$) или (случай $\lambda > 0$) релаксирует к равновесному состоянию при $t \to \infty$. Более того, в случае равновесия ($\lambda = 0$) в правой части будет стоять сумма неотрицательных слагаемых, и ее равенство нулю возможно лишь тогда, когда каждое из этих слагаемых равно нулю (при этом отличные от нуля величины $\tilde{w}(n, n')$ в каждом таком равенстве сокращаются, и мы дальше вообще теряем какую-либо конкретную информацию об операторе $\delta H$). Мы получаем, таким образом, что $w_{n'} = w_n$ для всех состояний $n$ и $n'$, энергии которых $E_n$ и $E_{n'}$ находятся в энергетическом слое $\delta\mathscr{E}$, т. е. все микроскопические реализации термодинамического состояния $(\mathscr{E}, V, a, N)$ оказываются равновероятными. Вспоминая, что число таких состояний равно статистическому весу $\Gamma$, получаем с учетом нормировки стандартную форму микроканонического распределения Гиббса

$$w_n(\mathscr{E}, x, N) = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n(x, N))}{\Gamma(\mathscr{E}, x, N)}.$$

Обратим еще раз внимание на роль оператора $\delta H$ во всем этом построении. От него требовалось только, чтобы определяемая им форма для вероятности перехода $\tilde{w}(n, n')$: а) содержала бы фактор $\delta(E_n - E_{n'})$, обеспечивающий закон сохранения энергии и, следовательно, невыход системы из энергетического слоя $\delta\mathscr{E}$; б) разрешала бы переходы между любыми микроскопическими состояниями системы со значениями $E_n$ внутри этого слоя. В остальном «черная пылинка» была произвольной, и ее детали из структуры равновесного распределения (а значит, и из всех термодинамических характеристик, рассчитываемых с помощью этого распределения) выпали целиком (конкретный вид $\delta H$ существенен при определении отличных от нуля собственных значений $\lambda > 0$, которые определяют характер эволюционного

процесса, скорость достижения равновесного состояния и т. д., но это уже проблемы кинетической теории, которой мы в данном разделе курса не занимаемся).

И в заключение обсуждения несколько слов о возможном (естественно, чисто теоретически) случае, когда имеются, к примеру, две группы микроскопических состояний, описываемых волновыми функциями $\{\psi_{n_1}\}$ и $\{\psi_{n_2}\}$, для которых вероятность перехода точно равна нулю, $\widetilde{w}(n_1, n_2) = 0$ (запрещенные переходы), но внутри этих подмножеств $\widetilde{w}(n_1, n_1') \neq 0$ и $\widetilde{w}(n_2, n_2') \neq 0$. В этом случае система уравнений для стационарных функций $w_n$ распадается на две независимые подсистемы, и мы фактически получаем две изолированные друг от друга статистические системы (в координатном пространстве они могут быть даже совмещены, т. е. как бы вложены друг в друга), каждая из которых релаксирует к своему равновесному состоянию (при этом уже $w_{n_1} \neq w_{n_2}$) со своими характерными временами релаксации. Обратим внимание, что уровни энергии изолированных друг от друга подсистем $E_{n_1}$ и $E_{n_2}$ находятся на разных макроскопических уровнях $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$, таких, что $\mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2 = \mathscr{E}$ (энергия микроскопического состояния системы $n = (n_1, n_2)$ всегда в слое $\mathscr{E}, \mathscr{E} + \delta\mathscr{E}$).

Так как реально абсолютно запрещенных (во всех порядках) переходов между микроскопическими состояниями не бывает, то подобные двухтермодинамические состояния могут осуществляться лишь как квазиравновесные в случаях, когда время наблюдения над системой значительно больше времени установления равновесного термодинамического состояния в каждой из квазиизолированных подсистем, но меньше времени установления их взаимного равновесия. Примерами таких квазиравновесных состояний могут служить двухтемпературные состояния в плазме (ионная и электронная температуры временно не совпадают), в твердом теле или газе (не совпадают спиновая и решеточная или трансляционная температуры из которых первая может быть даже отрицательной, см. гл. 2, задача 45 данного тома), двухжидкостные состояния некоторых модельных статистических систем и т. п.

## § 4. Каноническое распределение Гиббса

Введенный в предыдущем параграфе формализм основывался на выборе в качестве независимых термодинамических параметров рассматриваемой системы величин $(\mathscr{E}, V, a, N)$. Этот выбор, произведенный нами главным образом из академических соображений, с практической точки зрения представляется не очень удачным: мы не умеем непосредственно с помощью простых приборов «измерять» внутреннюю энергию $\mathscr{E}$, а поэтому все полученные с помощью микроканонического распределения результаты приходится пересчитывать к другим переменным, в частности к наиболее естественному с макроскопической точки зрения набору независимых переменных $(\theta, V, a, V)$. Этого, однако, можно избежать, если переформулировать введенный выше метод так, чтобы в нем сразу в качестве функции распределения фигурировала бы величина $w_n = w_n(\theta, V, a, N)$.

### а) Функция распределения для систем с фиксированным числом частиц и заданной температурой

В отличие от рассмотренного в предыдущем параграфе случая теперь в наше поле зрения попадает не одна, а по крайней мере две термодинамические системы: одна, свойствами которой и, в частности, распределением по микроскопическим состояниям мы интересуемся, и находящаяся с ней в состоянии термодинамического равновесия другая система, с помощью которой мы измеряем их общую температуру. Как мы отмечали в томе 1, гл. 1, § 4, свойства рассматриваемой равновесной системы (и конечно же, распределение по микроскопическим состояниям $w_n$) не зависят от того,

чем измеряется ее температура, поэтому в выборе второй, вспомогательной системы имеется достаточно большой произвол: это может быть традиционный термостат, свойства которого не зависят от того, в каком из микроскопических состояний находится рассматриваемая система, или большая совокупность находящихся в тепловом контакте друг с другом копий интересующей нас системы, называемая ансамблем, или еще какая-либо искусственно придуманная теоретиками его конструкция. Реально же термометр — это термодинамическая система, находящаяся в равновесии с нашей и обладающая доступным для непосредственного измерения механическим параметром (например, высота столбика ртути, величина термоЭДС и т. п.), по величине которого мы собственно и определяем температуру (см. том 1, гл. 1, § 4).

Прежде всего вновь отметим, что описание системы с помощью микроканонического распределения $w_n(\mathscr{E}, x, N)$ и распределения $w_n(\theta, x, N)$, которое мы собираемся ввести, в статистическом смысле должно быть эквивалентным (т. е. в предельном случае $N = \infty$, $v = \text{const}$ различие результатов, получаемых с помощью той или иной функции $w_n$, должно быть слабее главной статистической асимптотики). Поэтому трудно себе представить, что, исключив из микроканонического распределения $w_n(\mathscr{E}, V, a, N)$ макроскопический параметр $\mathscr{E}$, т. е. подставив в соответствии с изложенной в § 3, п. г) процедурой $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta, V, a, N)$, где $\theta = (\partial \ln \Gamma/\partial \mathscr{E})^{-1}$, мы получим результат, отличающийся от $w_n(\theta, V, a, N)$. Во-вторых, так как теперь в рассмотрении участвует не одна, а по крайней мере две макроскопические системы, нам необходимо более тщательно остановиться на вопросах, связанных с требованием выполнимости принципа термодинамической аддитивности (см. том 1, гл. 1, § 1). В связи с эти требованием мы в § 3, п. в) уже установили определенное свойство статистического веса по отношению к делению системы на макроскопические части: $\Gamma(\mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2) = \Gamma(\mathscr{E}_1)\Gamma(\mathscr{E}_2)$. Обращаясь теперь к введенному нами микроканоническому распределению

$$w_n(\mathscr{E}, V, a, N) = \frac{\Delta\big(\mathscr{E} - E_n(N, a, N)\big)}{\Gamma(\mathscr{E}, V, a, N)},$$

в числителе которого стоит сохраняющая еще до сих пор определенный произвол в выборе своей формы функция $\Delta$, определяющая структуру этого распределения, нам становится ясно, что процедура деления системы на макроскопические части налагает определенные требования и на эту функцию. Чтобы выявить их, достаточно рассмотреть самую простую возможность: предположим, что система, ограниченная теплонепроницаемыми стенками типа $(\alpha)$, разделяется такой же перегородкой на две более или менее равноценные макроскопические части (рис. 8) так, что равновесие между ними вплоть до самого момента разделения не нарушается (конкретизация вида стенок в данном случае сделана для удобства рассуждений; напомним, что, условившись пренебрегать граничными эффектами в пользу основной, «объемной» асимптотики, мы можем полагать, что свойства рассматриваемых подсистем не зависят от природы перегородки вообще).

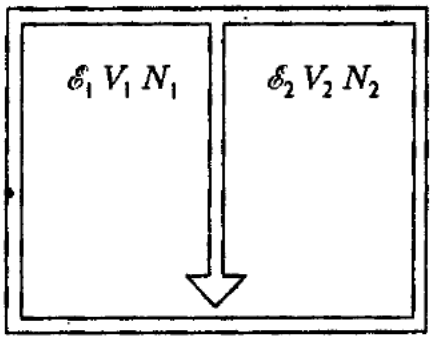



**Рис. 8.** Разделение системы адиабатической перегородкой на макроскопические части; $\mathscr{E} = \mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2$, $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$

С точки зрения исходной системы такое разделение не отражается на каких-либо ее свойствах, так как оно представляет один из вариантов изменения формы сосуда без изменения каких-либо параметров состояния. В то же время сами подсистемы (как и вся исходная) являются изолированными с помощью адиабатических стенок и независимыми друг от друга. Поэтому если обозначить для отдельных частей

их энергии как $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$, состояние как $n = (n_1, n_2)$, то, учитывая, что $N_1$ и $N_2$ — большие числа и что неучет энергии взаимодействия этих частей друг с другом как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях никак не сказывается на гарантированных главной статистической асимптотикой величинах этих энергий, т. е.

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2 + \Delta_{12} \overset{\text{as}}{=} \mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2,$$

$$E_n = E_{n_1} + E_{n_2} + \Delta(n_1, n_2) \overset{\text{as}}{=} E_{n_1} + E_{n_2},$$

выписывая только энергетическую переменную, будем иметь для вероятности обнаружить разделенную адиабатической стенкой систему в состоянии $n = (n_1, n_2)$:

$$w_n(\mathscr{E}) = w_{n_1}(\mathscr{E}_1) w_{n_2}(\mathscr{E}_2),$$

а так как для статистического веса $\Gamma(\mathscr{E}) = \Gamma(\mathscr{E}_1)\Gamma(\mathscr{E}_2)$, то это означает, что

$$\Delta(\mathscr{E} - E_n) = \Delta(\mathscr{E}_1 - E_{n_1} + \mathscr{E}_2 - E_{n_2}) = \Delta(\mathscr{E}_1 - E_{n_1})\Delta(\mathscr{E}_2 - E_{n_2}).$$

Полученное функциональное уравнение будет у нас встречаться по разному поводу не один раз. Решение его достаточно несложно. Продифференцировав исходное уравнение

$$f(x_1 + x_2) = f_1(x_1) f(x_1)$$

поочередно только по $x_1$ и только по $x_2$, получаем

$$f'(x_1 + x_2) = f'(x_1) f(x_2) = f(x_1) f'(x_2),$$

откуда сразу следует, что

$$\frac{f'(x_1)}{f(x_1)} = \frac{f'(x_2)}{f(x_2)} = \frac{f'(x)}{f(x)} = \text{const} = \beta,$$

и поэтому

$$f(x) = e^{\beta x}$$

(мы учли, что согласно исходному уравнению $f(0) = 1$), т. е. введенная нами в § 3 $\Delta$-функция должна иметь довольно простой вид:

$$\Delta(\mathscr{E} - E_n) = e^{\beta(\mathscr{E} - E_n)}.$$

Величина $\beta$ определяется исключительно с помощью термодинамических соотношений. Подставляя теперь уже известную $\Delta$-функцию в выражение для $\Gamma$, имеем

$$\Gamma(\mathscr{E}, x, N) = \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n(x, N)) = e^{\beta\mathscr{E}} \sum_n e^{-\beta E_n(x,N)} = e^{\beta\mathscr{E}} Z(\beta, x, N),$$

где

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

— так называемая *статистическая сумма* для рассматриваемой нами системы. Но так как мы уже знаем, что

$$\ln \Gamma = S = \beta\mathscr{E} + \ln Z$$

является энтропией системы и что обратная абсолютная температура $1/\theta$ есть ее производная по $\mathscr{E}$, то для $\beta$ сразу получаем

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial S(\mathscr{E}, x, N)}{\partial \mathscr{E}} = \beta$$

(это соотношение $\beta = 1/\theta$ мы сохраним как стандартное в дальнейшем). Далее, вспоминая, что $\theta S = \mathscr{E} - \mathscr{F}$, где $\mathscr{F}$ — свободная энергия системы, сразу получаем для нее непосредственную связь со статистической суммой

$$\mathscr{F}(\theta, x, N) = -\theta \ln Z(\theta, x, N),$$

где

$$Z(\theta, x, N) = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n(x, N)}{\theta}\right\}.$$

Наконец, подставляя $\Delta$-функцию в распределение $w_n$

$$w_n(\mathscr{E}, x, N) = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma} = e^{\beta\mathscr{E} - S} e^{-\beta E_n},$$

получаем уже в переменных $(\theta, x, N)$ (сохранять далее переменную $\mathscr{E}$ уже не представляется разумным)

$$w_n(\theta, x, N) = \exp\left\{\frac{E(\theta, x, N) - \mathscr{F}_n(x, N)}{\theta}\right\} = \frac{1}{Z(\theta, x, N)} \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\} =$$
$$= \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\} \Big/ \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}$$

(все три варианта записи общеприняты). Это распределение называется каноническим распределением Гиббса.

### б) Связь с термодинамическими величинами и главная асимптотика статистической суммы по числу частиц

Связь с термодинамическим описанием системы нами уже установлена в § 3, и в этом пункте никаких дополнительный идей (подправок и т. п.) быть не должно, приятно отметить, что расчет статистической суммы $Z$ сразу определяет свободную энергию $\mathscr{F}(\theta, x, N)$, являющуюся термодинамическим потенциалом в переменных $\theta$, $x$, $N$, и никаких дополнительных операций по пересчету к другим переменным производить не надо.

Так как свободная энергия является термодинамической величиной аддитивного типа, то

$$\mathscr{F}(\theta, V, a, N) = N f(\theta, v, a)\left(1 + O\left(N^{-k}\right)\right) \overset{\text{as}}{=} N f(\theta, v, a),$$

поэтому асимптотика, которую мы ожидаем от статистической суммы (и которую только и можем считать гарантированной), должна иметь следующий характер:

$$Z(\theta, V, a, N) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\mathscr{F}(\theta, V, a, N)\right\} \overset{\text{as}}{=} [z(\theta, v, a)]^N,$$

т. е. при расчете $Z$ мы должны опускать все сомножители, которые растут медленнее степенной функции.

### в) Каноническое распределение по микроскопическим состояниям и распределение по энергии

Несмотря на то, что каноническое распределение $w_n(\theta, x, N)$ мы получили непосредственно из микроканонического, которое исходит из предположения о сосредоточении всех допустимых состояний в относительно узком энергетическом

слое и их равновероятности, убедимся, что каноническое распределение тоже соответствует сосредоточенности микроскопических состояний в узком энергетическом слое, и определим его ширину (сомнений в равновероятности состояний с одинаковой энергией не возникает, так как $w_n \sim e^{\beta E_n}$).

Если мы имеем какую либо величину $\Phi(H)$, целиком зависящую от гамильтониана $H$, то ее среднее по каноническому распределению значение можно представить как

$$\overline{\Phi} = \sum_n w_n \Phi_n(E_n) = \sum_{E_n} \omega(E_n) \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \Phi(E_n) = \sum_{E_n} w_{E_n} \Phi(E_n),$$

где $\omega(E_n)$ — степень вырождения энергетического уровня $E_n$, а $w_{E_n}$ представляет собой функцию распределения по этим уровням энергии. Оставляя определение полного ее вида до следующего пункта, определим, какова ширина распределения $w_{E_n}$ по энергии, соответствующего каноническому распределению $w_n$ по микроскопическим состояниям системы. Для этого надо просто подсчитать дисперсию энергии. Имеем

$$\overline{H} = \mathscr{E} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta},$$

$$\overline{H^2} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2},$$

откуда

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{H^2} - \overline{(H)}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

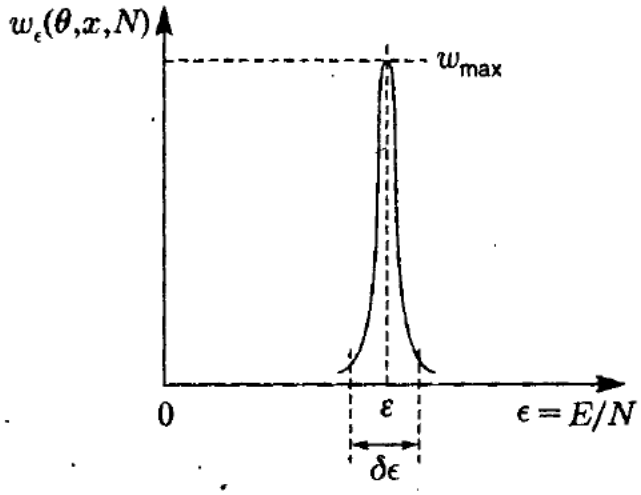



**Рис. 9.** Вид функции распределения по энергии для системы, находящейся в термостате, как функции $\epsilon = E/N$. Среднее значение $\varepsilon = \mathscr{E}/N$, ширина $\delta\epsilon = \delta\mathscr{E}/N = \theta\sqrt{c_{VN}}N^{-1/2}$, высота максимума $w_{\max}$, площадь, ограниченная этим графиком над осью абсцисс, равна единице

Выражая одну из производных $\ln Z$ по обратной температуре $\beta$ через внутреннюю энергию $\mathscr{E}$, получаем

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} = \theta^2 \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta} = \theta^2 C_{VN},$$

или, выделяя явную зависимость от полного числа частиц $N$ и вводя удельную теплоемкость $c_{VN} = C_{VN}/N$, получаем окончательный ответ для дисперсии энергии

$$\overline{(\Delta E)^2} = N\theta^2 c_{VN}$$

и ее относительной флуктуации

$$\delta_E = \frac{1}{\mathscr{E}} \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} = \frac{\theta\sqrt{c_{VN}}}{\varepsilon\sqrt{N}} \sim N^{-1/2}.$$

Полученный результат очень характерен для всей статистической теории в том отношении, что дисперсия аддитивной величины (в нашем случае — энергии), $\mathscr{E} = \overline{H} = N\varepsilon$, оказывается не квадратичной функцией $N$, а также аддитивной величиной, $\overline{(\Delta E)^2} = \overline{H^2} - \mathscr{E}^2 \sim N^1$. Мы обсудим это обстоятельство при рассмотрении теории флуктуаций в томе 3, гл. 1.

Если изобразить соответствующее полученному результату распределение по энергии в масштабе $\epsilon = E/N$, отнесенном к полному числу частиц, то получится

график, изображенный на рис. 9 (такой масштаб выбран для того, чтобы при $N \to \infty$ среднее значение энергии $\mathscr{E}$ не убегало бы на бесконечность, а оставалось бы все время равным удельной энергии $\varepsilon = \mathscr{E}/N$). Ширина этого распределения $\delta\mathscr{E} \cong \sqrt{(\Delta E)^2} = \theta\sqrt{c_{VN}}N^{1/2} \sim N^{1/2}$, а так как в § 3 мы допускали асимптотическую зависимость $\delta\mathscr{E} \sim N^{1-\alpha}$, где $0 < \alpha \leqslant 4/3$, то мы имеем теперь со всей определенностью $\alpha = 1/2$. Аналитическое выражение для самого распределения по энергии мы получим в следующем пункте.

### г) Статистическая сумма и статистический вес. Теорема обращения

Запишем статистическую сумму $Z(\beta)$, ($\beta = 1/\theta$, переменных $V$, $a$, $N$ писать не будем) сначала в виде однократной суммы по уровням $E_n$, а затем в виде интеграла по энергии.

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{E_n} \omega(E_n) e^{-\beta E_n} = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \mathfrak{z}(E)\, dE,$$

где $\mathfrak{z}(E)$ — плотность по энергии числа микросостояний, $E_0$ — энергия основного состояния (для удобства в дальнейшем мы будем отсчитывать энергию от этого уровня, т. е. попросту полагать $E_0 = 0$). Если спектр $E_n$ существенно дискретен, то $\mathfrak{z}(E)$ включает в себя сумму слагаемых $\omega(E_n)\delta(E - E_n)$, где $\omega(E_n)$ — кратность вырождения энергетического уровня $E_n$.

С математической точки зрения (см. задачу 5) плотность $\mathfrak{z}(E)$ является образом Лапласа от функции $Z(\beta)$. Поэтому если мы знаем статистическую сумму $Z$, то

$$\mathfrak{z}(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha - i\infty}^{\alpha + i\infty} Z(\eta) e^{\eta E i}\, d\eta,$$

где путь интегрирования расположен правее всех особенностей $Z(\eta)$ на комплексной плоскости $\eta$.

Для исследования этого интеграла (точнее, для его взятия при $N \to \infty$) воспользуемся основной формулой метода перевала (см. задачу 3)

$$I(N) = \int_L e^{Nw(z)}\, dz = e^{Nw(z_0)} \sqrt{\frac{-2\pi}{Nw''(z_0)}} \left(1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right),$$

где точка $z_0$ определяется из уравнения $w'(z_0) = 0$.

Чтобы придать исследуемому нами интегралу указанную выше форму, учтем аддитивные свойства входящих в него величин

$$Z(\eta) \overset{\text{as}}{=} [z(\eta)]^N, \quad E = N\epsilon, \quad \mathscr{E} = \overline{E} = N\epsilon.$$

Тогда

$$\mathfrak{z}(E) \doteq \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha - i\infty}^{\alpha + i\infty} e^{N(\eta\epsilon + \ln z(\eta))}\, d\eta.$$

Уравнения для $\eta_0$ имеет вид

$$w'(\eta_0) = \epsilon + \frac{\partial \ln z(\eta_0)}{\partial \eta_0} = 0,$$

но из термодинамики мы знаем, что для удельной внутренней энергии

$$\epsilon = -\frac{\partial \ln z(\beta)}{\partial \beta},$$

т. е. точка перевала $\eta_0$ совпадает с той обратной температурой $\eta_0 = \beta = 1/\theta$, для которой заданное значение $\epsilon = E/N$ совпадает с термодинамической энергией $\epsilon = \mathscr{E}/N$. Для второй производной в этой точке получаем

$$w''(\beta) = -\frac{\partial \epsilon}{\partial \beta} = \theta^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} = \theta^2 c_{VN}.$$

Таким образом, в первых по $N$ асимптотиках

$$\mathfrak{z}(E) = \frac{1}{2\pi i} e^{N(\beta\epsilon + \ln z(\beta))} \sqrt{\frac{-2\pi}{\theta^2 N c_{VN}}}.$$

Учитывая теперь, что $f(\epsilon) = -\theta \ln z(\beta)$ — удельная свободная энергия (здесь, как и выше, $\beta = \beta(\epsilon)$, $s(\epsilon) = \beta\epsilon - \beta f(\epsilon)$ — удельная энтропия, которая была бы у системы, если бы ее удельная энергия была равна $\epsilon$, а температура $\theta = 1/\beta$) и что $N\theta^2 c_{VN} = \overline{(\Delta E)^2}$ — дисперсия полной энергии системы (см. п. в)), впрочем, то что эта комбинация есть дисперсия энергия, мы сейчас получим независимо, получаем

$$\mathfrak{z} = \frac{e^{Ns(\epsilon)}}{\sqrt{2\pi}\sqrt{N\theta^2 c_{VN}}} = \frac{\Gamma(E)}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}.$$

Таким образом, мы установили связь статистического веса $\Gamma(E)$ с образом Лапласа статистической суммы $Z(\beta)$ (и обратную связь тоже), что и составляет содержание теоремы обращения статистической суммы.

Определим теперь вид распределения по энергии $w_E(\mathscr{E})$ (мы будем писать термодинамический параметр $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\beta)$ вместо $\beta$ или наоборот, а остальные параметры по-прежнему не писать). Переходя от дискретного набора вероятностей

$$w_{E_n} = \omega(E_n) w_n = \frac{\omega(E_n) e^{-\beta E_n}}{Z(\beta)}$$

к плотности вероятности $w_E$, имеем согласно только что полученному результату

$$w_E(\mathscr{E}) = \frac{1}{Z(\beta)} \mathfrak{z}(E) e^{-\beta E} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta E)^2}}} e^{-\beta E + S(E) + \beta \mathscr{F}(\mathscr{E})}.$$

Так как $\beta\mathscr{F}(\beta) = \beta\mathscr{E} - S(\beta)$, то показатель экспоненты можно записать в виде

$$S(E) + \beta\mathscr{F}(\mathscr{E}) - \beta E = S(E) - S(\mathscr{E}) + \beta(\mathscr{E} - E).$$

Разлагая в ряд Тейлора разность энтропии около точки $\overline{E} = \mathscr{E}$

$$S(\mathscr{E} + (E - \mathscr{E})) - S(\mathscr{E}) = -\frac{\partial S(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}(\mathscr{E} - E) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}^2}(\mathscr{E} - E)^2 + \ldots,$$

замечаем, что линейный по $(\mathscr{E} - E)$ член в показателе экспоненты пропадает, так как $\partial S(\mathscr{E})/\partial \mathscr{E} = \beta$, а коэффициент при квадратичном включает в себя формулу для дисперсии энергии $\overline{(\Delta E)^2} = -\partial \mathscr{E}/\partial \beta$, поэтому мы получаем

$$w_E(\mathscr{E}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{(\Delta E)^2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(\mathscr{E} - E)^2}{\overline{(\Delta E)^2}}\right\}$$

— стандартное гауссово распределение с дисперсией (квадратом ширины)

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{\theta^2 \partial \mathscr{E}}{\partial \theta} = N c_{VN} \theta^2.$$

Нетрудно показать, что это распределение переходит в $\delta$-образное при $N \to \infty$. Для этого выделим явно зависимость от $N$:

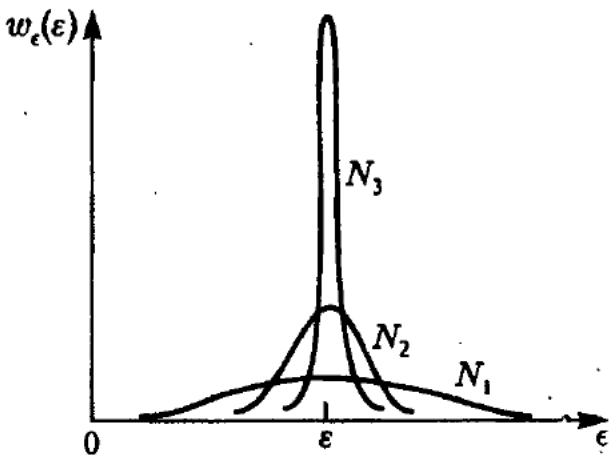



**Рис. 10.** Сжатие распределения $w_\epsilon$ по удельной энергии $\epsilon = E/N$ к функции $\delta(\epsilon - \varepsilon)$ при $N \to \infty$. Графики соответствуют последовательности $N_1 < N_2 < N_3$

$$\mathscr{E} = N\epsilon, \quad E = N\epsilon, \quad \overline{(\Delta E)^2} = N\theta^2 c_{VN}, \quad dE = N\, d\epsilon,$$

и учтем сохранение нормировки

$$1 = \int w_E(\mathscr{E})\, dE = \int w_\epsilon(\varepsilon)\, d\epsilon.$$

Тогда (рис. 10) распределение по удельной энергии $\epsilon$

$$w_\epsilon = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi\theta^2 c_{VN}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{N}{\theta^2 C_{VN}}(\varepsilon - \epsilon)^2\right\}$$

при $N \to \infty$ сжимается в $\delta$-функцию $\delta(\varepsilon - \epsilon)$.

## д) Общие итоги и обсуждение

Без использования каких-либо дополнительных к принятым в § 3 положений мы построили здесь канонический формализм Гиббса, представляющий собой замкнутый аппарат, с помощью которого в принципе можно решить любые проблемы равновесной статистической механики. Конкретные расчеты можно условно представить в виде следующей последовательности этапов исследования:

1) решение уравнения Шрёдингера $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$;
2) расчет (в главной по $N$ асимптотике) статистической суммы

$$Z(\theta, V, a, N) = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n(x, N)}{\theta}\right\}.$$

Это дает:

а) свободную энергию системы, т. е. термодинамический потенциал $\mathscr{F}(\theta, x, N)$ в задаиных перемениых $(\theta, x, N)$ и все термодииамические величины:

$$\mathscr{F} = -\theta \ln Z, \quad p = -\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \theta}, \quad \mathscr{E} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}, \quad C_{VN} = \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta} \quad \text{и т. д.;}$$

б) каноническое распределение

$$w_n(\theta, x, N) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{E_n(x, N)}{\theta}\right\},$$

т. е. структуру смешанного состояния равновесной системы, находящейся в термостате, с помощью которого можно рассчитывать средние любых динамических величин, оценивать флуктуации и т. д.

Внешняя привлекательность канонического формализма по сравнению с микроканоническим несомненна: микроканонический вариант статистической теории с его $\Delta$-функциями, $\delta\mathscr{E}$-слоями и т. п. представляется теперь каким-то полуфабрикатом. В идейном же отношении никаких дополнительных шагов сделано не было.

Существуют и довольно распространены в учебной литературе также и другие способы получения канонического распределения $w_n$ (а также и большого канонического распределения $w_{Nn}$, которое мы рассмотрим в § 5), причем наиболее удачные из них (мы отнесли их изложение в раздел дополнительных вопросов к данной главе, §§ 2, 3, 4) исходят из тех же самых положений, которые были использованы нами в п. а): Это:

а) термодинамическое понимание (см. том 1) макроскопических параметров, в частности таких, как $\theta$, $s$, $\mu$ и т. д.;

б) учет всех характерных свойств статистической системы (см. том 1, гл. 1, § 1), в частности термодинамического принципа аддитивности и независимости рассматриваемой системы от особенностей находящихся с ней в состоянии равновесия других термодинамических систем;

в) сохранение в качестве гарантированной только главной асимптотики при проведении предельной статистической процедуры;

г) принятие микроканонического распределения для изолированной системы в качестве отправного пункта всего рассмотрения.

Сами варианты техники построения канонических распределений для систем с фиксированной температурой в связи со сказанным выше в каком-то смысле схожи, хотя формально все же различны. В разделе дополнительных вопросов к данной главе мы рассмотрели четыре из них, связанных:

а) с рассмотрением исследуемой системы как малой термодинамической системы в большом термостате и получением распределения по ее микроскопическим состояниям методом суммирования общего микроканонического распределения по всем состояниям одного только термостата;

б) с рассмотрением ансамбля систем, тождественных с исследуемой, и расчетом доли общего числа систем, находящихся в заданном микроскопическом состоянии (или непосредственно вероятности $w_n$ или $w_{Nn}$);

в) с определением распределения $w_n$ (или $w_{Nn}$) как максимизирующего энтропию равновесной системы с заданным значением энергии и заданным числом частиц;

г) с определением канонических распределений как наивероятнейших распределений по микроскопическим состояниям в ансамбле систем, тождественных с исследуемой системой.

Все эти методы дают, естественно, один и тот же результат, и привлечение их (в виде весьма сжатого варианта в разделе дополнительных вопросов) к обсуждению в данном случае сделано не с целью укрепить иллюзию общего благополучия (что само по себе не так уж и плохо) или приоткрыть исторический архив и показать несколько образцов хранящихся в нем свидетельств былой человеческой мудрости, а главным образом для того, чтобы осветить разные и весьма примечательные грани канонических распределений $w_n$ и $w_{Nn}$ — основы всей существующей ныне статистической механики равновесных систем, заложенной «великим американским теоретиком Джосайей Виллардом Гиббсом» (слова Макса Планка) еще в самом начале двадцатого столетия.

## § 5. Большое каноническое распределение Гиббса

Остановимся, наконец, на введении еще одного, третьего из основных статистических формализмов, связанного с выделением рассматриваемой системы с помощью воображаемых стенок, т. е. с выбором в качестве независимых термодинамических переменных величин $\theta$, $x$, $\mu$ ($x = V, a$). Несмотря на то что такой выбор в термодинамическом смысле совершенно эквивалентен сделанному в § 3 или 4, все же фиксация химического потенциала $\mu$ как независимой макроскопической переменной на первый взгляд не представляется удачной, так как практически не существует приборов типа «$\mu$-метров», непосредственно измеряющих этот параметр. Однако такой выбор означает отказ от точной (в микроскопическом смысле) фиксации числа частиц, а именно это в целом ряде задач (особенно при рассмотрении квантовых систем из одинаковых частиц, см. гл. 2 данного тома) существенно упрощает рассмотрение, так что дополнительная проблема пересчета уже готовых результатов от переменных $\theta$, $x$, $\mu$ к переменным $\theta$, $x$, $N$ представляется в идейном отношении просто элементарной (такой пересчет осуществляется исключительно методами одной термодинамики).

Отказавшись от точной фиксации числа частиц в статистической системе, мы для определения ее микроскопических состояний должны теперь располагать решениями квантовомеханической задачи

$$\widehat{H}(N)\psi_n(N) = E_n(N)\psi_n(N)$$

для всех значений $N$ от нуля до бесконечности и фиксировать ее состояние набором квантовых чисел $\nu = (N, n(N))$, включающим и точное значение $N$ (т. е. для фиксации микроскопического состояния теперь нам требуется на один параметр больше, чем раньше в § 3 и 4). Таким образом, искомая функция распределения по микроскопическим состояниям $w_{Nn}(\theta, x, \mu)$ не сводится к $w_n(\theta, x, N)$, и пересчет термодинамических переменных $(\theta, x, N)$ здесь уже ничего не даст (в отличие от пересчета $w_n(\mathscr{E}, x, N) \to w_n(\theta, x, N)$), проведенного нами в § 4. Казалось бы, если просуммировать $w_{Nn}$ по $N$, то получится $w_n$, но такое суммирование бессмысленно, так как набор квантовых чисел $n$ зависит от выбора числа $N$, $n = n(N)$, и ни о какой «фиксации» $n$ при суммировании по $N$ говорить просто невозможно. Единственная реальная связь между этими распределениями

$$\sum_N \Delta_0(N - \mathscr{N})w_{Nn} = w_n,$$

где $\Delta_0$ — кронекеровская дельта-функция, имеет характер скорее граничного условия: если в выражении для $w_{Nn}$ зафиксировать число частиц $N$ на уровне термодинамического их числа $\mathscr{N} = \overline{N}$, фигурирующего во всех термодинамических соотношениях, то это распределение должно стать каноническим.

Получить выражение для $w_{Nn}$ из уже известных нам по § 3 и 4 распределений не сложно. Достаточно разделить систему с заданными значениями, например, температуры (или энергии) и числа частиц воображаемой перегородкой на две части и, зафиксировав микроскопическое состояние $(N, n)$ одной из них, просуммировать общее для всей системы каноническое распределение по микроскопическим состояниям другой. Это сделано в § 2 и 3 раздела дополнительных вопросов к данной главе. Здесь же, успокоившись, что на скорую руку распределение $w_{Nn}$ мы получить всегда сможем, рассмотрим всю ситуацию как бы сначала.

## а) Функция распределения для термодинамически равновесной системы, ограниченной воображаемыми стенками

Один из основных признаков рассматриваемых нами систем, проходящий как лейтмотив почти через все наши исследования и существенно сказывающийся на многих свойствах этих систем, — это их обязательная многотельность. В частности, это уже привело нас в томе 1 к выводу, что способ выделения равновесной системы многих тел из окружающей среды не отражается ни на каких термодинамических ее свойствах. Иными словами, имея в виду совершение предельной статистической процедуры над всеми фигурирующими в теории выражениями для микроскопических величин, мы можем не принимать во внимание граничных условий (т. е. конкретного устройства стенок, ограничивающих систему), вносящих асимптотически слабые поправки к основным результатам. Мы используем эти соображения в данном параграфе по отношению к статистическому весу $\Gamma(\mathscr{E}, x, N)$ или энтропии системы $S = \ln\Gamma$, т. е. к числу микроскопических состояний, которыми осуществляется задаваемое любым из возможных термодинамически эквивалентных способов макроскопическое состояние рассматриваемой системы.

Далее, из физических соображений очевидно, что точная «доштучная» фиксация числа частиц (так же, как и энергии, см. § 3) в системе многих тел, когда $N \sim 10^{23}$, представляет собой откровенную идеализацию и не более, чем формальный прием, упрощающий рассмотрение (полагая в § 3 $N$ фиксированным, мы выигрывали в деле сопоставления статистического рассмотрения с рассмотрением системы с помощью аппарата механики), что, каковы бы ни были границы системы, фактически всегда есть размытие не только по энергии, но и по числу частиц $\delta\mathscr{N}$ около среднего значения $\mathscr{N} = \overline{N}$ (причем совершенно так же, как $\delta\mathscr{E}$ включало много уровней энергии, т. е. имело место неравенство $\Delta E_n \ll \delta\mathscr{E} \ll \mathscr{E}$, и разброс $\delta\mathscr{N}$ захватывает большое число частиц, т. е. $1 \ll \delta\mathscr{N} \ll \mathscr{N}$). Это среднее и представляет собой ту термодинамическую величину, которая фигурирует в качестве независимой переменной в двух предыдущих параграфах.

Полагая теперь, что система выделена воображаемыми стенками (тоже достаточного формальный прием, идеализирующий реальную ситуацию) и что число частиц $N$, попадающих в фиксированный этими «стенками» объем $V$, независимой термодинамической переменной служить не может, мы вынуждены прибегнуть к услугам термодинамически сопряженной по отношению к $\mathscr{N}$ величине — химическому потенциалу $\mu$. Более того, теперь и величина $\mathscr{E}$ тоже не может служить удобной макроскопической переменной, как в § 3. Действительно, желая отказаться для энтропии $S = S(\mathscr{E}, x, N)$ от переменной $N$ в пользу $\mu$ мы неизбежно должны отказаться от услуг $\mathscr{E}$ в пользу величины $\widetilde{\mathscr{E}} = \mathscr{E} - \mu\mathscr{N}$, так как очевидно, что основное термодинамическое дифференциальное соотношение для энтропии, выражающее II начало термодинамики для квазистатических процессов:

$$dS = (\mathscr{E}, x, \mathscr{N}) = \beta(\mathscr{E}, x, \mathscr{N})\{d\mathscr{E} + X(\mathscr{E}, x, \mathscr{N})\,dx - \mu(\mathscr{E}, x, \mathscr{N})\,d\mathscr{N}\}$$

(здесь $\beta = 1/\theta$ — обратная температура), можно записать лишь как

$$dS(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \beta(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu)\left\{d\widetilde{\mathscr{E}} + X(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu)\,dx + \mathscr{N}(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu)\,d\mu\right\}.$$

При этом переход, например, от переменных $(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu)$ к $(\mathscr{E}, x, \mathscr{N})$ осуществляется средствами макроскопической термодинамики: с помощью формул, непосредственно следующих из написанного выше дифференциального соотношения,

$$\beta(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \frac{\partial S(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu)}{\partial\widetilde{\mathscr{E}}}, \quad \beta\mathscr{N}(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \frac{\partial S(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu)}{\partial\mu}$$

можно в принципе выразить химический потенциал в переменных $\tilde{\mathscr{E}}, x, \mathscr{N}$, $\mu = \mu(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mathscr{N})$, а затем, используя соотношение $\mathscr{E} = \tilde{\mathscr{E}} + \mu(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mathscr{N})\mathscr{N}$, можно исключить и оставшуюся от исходного набора переменную $\tilde{\mathscr{E}}$, выразив ее как $\tilde{\mathscr{E}} = (\mathscr{E}, x, \mathscr{N})$, и тогда для энтропии (а следовательно, и для статистического веса) этот пересчет будет выглядеть как

$$S(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu) \to S\left\{\tilde{\mathscr{E}}(\mathscr{E}, x, \mathscr{N}), x, \mu\left(\tilde{\mathscr{E}}(\mathscr{E}, x, \mathscr{N}), x, \mathscr{N}\right)\right\} = S(\mathscr{E}, x, \mathscr{N}).$$

Сформулируем теперь наши требования к искомому распределению $w_{Nn}$. Во-первых, оно должно определять вероятность обнаружить систему в состоянии $(N, n)$, где $N$ — точное (дошучное) число частиц в системе, $n = n(N)$ — набор квантовых чисел, определяющих микроскопическое состояние системы $N$ тел. Во-вторых, желательно, чтобы в качестве макроскопических переменных фигурировали величины $(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu)$. В-третьих, распределение должно быть острососредоточенным по числу частиц $N$ около термодинамического значения $\mathscr{N} = \overline{N}$ и по энергии около значения $\mathscr{E}$ (это физически очевидное условие позволяет почти целиком перенести на рассматриваемый случай как физические, так и формальные моменты § 3 и 4).

Учитывая, что с микроскопической точки зрения величина $\tilde{\mathscr{E}} = \mathscr{E} - \mu\mathscr{N}$ есть при фиксированном $\mu$ среднее от $E_n(N) - \mu N$, реализацию сформулированной выше программы можно осуществить на базе обсужденной в § 3 аксиомы о равновероятности микросостояний, соответствующих данному макроскопическому состоянию, следующим образом:

$$w_{Nn}(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \frac{\Delta(\tilde{\mathscr{E}} - E_n(N) + \mu N)}{\tilde{\Gamma}},$$

где $\Delta$ — сосредоточенная около нуля своего аргумента квазикронекеровская функция ($\Delta(0) = 1$), а символом $\tilde{\Gamma}$ обозначена нормировочная сумма

$$\tilde{\Gamma}(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \sum_{Nn} \Delta(\tilde{\mathscr{E}} - E_n(N) + \mu N).$$

Из самых общих соображений понятно, конечно, что введенная величина $\tilde{\Gamma}$ и связанная с ней $\tilde{S} = \ln\tilde{\Gamma}$ суть наши прежние статистический вес $\Gamma$ и энтропия системы $S$, так как основная асимптотика статистического веса не зависит от выбора типа стенок, ограничивающих систему, или, что эквивалентно, от выбора набора макроскопических параметров, фиксирующих данное равновесное состояние системы (это может быть набор $(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu)$, или $(\mathscr{E}, x, N)$, или $(\theta, x, N)$, или еще какой-либо другой). Кроме того, если зафиксировать в написанном выше «большом» микроканоническом распределении $w_{Nn}$ число $N$, положив его равным $\mathscr{N}$, то мы автоматически получим из него микроканоническое распределение $w_n$. Действительно, обозначая кронекеровскую функцию как $\Delta_0(N - \mathscr{N})$, получаем

$$\sum_N \Delta_0(N - \mathscr{N}) w_{Nn} = \frac{\Delta(\tilde{\mathscr{E}} + \mu\mathscr{N} - E_n(\mathscr{N}))}{\tilde{\Gamma}} =$$

$$= \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n(\mathscr{N}))}{\tilde{\Gamma}} \sim w_n = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n(\mathscr{N}))}{\Gamma(\mathscr{E}, x, \mathscr{N})},$$

т. е. как распределение $w_{Nn}$, так и $w_n$ определяются одинаковой по своей математической форме квазикронекеровской (т. е. достаточно размытой) $\Delta$-функцией, для

которой мы в § 4 уже получили явное выражение $\Delta(\xi) = e^{\beta\xi}$, где $\beta = 1/\theta$. Поэтому сразу имеем для «большого» микроканонического распределения

$$w_{Nn} = \frac{1}{\widetilde{\Gamma}} e^{\beta(\widetilde{\mathscr{E}} - E_n(N) + \mu N)} = \frac{e^{S(\mathscr{N})}}{\widetilde{\Gamma}} e^{\frac{1}{\theta}(\Omega - E_n(N) + \mu N)},$$

где $\Omega = \mathscr{E} - \mu\mathscr{N} - \theta S(\mathscr{N}) = \mathscr{F}(\mathscr{N}) - \mu\mathscr{N} = -pV$ — термодинамический потенциал «омега». Чтобы окончательно установить связь величины $\widetilde{\Gamma}$ с традиционным статистическим весом $\Gamma = \exp S$, подставим конкретный вид $\Delta\left(\widetilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N\right)$ в формулу для $\widetilde{\Gamma}$. Тогда, учитывая, что $\widetilde{\mathscr{E}} = \mathscr{E} - \mu\mathscr{N}$, имеем

$$\widetilde{\Gamma} = \sum_{Nn} e^{\beta\left(\widetilde{\mathscr{E}} - E_n(N) + \mu N\right)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu}{\theta}(N - \mathscr{N})} \sum_n e^{\beta(\mathscr{E} - E_n(N))}.$$

Если вспомнить, что согласно § 4

$$\sum_n e^{\beta(\mathscr{E} - E_n(N))} = \Gamma(\mathscr{E}, x, N) = e^{S(\mathscr{E}, x, N)},$$

то получим

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu}{\theta}(N - \mathscr{N})} e^{S(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu}{\theta}(N - \mathscr{N})} \Gamma(\mathscr{E}, x, N).$$

Разлагая энтропию $S(N)$ в ряд по отклонению числа частиц $N$ от термодинамического значения $\mathscr{N} = \overline{N}$ и учитывая, что $\partial S(\mathscr{N})/\partial\mathscr{N} = -\mu/\theta$

$$S(N) = S(\mathscr{N}) - \frac{\mu}{\theta}(N - \mathscr{N}) - \frac{1}{2}\frac{1}{\theta}\frac{\partial\mu}{\partial\mathscr{N}}(N - \mathscr{N})^2 + \ldots,$$

получим, переходя от суммирования по $N$ к интегралу (для этого можно воспользоваться формулой Эйлера—Маклорена, см. задачу 7, положив $\Delta N = 1$ и опустив экспоненциально малые вклады от точки $N = 0$)

$$\widetilde{\Gamma} = e^{S(\mathscr{N})} \int_0^{\infty} dN \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{1}{\theta}\frac{\partial\mu}{\partial\mathscr{N}}(N - \mathscr{N})^2\right\}.$$

Таким образом, мы показали, что отличие величины $\widetilde{\Gamma}$ от статистического веса $\Gamma$ обнаруживается лишь в сомножителе, не гарантированном его главной асимптотикой $\Gamma = \gamma^N$, который согласно задаче 1 может быть непосредственно сосчитан. Имеем

$$\widetilde{\Gamma} = \sqrt{2\pi\theta\frac{\partial\mathscr{N}}{\partial\mu}}\,\Gamma \overset{as}{=} \Gamma = e^S$$

(мы не пишем здесь конкретных наборов термодинамических переменных, так как пересчет от одного варианта к другому может быть осуществлен по уже указанному ранее рецепту).

Итак, мы получили распределение (все — в переменных $\theta$, $x$, $\mu$)

$$w_{Nn}(\theta, x, \mu) = \exp\left\{\frac{\Omega(\theta, x, \mu) - E_n(N) + \mu N}{\theta}\right\} = \frac{1}{\zeta}\exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\},$$

называемое большим каноническим распределением Гиббса (оно действительно шире по содержанию, чем каноническое $w_n$, так как включает в себя еще распределение по числу частиц и совпадает с ним в случае $N = \mathcal{N}$), в котором нормировочная сумма

$$\zeta(\theta, x, \mu) = \sum_{Nn} \exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{\mu}{\theta} N\right\} \sum_{n} \exp\left\{-\frac{E_n(N)}{\theta}\right\} =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{\mu}{\theta} N\right\} Z(\theta, x, N),$$

называемая *большой статистической суммой*, непосредственно связана с термодинамическим потенциалом $\Omega(\theta, x, \mu) = \mathcal{F} - \mu\mathcal{N} = -pV$,

$$\Omega(\theta, x, \mu) = -\theta \ln \zeta(\theta, x, \mu).$$

Обсудим дополнительно вопрос о сделанном нами выборе исходной структуре распределения $w_{Nn}$ как сосредоточенной $\Delta$-функции от аргумента $(\tilde{\mathscr{E}} + \mu N - E_n(N))$ (имеется ряд возможностей написать сосредоточенные по $E$ и $N$ распределения, например можно взять $\Delta(\mathscr{E} - E_n)\Delta(\mathcal{N} - N)$ или еще какой-либо набор $\Delta$-функций), и в этом отношении ситуация вполне аналогична рассмотренной нами при введении микроканонического распределения в § 3. Полагая, что конкретная форма функции $\Delta(\xi)$ нам как бы еще не известна, покажем, что только такая (а, например, не упомянутая выше в скобках) структура зависимости функции $w_{Nn}$ от микроскопических параметров приведет нас к дифференциальному выражению для II начала термодинамики. Имеем, учитывая, что $E_n = E_n(x, N)$:

$$d \ln \tilde{\Gamma}(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu) = \frac{1}{\tilde{\Gamma}} \sum_{Nn} \frac{\partial \Delta(\tilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N)}{\partial \tilde{\mathscr{E}}} d\tilde{\mathscr{E}} +$$

$$+ \frac{1}{\tilde{\Gamma}} \sum_{Nn} \frac{\partial \Delta(\tilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N)}{\partial \tilde{\mathscr{E}}} \left(-\frac{\partial E_n}{\partial x}\right) dx + \frac{1}{\tilde{\Gamma}} \sum_{Nn} \frac{\partial \Delta(\tilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N)}{\partial \tilde{\mathscr{E}}} N\, d\mu.$$

Повторяя рассуждения § 3, п. а), мы можем написать, что

$$d \ln \tilde{\Gamma} = \frac{\partial \ln \tilde{\Gamma}}{\partial \tilde{\mathscr{E}}} (d\tilde{\mathscr{E}} + X\, dx + \mathcal{N}\, d\mu) = dS,$$

где $X$ и $\mathcal{N} = \overline{N}$ — термодинамические значения (т. е. средние по распределению $w_{Nn}$) обобщенной силы и числа частиц, выраженные в переменных $(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu)$. Таким образом, мы убеждаемся не только в том, что введенная величина $S = \ln \Gamma$ действительно есть энтропия, а величиина $\partial \ln \tilde{\Gamma} / \partial \tilde{\mathscr{E}} = \beta = 1/\theta$ — обратная температура, но и в том, что правильное дифференциальное выражение для $S$ обязано своим возникновением сделанному нами выбору «большого» микроканонического распределения $w_{Nn}(\tilde{\mathscr{E}}, x, \mu)$.

Конкретный вид функции $\Delta(\xi)$ усматривается с помощью приема, использованного нами для той же цели в § 3. Разделим рассматриваемую систему воображаемой стенкой на две части (рис. 11). Как всегда в подобных случаях, напишем аддитивные соотношения для микроскопических величин ($n = (n_1, n_2)$)

$$N_1 + N_2 = N, \quad E_{n_1} + E_{n_2} = E_n$$

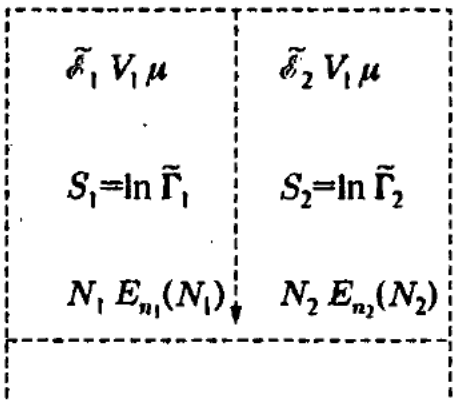



**Рис. 11. Разделение системы воображаемой перегородкой с целью выявления структуры функции $\Delta(\tilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N)$**

и для термодинамических величин

$$\tilde{\mathscr{E}}_1 + \tilde{\mathscr{E}}_2 = \tilde{\mathscr{E}}, \quad S_1 + S_2 = S \quad \text{или} \quad \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2 = \tilde{\Gamma},$$

последнее из которых дает

$$\sum_{N_1 n_1} \Delta\left(\tilde{\mathscr{E}}_1 - E_{n_1} + \mu N_1\right) \sum_{N_2 n_2} \Delta\left(\tilde{\mathscr{E}}_2 - E_{n_2} + \mu N_2\right) = \sum_{N_1 N_2 n_1 n_2} \Delta\left(\tilde{\mathscr{E}}_1 + \tilde{\mathscr{E}}_2 - E_{n_1} - E_{n_2} + \mu N_1 + \mu N_2\right),$$

откуда, повторяя соответствующую выкладку § 3, получаем

$$\Delta\left(\tilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N\right) = e^{\beta\left(\tilde{\mathscr{E}} - E_n + \mu N\right)},$$

причем совпадение величины $\beta$ с обратной температурой устанавливается сразу в силу соотношения $\partial \ln \tilde{\Gamma}\left(\tilde{\mathscr{E}}\right)/\partial \tilde{\mathscr{E}} = \beta = 1/\theta$. Полученная нами вновь форма функции $\Delta(\xi)$ в сочетании с установленным с помощью привлечения II начала термодинамики выражением для энтропии $S = \ln \tilde{\Gamma}$ при переходе к переменным $(\theta, x, \mu)$ сразу дает полученный уже нами результат для большого канонического распределения.

Наконец, чтобы оправдать использование идеологии § 3 при введении нами «большого» микроканонического распределения, нам необходимо убедиться, что, несмотря на экспоненциальную форму функции $\Delta(\xi)$, продиктованную нам принципом термодинамической аддитивности, полученное выше большое каноническое распределение $w_{Nn}(\theta, x, \mu)$ соответствует чрезвычайно сосредоточенному распределению как по числу частиц $N$, так и по энергии $E$.

## б) Ширины распределений по числу частиц и энергии, соответствующих большому каноническому распределению

Чтобы оценить ширину распределения по $N$, рассчитаем с помощью $w_{Nn}$ дисперсию $\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \left(\overline{N}\right)^2$. Имеем

$$\overline{N} = \mathscr{N} = \frac{1}{\zeta} \sum_{Nn} N e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \frac{1}{\zeta} \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{Nn} e^{-\beta(E_n - \mu N)},$$

т. е.

$$\mathscr{N} = \frac{1}{\zeta} \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \zeta = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta$$

(воспроизведен термодинамический результат $\mathscr{N} = -\partial \Omega / \partial \mu$). Аналогично

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\zeta} \sum_{Nn} N^2 e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \frac{1}{\zeta} \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{Nn} N e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \frac{1}{\zeta} \theta \frac{\partial}{\partial \mu} (\mathscr{N} \zeta),$$

т. е.

$$\overline{N^2} = \theta \frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu} + \mathscr{N} \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta = \theta \frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu} + \mathscr{N}^2,$$

откуда для дисперсии числа частиц и относительной флуктуации получаем

$$\overline{(\Delta N)^2} = \theta \left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta V} = \theta V \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{\theta},$$

где $n = 1/v = \mathcal{N}/V$ (характерно, что квадратичная по аддитивному параметру $V$ зависимость из дисперсии $\overline{(\Delta N)^2}$ ушла, аналогичная ситуация была уже нами отмечена в § 4, п. в)),

$$\delta_N = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{\sqrt{\theta(\partial n/\partial \mu)_\theta}}{n} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sqrt{\theta \frac{\partial \ln n}{\partial \mu}}.$$

Важный для нас результат для дисперсии $\overline{(\Delta N)^2}$ непосредственно выражается через термодинамические уравнения состояния. Действительно, вспоминая, что $d\mu = -s\,d\theta + v\,dp$ и что $p = p(\theta, v)$ — уравнение состояния, которое может быть экспериментально промерено, имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathcal{N}}\right)_{\theta V} = v \frac{\partial p(\theta, V/\mathcal{N})}{\partial \mathcal{N}} = \frac{v^2}{\mathcal{N}} \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

откуда

$$\overline{(\Delta N)^2} = \mathcal{N} \frac{\theta}{v^2 \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}.$$

Мы показали, таким образом, что допустимые большим каноническим распределением состояния по величине $N/\mathcal{N}$ сосредоточены в узком интервале значений вблизи точки $N/\mathcal{N} = 1$, ширина которого в предельном статистическом случае в этом масштабе стремится к нулю как $\mathcal{N}^{-1/2}$ (рис. 12). Напомним, что хотя величина $\delta N \cong \sqrt{\overline{(\Delta N)^2}} \sim V^{1/2}$ растет при $V \to \infty$, но макроскопическая бесконечно малая величина $d\mathcal{N} = V\,dn \sim V^1$ растет по $V$ еще быстрее, поэтому всегда $d\mathcal{N} \gg \delta N$, и наличие размытия по $V$ не сказывается на используемых нами «послепредельных» термодинамических соотношениях.

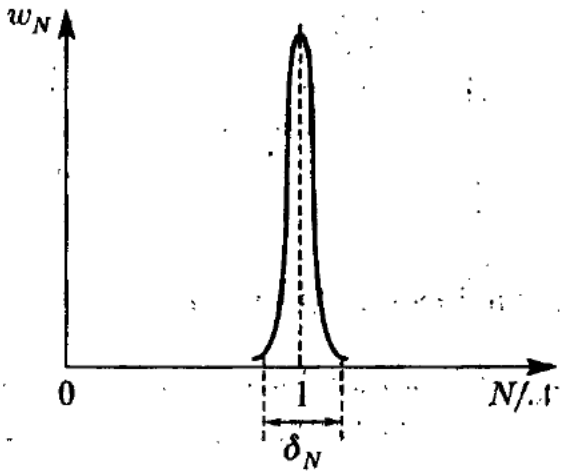



**Рис. 12.** Вид функции распределения по относительному числу частиц $N/\mathcal{N}$ для системы, выделенной воображаемыми стенками. Ширина распределения $\delta N/\mathcal{N} \cong \delta_N \sim \mathcal{N}^{-1/2}$ стремится к нулю при $\mathcal{N} \to \infty$

Несложно получить и сам вид распределения по числу частиц $w_N(\mathcal{N})$. Несколько упрощая рассмотрение по сравнению с § 4 (цена упрощения — потеря нормировки; более точное рассмотрение см. в задаче 27),

$$w_N = \sum_N w_{Nn} = \exp\left\{\frac{\Omega(\theta, x, \mu) + \mu N}{\theta}\right\} \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n(N)}{\theta}\right\} =$$

$$= \exp\left\{\frac{\Omega(\mu) - \mathcal{F}(N) + \mu N}{\theta}\right\}$$

(аргументы $\theta$ и $x$ писать не будем). Полагая $\Delta N = N - \mathcal{N} \ll \mathcal{N}$, имеем

$$\mathcal{F}(N) = \mathcal{F}(\mathcal{N} + \Delta N) = \mathcal{F}(\mathcal{N}) + \frac{\partial \mathcal{F}(\mathcal{N})}{\partial \mathcal{N}} \Delta N + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\mathcal{N})}{\partial \mathcal{N}^2} (\Delta N)^2 + \ldots =$$

$$= \mathcal{F}(\mathcal{N}) + \mu \Delta N + \frac{1}{2} \frac{\partial \mu}{\partial \mathcal{N}} (\Delta N)^2 + \ldots,$$

откуда, учитывая, что $\Omega(\mu) = \mathscr{F}(\mathscr{N}) - \mu\mathscr{N}$, получаем, как это заранее и предугадывалось, гауссово распределение по $\Delta N$ (мы сразу напишем его с восстановленной нормировкой)

$$\omega_N(\mathscr{N}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta N)^2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(N-\mathscr{N})^2}{\overline{(\Delta N)^2}}\right\}$$

с дисперсией

$$\overline{(\Delta N)^2} = \theta\frac{\partial\mathscr{N}}{\partial\mu}.$$

Чтобы рассчитать с помощью большого канонического распределения дисперсию энергии $\overline{(\Delta E)^2}$, удобно использовать дифференциальный оператор, опускающий на основную строку энергию из показателя гиббсовской экспоненты:

$$\left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta} + \theta\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\right)\exp\left\{-\frac{E_n-\mu N}{\theta}\right\} = E_n\exp\left\{-\frac{E_n-\mu N}{\theta}\right\}.$$

Тогда

$$\mathscr{E} = \overline{E} = \frac{1}{\zeta}\sum_{Nn} E_n\exp\left\{-\frac{E_n-\mu N}{\theta}\right\} = \frac{1}{\zeta}\left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta} + \theta\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\right)\zeta = \left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta} + \theta\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\right)\ln\zeta,$$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{\zeta}\left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta} + \theta\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\right)^2\zeta,$$

и тогда

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = \left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta} + \theta\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\right)^2\ln\zeta = \left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta} + \theta\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\right)\mathscr{E}(\theta, V, \mu).$$

Так как внутренняя энергия является аддитивной величиной, т. е. $\mathscr{E} = \mathscr{N}\varepsilon$, то, как и в § 4, $\overline{(\Delta E)^2} \sim \mathscr{N}$ и $\delta \sim \mathscr{N}^{-1/2}$, т. е. распределение по энергии в системе с нефиксированным числом частиц является в относительных единицах $E/\mathscr{E}$ так же дельтообразным, как и в случае $N = \text{const}$.

Величина разброса энергии $\overline{(\Delta E)^2}$ может быть полностью определена, если известны макроскопические уравнения состояния (для дисперсии $\overline{(\Delta N)^2}$ мы уже в этом убедились). Действительно, если заданы, например, для системы типа газа уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ и $C_{VN} = \mathscr{N}c_{VN}(\theta, v)$, то расчет внутренней энергии как функции $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta, V, \mathscr{N})$ — это уже дело техники. Мы же просто пересчитаем производные. Имеем для производной по температуре

$$\left(\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\mathscr{E}(\theta, V, \mathscr{N})\right)_{\mu V} = \theta^2\frac{\partial\mathscr{E}(\theta, V, \mathscr{N})}{\partial\theta} + \theta^2\frac{\partial\mathscr{E}(\theta, V, \mathscr{N})}{\partial\mathscr{N}}\left(\frac{\partial\mathscr{N}}{\partial\theta}\right)_\mu =$$

$$= \theta^2 C_{VN} - \theta^2\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)_{\theta V}\left(\frac{\partial\mathscr{N}}{\partial\mu}\right)_{\theta V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_{NV} =$$

$$= \theta^2 C_{VN} + \overline{(\Delta N)^2}\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)_{\theta V}\left(-\theta\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_{NV}$$

и по химическому потенциалу

$$\left(\theta\mu\frac{\partial\mathscr{E}(\theta, V, \mathscr{N})}{\partial\mu}\right)_{\theta V} = \theta\mu\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)_{\theta V}\left(\frac{\partial\mathscr{N}}{\partial\mu}\right)_{\theta V} = \overline{(\Delta N)^2}\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)_{\theta V}\mu.$$

Вспоминая теперь, что согласно II началу термодинамики

$$-\theta\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_{VN}+\mu=\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)_{\theta V}$$

(аналог соотношения $(\partial\mathscr{E}/\partial V)_{\theta N}=\theta(\partial p/\partial\theta)_{VN}-p$, в котором сделана формальная замена $p\to-\mu$, $N\leftrightarrow V$), получаем окончательно

$$\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta V\mu}=\theta^2C_{VN}+\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)^2_{\theta V}\overline{(\Delta N)^2}=\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta VN}+\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathscr{N}}\right)^2_{\theta V}\overline{(\Delta N)^2}$$

(мы учли здесь результат для $\overline{(\Delta E)^2}$ в каноническом варианте § 4), т. е. к разбросу энергии, связанному с ее передачей от термостата в систему и обратно через стенку, добавляется часть, связанная с переходом через эту стенку частиц системы.

### в) Большой канонический формализм и пересчет к переменным $\theta, x, \mathscr{N}$

Итак, без введения каких-либо новых по сравнению с использованным в § 3 и 4 аксиом мы ввели большой канонический формализм Гиббса, представляющий собой замкнутый аппарат равновесной статистической механики. Конкретные расчеты осуществляются по следующей схеме.

1. Решение уравнений Шрёдингера $\widehat{H}(N)\psi_n(N)=E_n(N)\psi_n(N)$ для каждого значения $N$, $0\leqslant N<\infty$.

2. Расчет в главной по $V$ (или по $\mathscr{N}=\overline{N}$) асимптотике большой канонической суммы

$$\zeta(\theta,x,\mu)=\sum_{Nn}\exp\left\{-\frac{E_n(x,N)-\mu N}{\theta}\right\}.$$

Это дает:

а) термодинамический потенциал Гиббса «омега» $\Omega(\theta,x,\mu)=-\theta\ln\zeta$ и все термодинамические характеристики системы (всё — в переменных $\theta$, $x$, $\mu$)

$$\Omega=-pV,\quad S=\left(-\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{x\mu},\quad \mathscr{N}=\left(-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta x}\quad\text{и т. д.;}$$

б) большое каноническое распределение

$$w_{Nn}(\theta,x,\mu)=\frac{1}{\zeta}\exp\left\{-\frac{E_n(x,N)-\mu N}{\theta}\right\},$$

с помощью которого рассчитываются средние любых динамических величин, дисперсии, флуктуации (при фиксированных значениях $\theta$, $x$, $\mu$) и т. д.

3. Пересчет полученных результатов от переменных $(\theta,x,\mu)$ к практически используемым $(\theta,x,\mathscr{N})$, который производится на термодинамическом уровне:

$$\mathscr{N}(\theta,x,\mu)=-\frac{\partial\Omega(\theta,x,\mu)}{\partial\mu}\longmapsto\mu=\mu(\theta,x,\mathscr{N}),$$

что позволяет исключить $\mu$ из полученных в п. 2 результатов, например

$$\Omega(\theta,x,\mu)+\mu\mathscr{N}\to\Omega\big(\theta,x,\mu(\theta,x,\mathscr{N})\big)+\mu(\theta,x,\mathscr{N})\mathscr{N}=\mathscr{F}(\theta,x,\mathscr{N}).$$

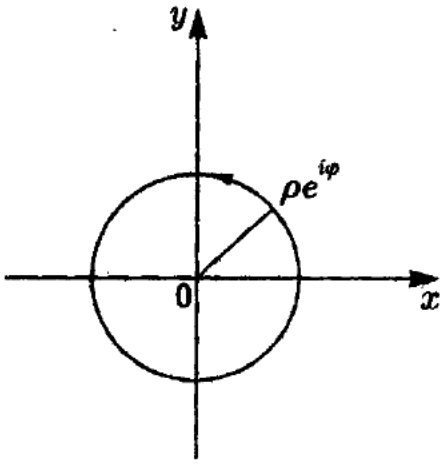



**Рис. 13.** Контур интегрирования по комплексной переменной $\alpha = e^{\mu/\theta}$ в формуле преобразования большой канонической суммы в каноническую

Эту процедуру пересчета можно выполнить и на уровне статистических сумм. Действительно, так как большая статистическая сумма представляется в виде ряда по целым степеням $\alpha = e^{\mu/\theta}$

$$\zeta(\theta, x, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \alpha^N Z(\theta, x, N),$$

то, чтобы определить $Z(N)$, достаточно выделить коэффициент этого ряда при $N$-й степени или с помощью $N$-кратного дифференцирования

$$Z(N) = \frac{1}{N!} \frac{\partial^N \zeta(\alpha)}{\partial \alpha^N}\bigg|_{\alpha=0}$$

или с помощью формулы

$$Z(N) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\alpha}{\alpha^{N+1}} \zeta(\alpha),$$

где контур (рис. 13) интегрирования на комплексной $\alpha$-плоскости охватывает против часовой стрелки начало координат $\alpha = 0$. Справедливость ее усматривается непосредственно после проведения замены $\alpha = \rho e^{i\varphi}$, где $0 < \varphi < 2\pi$.

$$\sum_{N'=0}^{\infty} Z(N') \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\alpha}{\alpha} \alpha^{N'-N} = \sum_{N'=0}^{\infty} Z(N') \rho^{N'-N} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(N'-N)\varphi}\, d\varphi =$$

$$= \sum_{N'=0}^{\infty} Z(N') \rho^{N'-N} \Delta_0(N' - N) = Z(N).$$

Если мы теперь сделаем вид, что мы ничего не знаем о каноническом формализме кроме интегральной формулы перехода $\zeta \to Z$, то, полагая для простоты $x = V$ (система типа газа) и учитывая, что $\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \ln \zeta = -pV$, имеем

$$Z(N) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\alpha}{\alpha} \exp\left\{N\left(\frac{v}{\theta} p(\alpha) - \ln \alpha\right)\right\},$$

где $v = V/N$. Интеграл в пределе $N \to \infty$ берется (см. задачу 3). Определяя точку перевала $\alpha_0$, имеем (величина $v/\theta$ — фиксированный параметр)

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{v}{\theta} \frac{\partial p(\alpha_0)}{\partial \alpha_0},$$

и если учесть, что $\alpha = e^{\mu/\theta}$, где $\mu$ теперь комплексно, то это дает нам уравнение для $\mu$:

$$\frac{1}{v} = \frac{\partial p(\mu)}{\partial \mu},$$

которое эквивалентное соотношению $\mathcal{N} = -\partial\Omega/\partial\mu$, а значит, его решение совпадает с тем значением химического потенциала $\mu = \mu(\theta, v)$, который имела бы система, когда число частиц в ней было бы равно $N$. Поэтому для главной асимптотики величины $Z(N)$ мы получаем, учитывая, что $\mu N - pV = G - pV = \mathcal{F}$ — свободная

энергия системы, основную формулу § 4, устанавливающую связь канонической суммы $Z(N)$ с термодинамическими характеристиками системы:

$$Z(N) \overset{as}{=} \exp\left\{N\left(\frac{v}{\theta}p(\theta,v)-\frac{1}{\theta}\mu(\theta,v)\right)\right\}=\exp\left\{-N\frac{1}{\theta}f(\theta,v)\right\}=\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\mathscr{F}(\theta,V,N)\right\}.$$

## г) Общие итоги

В § 3–5 и задаче 11 мы на основе общих для всего рассмотрения положений ввели и связали друг с другом четыре варианта статистической теории равновесных систем в полном соответствии с четырьмя вариантами выбора макроскопических параметров, фиксирующих термодинамическое состояние рассматриваемой равновесной системы, образно представляемых нами как варианты ее выделения из окружающих ее других систем. Напишем итоговые формулы рассмотренных вариантов все рядом, чтобы представить себе общую структуру равновесной статистической механики.

**$\alpha$) Система в адиабатических стенках.** Фиксированы параметры $(\mathscr{E}, V, a, N)$. Функция $w_n$, определяющая структуру смешанного состояния, — микроканоническое распределение Гиббса

$$w_n(\mathscr{E}, x, V)=\frac{\Delta(\mathscr{E}-E_n(x,N))}{\Gamma},$$

статистический вес

$$\Gamma(\mathscr{E}, x, N)=\sum_n \Delta(\mathscr{E}-E_n(x,N)),$$

связь с термодинамикой — через энтропию, являющуюся термодинамическим потенциалом в переменных $(\mathscr{E}, x, N)$:

$$S(\mathscr{E}, x, N)=\ln\Gamma.$$

Этот вариант теории имеет главным образом общетеоретический интерес, так как на его основе наиболее четко просматриваются те постулаты и ограничения, которые вкладываются в статистическую механику (см. § 3).

**$\beta$) Система в термостате.** Фиксированы параметры $(\theta, V, a, N)$. Для $w_n$ — каноническое распределение Гиббса

$$w_n(\theta, x, N)=\frac{1}{Z}\exp\left\{-\frac{E_n(x,N)}{\theta}\right\},$$

статистическая сумма

$$Z(\theta, x, N)=\sum_n \exp\left\{-\frac{E_n(x,N)}{\theta}\right\}.$$

Связь с термодинамикой — через свободную энергию, являющуюся термодинамическим потенциалом в переменных $(\theta, x, N)$:

$$\mathscr{F}(\theta, x, N)=-\theta\ln Z.$$

Этот вариант теории очень удобен, широко используется всюду, но главным образом в статистической механике классических систем (см. § 6).

**$\gamma$) Система выделена из термостата воображаемыми стенками.** Фиксированы параметры $(\theta, V, a, \mu)$. Число частиц $N$ становится микроскопическим параметром. Для $w_{Nn}$ — большое каноническое распределение Гиббса

$$w_{Nn}(\theta, x, \mu)=\frac{1}{\zeta}\exp\left\{-\frac{E_n(x,N)-\mu N}{\theta}\right\},$$

большая статистическая сумма

$$\zeta(\theta, x, \mu) = \sum_{Nn} \exp\left\{-\frac{E_n(x, N) - \mu N}{\theta}\right\}.$$

Связь с термодинамикой — через потенциал Гиббса «омега», являющийся термодинамическим потенциалом в переменных $(\theta, x, \mu)$:

$$\Omega = (\theta, x, \mu) = -\theta \ln \zeta.$$

Этот вариант теории широко используется всюду, но главным образом в квантовой статистической механике. Относительное неудобство формализма состоит в необходимости пересчета результатов к более удобным переменным $(\theta, x, N)$.

**$\delta$) Система под подвижным поршнем.** Фиксированы параметры $(\theta, p, a, N)$. Объем $V$ — микроскопический параметр. Распределение $w_{Vn}$ имеет вид

$$w_{Vn}(\theta, p, a, N) = \frac{1}{Z_G} \exp\left\{-\frac{E_n(V, a, N) + pV}{\theta}\right\},$$

«гиббсовская» статистическая сумма

$$Z_G(\theta, p, a, N) = \sum_{Vn} \exp\left\{-\frac{E_n(V, a, N) + pV}{\theta}\right\}.$$

Связь с термодинамикой — через потенциал Гиббса $G$, являющийся термодинамическим потенциалом в переменных $(\theta, p, a, N)$:

$$G(\theta, p, a, N) = -\theta \ln Z_G.$$

Этот подход (см. задачу 11) оказывается удобным при рассмотрении некоторых частных задач.

Как мы уже отмечали в томе 1, кроме указанных вариантов $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ выделения системы можно предложить какие-либо еще и другие, однако в главной статистической асимптотике характерные особенности равновесной системы будут одними и теми же. Все то же относится и к вариантам статистических формализмов. Выбор того или иного из них для работы — это уже дело практики, целесообразности и, наконец, личной привязанности. Ясно заранее, что если, например, какая-либо задача точно решается в одном из формализмов, то она решится и тоже точно в любом другом, разница будет состоять в усилиях, которые необходимо затратить для получения решения. То же самое относится и к приближенным методам (точно решаемые задачи — это лишь редкие исключения в любой теории), в которых результат определяется той идеей, которая вложена в приближение, а не техникой ее обработки, которая в принципе может быть любой, но от рационального выбора которой зависит товарный вид данного приближения и ясность вложенных в него основных положений, так как совершенно несомненно, что перегруженность выкладок пухлыми интегралами невольно переключает сознание исследователя на их математическую обработку, отодвигая в тень более важные идейные стороны вопроса.

## § 6. Переход к статистической механике классических систем

Если подойти к рассматриваемому нами разделу теоретической физики с исторической точки зрения, то придется отметить, что аппарат статистической механики

первоначально разрабатывался применительно к системам, микроскопическое описание которых основывалось на классической механике. Это состояние теории сохранялось более полувека (т. е. целая эпоха), причем влияние механики как абсолютно точной науки (альтернативы просто не было) было настолько мощным и всеобъемлющим, что механический дететрминизм стал перерастать уже в какую-то всеобщую идеологию.

Конечно, целый ряд основополагающих молекулярно-кинетических представлений был высказан еще до работ Гиббса 1901 г., но именно они завершили построение статистической теории классических равновесных систем как замкнутого раздела теоретической физики. Примечательно, что идеи Гиббса оказались инвариантными по отношению к типу механики, описывающей микроскопические состояния системы, поэтому переформулировка теории, связанная с открытием и утверждением квантовых представлений, произошла через 25 лет после работ Гиббса достаточно безболезненно.

Но мы здесь не придерживаемся исторического аспекта и не соблюдаем хронологии. Излагая в предыдущих параграфах основы равновесной статистической механики сразу на квантовом уровне, мы исходили из того, что, во-первых, это рационально и, во-вторых, выдержано по идее. Микроскопическое состояние не может быть в принципе полностью классическим, и его описание средствами классической механики — это всегда приближение (поэтому и обратное построение — от классической теории к квантовой — выглядит в наше время просто алогичным). В этом параграфе мы рассмотрим основные моменты этого приближения, а также остановимся на некоторых общих особенностях классической теории.

## а) Критерий применимости классического приближения

Универсального критерия классичности системы не существует, его надо формулировать по отношению к каждому отдельному виду микроскопического движения. В этом параграфе мы рассмотрим наиболее характерный для многотельных систем вид этого движения — трансляционное движение $N$ одинаковых частиц. Чтобы отвлечься от иных типов движения, положим, что система состоит из $N$ материальных точек (тем самым мы автоматически исключим внутренние движения, которые в действительности происходят в молекулах, атомах и т. д.; мы рассмотрим их отдельно в следующей главе). Если состояние системы задано с помощью волновой функции $\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)$, то распределение плотности в координатном

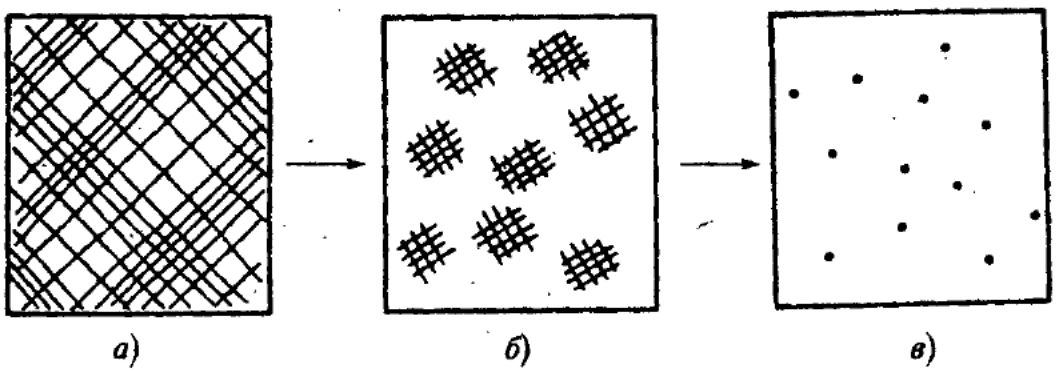



**Рис. 14.** Переход от непрерывного распределения плотности вещества (вырожденный случай — *а*) к картине пространственно локализированных материальных точек (невырожденный случай — *в*)

пространстве $|\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)|^2$, соответствующее $N$-частичному квантовомеханическому состоянию, оказывается в общем случае непрерывным (рис. 14, *а*), в то время как в классической механике оно дискретно (набор $N$ материальных точек

в объеме $V$; рис. 14, *в*). Переход к классическому описанию соответствует случаю (рис. 14, *б*), когда размазанное распределение $|\psi|^2$ распадается на «частицы» (или «пакеты», «сгустки» и т. п.). Условие такого распадения — это не $\hbar \to 0$, так как $\hbar \cong 1 \times 10^{-27}$ эрг · с — это константа, постоянная Планка, а требование $\lambda/l \to 0$, где $\lambda$ — длина волны де Бройля (de Broglie L., 1924), для трансляционного движения определяемая как

$$\lambda \doteq \frac{1}{k} = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{mv},$$

а $l$ — характерные для рассматриваемого случая длины. У нас таких длин по крайней мере две:

а) размер системы $L$; условие $\lambda \ll L$ — это естественное требование классичности движения отдельной частицы в потенциальном ящике, образованном стенками сосуда, которое автоматически выполняется в предельном статистическом случае $L = \sqrt[3]{V} \to \infty$;

б) расстояние между частицами $R_{12}$; условие $\lambda \ll R_{12}$ — это условие распадения на пакеты, размеры которых меньше расстояния между ними. Однако это условие не может выполняться всегда вследствие постоянного движения частиц, поэтому потребуем, чтобы оно выполнялось бы в среднем, т. е.

$$\bar{\lambda} \ll \bar{R}_{12} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = a.$$

Конечно, это условие не ликвидирует квантовых корреляционных эффектов, существенных при сближении пакетов до расстояний $R_{12} \sim \lambda$, просто рассматривается предельный случай, когда такие сближения относительно редки, так что в среднем учет квантовых интерференционных эффектов дает малые поправки.

Чтобы оценить среднюю длину волны де Бройля $\bar{\lambda}$, воспользуемся чисто классическим распределением Максвелла по модулю скорости $v = |\mathbf{v}|$ (мы его еще не успели получить, это произойдет на ближайших страницах, так что можно считать, что мы взяли его на короткое время взаймы). Тогда имеем

$$\bar{\lambda} = \frac{\hbar}{m}\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \frac{\hbar}{m}\int_0^\infty \frac{1}{v}\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\} 4\pi v^2\, dv.$$

Если сделать замену $mv^2/2\theta = x$, то интеграл берется сразу:

$$\bar{\lambda} = \frac{\hbar}{m}\,\frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi)^{3/2}\theta^{3/2}}\,\frac{\theta}{m}\int_0^\infty e^{-x}\, dx = \frac{\hbar}{m}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{m}{\theta}}.$$

Заменяя $\sqrt{2/\pi} \sim 0{,}8$ на единицу, получаем условие

$$\bar{\lambda} \cong \frac{\hbar}{\sqrt{\theta m}} \ll a = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$$

или, представляя это неравенство как условие, налагаемое на температуру системы,

$$\theta \gg \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Этот критерий классичности системы $N$ материальных точек называют условием статистической невырожденности системы $N$ тел по отношению к трансляционному

движению, а температуру $\theta_0 = (\hbar^2/m)(N/V)^{2/3}$ — *температурой статистического вырождения* по отношению к этому виду микроскопического движения.

Для иных типов движения (колебания, происходящие в системе в целом, внутренние движения в молекулах, их вращения, колебания, электронные переходы в них и т. д.) условия их «классичности» по форме несколько иные — они не связаны с $N$-тельностью системы. Физическое их содержание то же, что и в рассмотренном случае, но конкретный их вид можно получить, располагая решением соответствующей квантовомеханической задачи нескольких тел. Мы вернемся еще к этому вопросу, когда будем учитывать указанные виды микроскопического движения.

### б) Квазиклассический предел для числа квантовых состояний в элементе фазового пространства $dp\,dq$

Переходя к классическому описанию системы, мы характеризуем ее микроскопическое состояние уже не $\psi$-функцией, а, как отмечалось в § 2, п. а), точкой $(p, q) = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ в фазовом пространстве, значения динамических переменных «снова» становятся классическими:

$$F_n \to F(p, q), \quad E_n \to H(p, q),$$

но, чтобы перейти от суммы по микроскопическим состояниям $n$ к интегралу по фазовому пространству, необходимо знать еще число квантовых состояний, приходящихся на элемент $dp\,dq$ этого пространства (в одномерном варианте формулы Эйлера—Маклорена (см. задачу 7) это отношение $dx/\Delta$). Согласно квазиклассическому приближению квантовой механики (или квантовой механике Бора) это число равно

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} \gamma_i \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $\gamma_i$ — число внутренних не подверженных классическому переходу степеней свободы $i$-й частицы. Для качественного пояснения этой формулы воспользуемся вновь решением задачи о движении частиц в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (см. § 2 п. в)). Для одномерного движения одной частицы в этом ящике мы имели

$$\psi_n(x) = \text{const} \cdot \sin \frac{p_n x}{\hbar}, \quad p_n = \frac{\hbar\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, \ldots .$$

Так как каждое состояние $n$ — это стоячая волна, т. е. плоские волны с противоположными импульсами $p_n$ и $-p_n$, то само квантовое число $n$ совпадает с числом квантовых состояний, приходящихся на область фазового пространства ($0 < x < L$, $-p_n < p_x < p_n$):

$$\Gamma \begin{pmatrix} 0 < x < L \\ -p_n < p_x < p_n \end{pmatrix} = n \quad \text{или} \quad \Gamma \begin{pmatrix} 0 < x < L \\ 0 < p_x < p_n \end{pmatrix} = \frac{n}{2} = \frac{L p_n}{2\pi\hbar}.$$

Разделив теперь систему на части, такие, что $\Delta x \ll L$ и $\Delta p_x \ll p_n$ (но $\Delta p_x \gg \Delta p_n$), получаем в одномерном случае

$$\Gamma \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta p_x \end{pmatrix} = \Delta\Gamma_1 = \frac{\Delta x \Delta p_x}{2\pi\hbar}.$$

Так как движения вдоль осей $x$, $y$, $z$ совершенно равноправны (в случае, конечно, свободного движения), то в трехмерном случае число трансляционных степеней

свободы в элементе $d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}$ равно

$$d\Gamma_3 = \frac{\Delta\mathbf{p}\Delta\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Если частица имеет спин, то каждое ее состояние характеризуется еще и его ориентацией, например, по отношению к импульсу $\mathbf{p}$. Число таких ориентаций равно

$$\gamma = \sum_{s_z=-s}^{+s} 1 = 2s + 1,$$

где $s$ — максимально возможная величина проекции собственного момента частицы на какую-либо ось. Например, для электрона $\gamma = 2$ $(s_z = \pm 1/2)$, для частиц со спином единица $\gamma = 3$ и т. д. Исключение составляет случай фотонов: ввиду поперечности электромагнитных колебаний возможны только две независимые друг от друга их поляризации (например, правая и левая), поэтому $\gamma = 2$ (хотя спин фотона равен единице). Умножая $d\Gamma_3$ на $\gamma$ и обобщая на $N$-частичный случай, мы получим формулу для $d\Gamma$, приведенную в начале этого пункта.

Заметим, что не все квантовомеханические величины имеют классический предел или классический аналог (например, спин электрона не имеет такового, и вообще момент количества движения может стать «классическим» только при больших значениях $s$). Таким образом, те микроскопические особенности системы, учет которых в принципе не допускает классического варианта описания, в общем «классическом» пределе должны быть сохранены на квантовом уровне (при этом, естественно, не все суммы перейдут в интегралы). Заметим, наконец, что заблаговременное суммирование по $s_z$ (или по какому-либо другому внутреннему параметру частицы), определяющее фактор $\gamma$, можно провести только в том случае, когда выражения, стоящие под знаком статистической суммы, не зависят от $s$ (в частности, если гамильтониан $H(p, q)$ не включает учета взаимодействия магнитных моментов частиц друг с другом и внешним полем, как это, например, имеет место для моделей систем с центральным взаимодействием частиц при отсутствии внешнего магнитного поля). Обычно для простоты в классических задачах мы будем полагать $s = 0$ (т. е. $\gamma = 1$).

### в) Принцип тождественности частиц в квантовой теории и классической механике

При рассмотрении трансляционного движения в квазиклассическом приближении принцип тождественности частиц имеет довольно важное значение. Напомним применительно к нашим проблемам, в чем состоит этот принцип.

Пусть выполнено условие статистической невырожденности $\theta \gg \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$, и плотность $|\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ имеет характер $N$ отдельных волновых пакетов, которым мы сопоставляем классические частицы. Все равно это предельное состояние системы в принципе отличаются от чисто классического:

— в классической физике тождественные частицы в принципе можно перенумеровать как любые классические объекты и тем самым сделать их различными (по принципу театральной вешалки: $N$ одинаковых жетонов снабжают номерами от 1 до $6 \cdot 10^{23}$);

— в квантовой механике, когда мы пишем $\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)$ — это $N$-частичное состояние системы, определяемое набором $N$ аргументов у волновой функции, но сами «частицы» как таковые не индивидуализированы; поэтому мы никогда и ни в каком пределе не можем сказать, где и какая «частица» находится, какой

у нее номер и т. д. (на языке гардеробной аналогии — это $N$ жетонов, совершенно тождественных и без всяких номеров).

Если мы теперь возьмем классическое состояние $(p, q) = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ и поменяем местами какие-либо два индекса частиц, сохраняя все значения $\mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$ теми же самыми, то мы получим другое классическое состояние и соответственно другую точку в фазовом пространстве. На рис. 15 в силу ограниченности наших изобразительных возможностей эта операция замены индексов $1 \leftrightarrow 2$ представлена для одномерной системы двух частиц (и то только для их импульсов). Вместе с тем с точки зрения квантового подхода — это одно и то же состояние. Чтобы избежать этих повторений при переходе от общего квантовомеханического описания системы к классическому, мы должны либо ограничить область фазового пространства многомерным клином, так чтобы любая перестановка индексов частиц выводила бы фазовую точку $(p, q)$ за пределы области рассмотрения и не учитывалась бы (на рис. 15 — это заштрихованная область), или, используя все фазовое пространство, учесть, что каждое тождественное с точки зрения квантовой теории состояние в предельном классическом случае будет повторено $N!$ раз (число перестановок друг с другом $N$ индексов частиц $1, 2, 3, \ldots, N$). Поэтому в появляющихся в результате квазиклассического перехода интегралах по фазовому пространству $(p, q)$, под знаком которых стоят функции от динамических величин для системы $N$ одинаковых частиц (функция Гамильтона $H(p, q)$ и т. д.), которые в силу тождественности частиц не изменяются при перестановках их индексов, необходимо либо ограничить указанным выше способом область интегрирования в пространстве $(p, q)$, либо интегрировать по всему фазовому пространству, повторяя при этом каждое доклассическое состояние системы $N!$ раз, и затем, чтобы не получить величину, в $N!$ раз большую допредельной, разделить весь интеграл на $N!$.

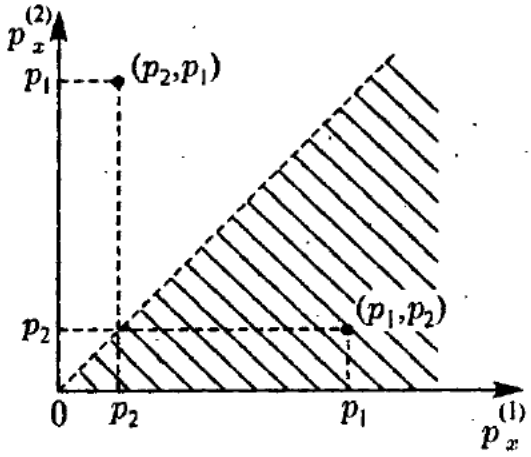



**Рис. 15.** Расположение точек в импульсной части фазового пространства в одномерной задаче двух тел, фиксирующих различные с точки зрения классической механики состояния (частицы перенумерованы), являющиеся повторением одного и того же двухчастичного квантового сотояния (частицы в принципе не могут быть перенумерованы) в квазиклассическом пределе

## г) Канонические распределения и статистические интегралы по состояниям классической системы

В свете всего сказанного выше статистическую сумму $Z$ по микроскопическим состояниям $n$ в квазиклассическом предельном случае можно записать в виде интеграла по фазовому пространству $(p, q)$ следующим образом:

$$Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\} \to Z = \frac{1}{N!}\int \exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} d\Gamma,$$

где $H(p, q)$ — гамильтониан системы, а величина $d\Gamma$ определена нами в п. б):

$$d\Gamma = \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{p}_N.$$

Для свободной энергии, естественно, сохраняется традиционная формула

$$\mathscr{F}(\theta, V, a, N) = -\theta \ln Z.$$

Каноническое распределение (индекс $n$ теперь уже не дискретен) записывается как вероятность обнаружить микроскопическое состояние классической системы, расположенное в бесконечно малом $6N$-мерном объеме $dp\,dq = d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$ около точки $(p, q)$:

$$w_{pq}(\theta, x, N)\,dp\,dq = \frac{\exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} d\Gamma}{\left(\int \exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} d\Gamma\right)} = \exp\left\{\frac{\mathscr{F} - H(p,q)}{\theta}\right\}\frac{d\Gamma}{N!}.$$

При написании классического предела для большой статистической суммы $\zeta$ сохраняется суммирование по числу частиц:

$$\zeta(\theta, x, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{\mu N}{\theta}\right\} Z(\theta, x, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left(\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\}\right)^N \int \exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} d\Gamma_N.$$

Вероятность обнаружить систему, выделенную воображаемыми стенками, состоящую, из $N$ частиц и находящуюся при этом в объеме $(p, p+dp;\ q, q+dq)$ $6N$-мерного фазового пространства (большое каноническое распределение Гиббса), будет равна

$$w_{Npq}(\theta, x, \mu)\,dp\,dq = \frac{1}{\zeta}\exp\left\{-\frac{H - \mu N}{\theta}\right\}\frac{d\Gamma}{N!} = \exp\left\{\frac{\Omega + \mu N - H}{\theta}\right\}\frac{d\Gamma}{N!},$$

где $\Omega = -\theta \ln \zeta$ — термодинамический потенциал «омега», причем условие нормировки этого распределения предусматривает суммирование по числу частиц:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int w_{Npq}(\theta, x, \mu)\,dq\,dp = 1.$$

Чтобы написать микроканоническое распределение, надо располагать явным выражением для функции $\Delta(\mathscr{E} - H(p, q))$. Оставаясь на уровне § 3, можно определить ее как прямоугольник ширины $\delta\mathscr{E}$:

$$\Delta(\mathscr{E} - H(p,q)) = \begin{cases} 1 & \text{— в случае } \mathscr{E} - \delta\mathscr{E} < H(p,q) < \mathscr{E}, \\ 0 & \text{— когда значение } H(p,q) \text{ вне } \delta\mathscr{E}, \end{cases}$$

например, в виде

$$\Delta(\mathscr{E} - H(p,q)) = \int_{\mathscr{E}-\delta\mathscr{E}}^{\mathscr{E}} \delta(E - H(p,q))\,dE,$$

где $\delta(E - H)$ — дельта-функция Дирака. Тогда для микроканонического распределения будем иметь

$$w_{pq}(\mathscr{E}, x, N)\,dp,\,dq = \frac{\Delta(\mathscr{E} - H(p, q;\ x, N))}{\Gamma(\mathscr{E}, x, N)}\,\frac{d\Gamma}{N!},$$

где статистический вес

$$\Gamma(\mathscr{E}, x, N) = e^{S(\mathscr{E}, x, N)} = \frac{1}{N!}\int d\Gamma \int_{\mathscr{E}-\delta\mathscr{E}}^{\mathscr{E}} \delta(E - H(p,q))\,dE$$

будет равен объему слоя $6N$-мерного фазового пространства $(p, q)$, заключенного между энергетическими поверхностями $H(p, q) = \mathscr{E} - \delta\mathscr{E}$ и $H(p, q) = \mathscr{E}$, деленному на $N!$ и $(2\pi\hbar)^{3N}$.

Несмотря на эквивалентность всех формализмов равновесной статистической механики, в классической теории в подавляющем числе случаев используется каноническое распределение Гиббса $w_{pq}(\theta, x, N)$ и статистический интеграл $Z(\theta, x, N)$ как наиболее удобные в рассмотрении.

## д) Распределение Максвелла (J. C. Maxwell, 1860)

Так как для классических систем $N$ частиц, характеризуемых гамильтонианом (см. § 1)

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} U(\mathbf{r}_i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = T(p) + U(q),$$

зависимость $T(p)$ от импульсов универсальна (мы рассматриваем теорию в нерелятивистском варианте), то и распределение по импульсам также будет универсальным вне зависимости от вида потенциалов взаимодействий $U(\mathbf{r}_i)$ и $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ (лишь бы они не зависели от скоростей, что в нерелятивистской ситуации достаточно достоверно). Используя распределение Гиббса, получаем, интегрируя по координатам всех частиц,

$$w(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) = \text{const} \cdot \int \exp\left\{-\frac{U(q)}{\theta}\right\} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \exp\left\{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m\theta}\right\} = \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{p}_i),$$

т. е. распределение по импульсам в равновесной классической системе $w(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ мультипликативно, оно распадается на произведение одинаковых распределений по импульсам каждой частицы:

$$w(\mathbf{p}) = C \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}.$$

Далее, каждое трехмерное распределение $w(\mathbf{p})$ в силу $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ в свою очередь распадается на совершенно идентичные одномерные распределения по компонентам импульса:

$$w(\mathbf{p}) = w(p_x) w(p_y) w(p_z),$$

где

$$w(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m\theta}} \exp\left\{-\frac{p_x^2}{2m\theta}\right\}$$

(мы воспользовались интегралом Пуассона (см. задачу 1) и сразу записали распределение с множителем, обеспечивающим его нормировку при $\infty < p_x < +\infty$), и мы получаем для распределения по импульсам $\mathbf{p}$ и скоростям $\mathbf{v} = p/m$ для классической равновесной системы (идеальность ее не предполагается, в общем случае $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \neq 0$) рабочие формулы

$$w(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}; \quad w(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\}.$$

По своей математической структуре экспонента $\exp\{-p_x^2/2m\theta\}$ — это гауссово распределение около среднего значения $\bar{p}_x = 0$. В системе многих тел, взаимодействующих друг с другом, со стенками термостата и т. д., частицы получают случайные

многократные и нерегулярные возмущения, так что возникновение предельного распределения

$$w_1(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{p_x^2}}} \exp\left\{-\frac{p_x^2}{2\overline{p_x^2}}\right\}$$

можно усмотреть и из общих соображений теории вероятностей.

Кроме того, эта форма следует и из уравнения

$$w_3\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) = w_1\left(p_x^2\right) w_1\left(p_y^2\right) w_1\left(p_z^2\right),$$

означающего для изотропной нерелятивистской системы независимость движений вдоль осей $x$, $y$, $z$ и симметрию распределения $w_1$ по отношению к знаку аргумента, которым также пользуются при упрощенном варианте вывода распределения Максвелла. При таких подходах важно связать величину $\overline{p_x^2}$ с температурой, т. е. догадаться, что $\overline{p_x^2} = m\theta$ или что $\varepsilon = \frac{3}{2}\theta$. Для этого в упрощенных вариантах подхода к статистической механике используются некоторые дополнительные построения, которые нам просто не нужны: мы получили распределение Максвелла и $w(\mathbf{p})$ как прямое следствие общего для всех равновесных классических статистических систем распределения Гиббса (в которое никаких дополнительных идей вкладывать уже не надо).

И наконец, немного истории. В середине XIX в. на фоне различных представлений о природе тепла и характере теплового движения (не говоря уже о достаточно живучей и авторитетной концепции теплорода) получало все большее развитие представление о молекулярном движении в газе как о движении упругих свободно летающих шариков, которое интенсивно развивалось Кренигом (A. Krönig, 1856) и Клаузиусом (R. Clausius, 1857), которым по традициям приписывается установление связи внутренней энергии идеального газа с температурой, а за десять лет до этого — Герапатом (J. Herapath, 1846), установившим связь $pv$ с внутренней энергией идеального газа, а еще раньше — Даниилом Бернулли (D. Bernoulli, 1838), получившим на основе молекулярных представлений уравнение состояния идеального газа $pv = \theta$, и т. д. Имен много, и, как всегда в истории, не все еще и известны. Так, разбирая в конце прошлого века архивы британского Королевского общества, лорд Рэлей (Rayleigh) — Джон Вильям Стретт (Strutt) с удивлением обнаружил пролежавшие 45 лет без всякого движения работы Вотерстона (J. Waterston, 1843, 1846), в которых распределение Максвелла уже содержалось. Современники просто проигнорировали эти работы — их автор был недостаточно авторитетен. В теоретическую же физику и дальнейшую практику вошло именно распределение Максвелла 1860 г. (если быть более точным, то Джеймс Клерк Максвелл сделал доклад о статистическом распределении по скоростям $\mathbf{v}$ и $v$ в 1859 г. на собрании Британской ассоциации содействия прогрессу). Несколько позже Больцман (L. Boltzmann, 1866) распространил это распределение на другие виды движения, а в 1871 г. показал, что для трансляционного движения его структура является единственно возможной.

Распределение Максвелла явилось по существу первым распределением по микроскопическим состояниям догиббсовской эпохи. В соединении с достаточно наглядными представлениями о молекулярном движении как о поступательном движении упругих шариков это распределение позволило рассмотреть целый ряд задач, связанных не только с расчетом равновесных характеристик системы типа газа, но и с некоторыми вопросами явлений переноса и кинетики. Это без сомнения послужило стимулом к дальнейшему развитию молекулярно-кинетических представлений не только на словесном (как теперь говорят, «вербальном»), но и на теоретическом уровне.

Приложения этого универсального для классических систем распределения, графики и т. д. мы относим к разделу задач (см. § 7).

### е) Распределение Максвелла—Больцмана (1866) для идеального классического газа

Пусть система представляет собой идеальный газ, т. е. $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$. Тогда гамильтониан системы представится динамической величиной аддитивного типа:

$$H = H_0 = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right),$$

а $6N$-мерное гиббсовское распределение по импульсам и координатам всех частиц распадается на $N$ независимых распределений:

$$w(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = Ce^{-\frac{H_0}{\theta}} = \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i),$$

где распределение по импульсу и координате для каждой из частиц имеет вид

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \frac{1}{\int \exp\{-U(\mathbf{r})/\theta\}\, d\mathbf{r}} e^{-\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{U(\mathbf{r})}{\theta}}.$$

По импульсу $\mathbf{p}$ — это распределение Максвелла (как и для любой классической системы), а по координате $\mathbf{r}$ — распределение Больцмана, обобщающее барометрическое на случай произвольного потенциала $U(\mathbf{r})$:

$$w(\mathbf{r}) = \int w(\mathbf{p}, \mathbf{r})\, d\mathbf{p} = \frac{1}{\int \exp\{-U(\mathbf{r})/\theta\}\, d\mathbf{r}} \exp\left\{ -\frac{U(r)}{\theta} \right\}.$$

которое также для нас не ново: мы получали его в томе 1, § 6 как формулу Лапласа (1821 г.) на основе использования термодинамического условия равновесия системы во внешнем поле $\mu(p(\mathbf{r}), \theta) + U(\mathbf{r}) = \text{const}$.

В связи с написанным выше распределением Больцмана заметим, что учет потенциала стенок

$$U_{\text{стен}} = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \text{ внутри области } V, \\ +\infty, & \mathbf{r} \text{ вне области } V, \end{cases}$$

$$\exp\left\{ -\frac{U_{\text{стен}}(\mathbf{r})}{\theta} \right\} = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \text{ внутри области } V, \\ 0, & \mathbf{r} \text{ вне области } V \end{cases}$$

при использовании распределений Гиббса для классических систем (не обязательно идеальных) эквивалентен ограничению области интегрирования по координатной части фазового пространства $N$-кратно повторенной областью $V$: полагая

$$H_{\text{полн}}(p, q) = H(p, q) + U_{\text{стен}}(q),$$

имеем

$$\int \exp\left\{ -\frac{H_{\text{полн}}}{\theta} \right\} dq = \int_{(V)} \ldots \int_{(V)} \exp\left\{ -\frac{H(p, q)}{\theta} \right\} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N,$$

поэтому в последующем изложении мы не будем включать потенциал стенок в гамильтониан системы $H(p, q)$, сразу ограничивая область допустимых значений $\mathbf{r}_i$ внутренностью сосуда заданного объема $V$.

### ж) Статистический интеграл для идеального классического газа. Общая структура $Z_{\text{кл}}$ для неидеальных систем

В случае $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$ статистический интеграл распадается на произведение одинаковых интегралов по переменным $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{p}_i$ для каждой частицы:

$$Z_{\text{кл}} = \frac{1}{N!}\int \frac{d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_n}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i=1}^{N} \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta}\right\} \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r}_i)}{\theta}\right\} =$$

$$= \frac{1}{N!}\left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V\right]^N \left[\frac{1}{V}\int\limits_{(V)} \exp\left\{-\frac{U(r)}{\theta}\right\} d\mathbf{r}\right]^N.$$

Чтобы выделить в этом результате главную статистическую асимптотику, воспользуемся формулой Стирлинга (см. задачу 4), полагая $N! \overset{\text{as}}{=} (N/e)^N$. Тогда

$$Z_{\text{кл}} = \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} ve \frac{1}{V}\int\limits_{(V)} \exp\left\{-\frac{U(r)}{\theta}\right\} d\mathbf{r}\right]^N.$$

В пространственно однородном случае, который мы в основном и будем рассматривать, $U(\mathbf{r}) = 0$, будем иметь

$$Z_0 = \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} ve\right]^N, \quad \mathscr{F}_0 = -\theta \ln Z_0 = -N\theta \ln\left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} ve\right],$$

откуда несложно рассчитать термодинамические характеристики системы

$$s(\theta, v) = \frac{S}{N} = -\frac{1}{N}\frac{\partial \mathscr{F}_0}{\partial \theta} = \ln \frac{(2\pi m\theta)^{3/2} ve^{5/2}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{3}{2}\ln\theta + \ln v + s_0,$$

$$p(\theta, v) = -\frac{1}{N}\frac{\partial \mathscr{F}_0}{\partial v} = \frac{\theta}{v} \quad \text{или} \quad pv = \theta;$$

$$\varepsilon(\theta, v) = \frac{\mathscr{E}}{N} = \frac{1}{N}\theta^2 \frac{\partial \ln Z_0}{\partial \theta} = \frac{3}{2}\theta,$$

$$c_{vN}(\theta, v) = \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = \frac{3}{2}.$$

Полученные нами соотношения $pv = \theta$ и $c_{vN} = 3/2$ нам хорошо известны по термодинамической части курса (см. том 1). Их называют уравнениями состояния идеального газа, а полное теоретическое их объяснение произошло сразу после установления распределения Максвелла (см. задачу 31), хотя существовало и до этого (см. п. д) настоящего параграфа). Полученное нами выражение для $s(\theta, v)$ называют формулой Сакура—Тетроде (O. Sacur, H. Tetrode, 1911–1913), оно полностью определяет энтропию газа, включая и энтропийную константу $s_0$, знание которой необходимо при рассмотрении задач химической термодинамики. Эта формула подтвердилась экспериментально, но ее теоретическое обоснование в доквантовую эпоху вызывало значительные трудности.

Проведенный выше расчет статистического интеграла $Z_0$ показал, что это не только идеальный газ, в котором частицы не взаимодействуют друг с другом, $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$, но что это еще и классический идеальный газ, так что полученные выше результаты (в частности, уравнения состояния) имеют теоретическое обоснование

только в области температур, превышающих температуру вырождения по отношению к трансляционному движению:

$$\theta \gg \theta_0 \cong \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Для неидеальных классических газов, когда $\Phi(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j)\neq 0$ и $H(p,q)=H_0(p)+H_1(q)$, проведя интегрирование по $\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N$, получим

$$Z=\frac{1}{N!}\left[\frac{2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}V\right]^N\frac{1}{V^N}\int\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N\exp\left\{-\frac{H_1(q)}{\theta}\right\}=Z_0Q,$$

где величина

$$Q=\frac{1}{V^N}\int\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{i<j}\Phi(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)\right\}$$

называется *конфигурационным интегралом*. Так как величину $Z_0$ мы уже рассчитали, то основная проблема теории неидеальных классических систем состоит в расчете конфигурационного интеграла $Q$, который удается провести с привлечением приближенных методов лишь в немногих частных случаях (см. гл. 3 данного тома).

### з) Несколько слов в заключение

Классическая статистическая механика является не самостоятельной наукой, а приближением, справедливым только при условии статистической невырожденности системы. Привлекательность этого приближения несомненна: нам не надо решать проблему собственных значений для определения $E_n$, микроскопические значения энергии известны сразу — это классический гамильтониан $H(p,q)$, поэтому и распределение по микроскопическим состояниям $w(p,q)$ тоже известно сразу (если не считать его нормировки). Таким образом, все проблемы теории сводятся с математической точки зрения к квадратурам — расчету конфигурационного $3N$-кратного интеграла $Q$.

Несмотря на то что эта проблема в сравнении с проблемой определения собственных функций и собственных значений по утвердившемуся общему мнению в смысле сложности стоит рангом ниже, она за все время существования статистической механики была решена только для нескольких теоретических модельных систем.

С физической точки зрения область применимости классического приближения огромна. В следующей главе мы покажем, что все газы и жидкости из молекул, исключая один жидкий гелий, являются классическими системами, таким образом, такие явления, как фазовые переходы, как критические явления, в принципе может объяснить на микроскопическом уровне классическая теория. За прошедшие сто лет проблемой неидеального газа и теорией жидкого состояния занимались крупнейшие физики века. Созданы приближенные методы и высказаны основополагающие идеи, но микроскопической теории фазовых переходов до сих пор построить не удалось.

Появлялось даже мнение бросить теоретические разработки — машина за нас все сосчитает. Однако оказалось, что в машину тоже надо вкладывать идеи, что ЭВМ — это все же не извозчик, и рай для митрофанушек в век всеобщей компьютеризации так и не наступил.

В гл. 3 данного тома мы вернемся к проблеме неидеальных классических систем, затронув, естественно, лишь немногие ее вопросы, достаточно доступные по уровню для включения их в учебное пособие.

## § 7. Обсуждение

В этой главе мы достаточно подробно рассмотрели тот круг вопросов, который связан с общими проблемами построения равновесной статистической теории, ее аксиоматикой, ее соотношением с механическим подходом к исследованию тех же систем и т. д. Все это помогло нам представить как возможности теории, так и общие границы области ее применимости. Не следует забывать, что ограничиваясь в этой части курса рассмотрением только равновесных систем, мы имеем дело с описанием их предельных состояний, практически никогда не реализуемых (см. обсуждение критерия квазистатичности в томе 1, гл. 1, § 3), поэтому более полное понимание специфики этих состояний, а также особенностей и возможностей их теоретического описания возможно только с привлечением к общему обсуждению также и релаксационных процессов, являющихся неотъемлемой особенностью статистических систем (этому разделу статистической теории посвящена следующая часть курса, см. том 3). При этом, конечно, существует мощная обратная связь: без понимания особенностей состояния статистического равновесия невозможно подойти к последовательному описанию кинетических процессов, происходящих в системах рассматриваемого типа.

С рецептурной точки зрения все выглядит достаточно просто: структура смешанного состояния равновесной системы определяется простой экспонентой $w_n = \exp\{-E_n/\theta\}/Z$, а связь с макроскопической термодинамикой — просто формулой $\mathscr{F} = -\theta \ln Z$, так что читатель с прагматическим строем мышления, которого интересуют не исходные моменты теории, а лишь практические результаты, получаемые с ее помощью, может из всей этой главы усвоить лишь две формулы. Однако не простота этих формул должна поражать всякого, кто задумывается над смыслом статистической теории (в физике достаточно много формул, связывающих какие-либо три величины), а то, что, во-первых, структура такого смешанного состояния устанавливается в системе самопроизвольно и, во-вторых, в процессе достижения этого состояния число параметров, характеризующих микроскопическое состояние, сокращается от величины порядка числа степеней свободы системы $N$ тел до одного — температуры $\theta$ (параметры $V$, $a$, $N$ в счет не идут, они общие и в равновесном, и в неравновесном случаях, и при механическом, и при статистическом описании равновесного состояния системы). Этот впечатляющий по своим масштабам спонтанный процесс потери статистической системой информации о деталях своего микроскопического состояния (фиксированного, например, как начальное с точностью, удовлетворяющей требованиям механики) в рамках равновесной теории объяснен быть не может (мы уже и так отклонились от своего жанра, этим вопросам посвящен третий том пособия), и когда мы говорим, что «смешанное состояние $w_n(\theta, V, N)$ приготовляется термостатом», то принимаем готовый результат уже как заданный.

Обсуждение введенных в этой главе равновесных распределений мы провели в соответствующих параграфах. Остановимся кратко на обзоре тематики дополнительных вопросов к этой главе.

В математическое дополнение (§ 1) мы включили вопросы, используемые как в этой главе, так и в последующих. Такое их выделение может быть несколько смягчит уровень математической скороговорки (а иногда и небрежности), неизбежно возникающей при изложении какого-либо физического курса.

Материал § 2–6 посвящен выявлению разных сторон и свойств канонических распределений, разным способам их получения и общим следствиям их них. Новых формул по сравнению с приведенными в основном тексте главы эти параграфы почти не содержат и поэтому смело могут быть отнесены к дополнительному материалу.

Использованию классического распределения Максвелла (§ 7) посвящен ряд традиционных задач учебного плана (число их можно было бы и увеличить),

из которых упомянем лишь проведенную в задаче 37 оценку средней длины и среднего времени свободного пробега — масштабных единиц длины и времени в молекулярной теории, важных для понимания обсуждаемых в данной главе проблем.

В связи с выделением (произощедщим практически самопроизвольно) в статистическом интеграле части $Z_0$, соответствующей идеальному одноатомному классическому газу, этой системе посвящен § 8 раздела задач. В данном случае это представляется рациональным, и в гл. 2 данного тома, посвященной целиком идеальным системам, эти вопросы традиционной классической теории мы уже затрагивать не будем.

И наконец, два последних раздела задач посвящены известным теоремам классической статистической механики — теореме о равнораспределении средней энергии по степеням свободы, теореме о вириале и микроскопической формулировке закона соответственных состояний.

## § 1. Математическое дополнение

**Задача 1.** Вычислить интегралы

$$I_k(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k e^{-\alpha x^2}\, dx, \quad J_k(\alpha) = \int_0^{\infty} x^k e^{-\alpha x^2}\, dx$$

в случаях $k = 2n$ и $k = 2n + 1$, $n = 0, 1, 2, \ldots$, если $\alpha > 0$.

*Решение.* Исходными для получения общих формул являются интеграл $J_1(\alpha)$, который берется сразу:

$$J_1 = \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2}\, dx = \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-y}\, dy = \frac{1}{2\alpha},$$

и интеграл Пуассона $I_0(\alpha)$ — нормировочный интеграл для гауссова распределения $w(x) \sim \exp\{-\alpha x^2\} = \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\bar{x}^2}\right\}$, где дисперсия $\overline{(\Delta x)^2} = \bar{x}^2 = (2\alpha)^{-1}$. Не стоит пытаться брать его по частям. Он берется с помощью искусственного приема, связаниого с тем, что квадрат его $I_0^2(\alpha)$ вычисляется элементарно при переходе от декартовых к полярным координатам:

$$I_0^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)}\, dx\, dy = \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} e^{-\alpha r^2} r\, dr\, d\varphi = 2\pi J_1(\alpha) = \frac{\pi}{\alpha},$$

откуда

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Заметим, что

$$I_{2n+1}(\alpha) = 0, \quad J_{2n}(\alpha) = \frac{1}{2} I_{2n}(\alpha),$$

а интегралы $I_{2n}(\alpha)$ и $J_{2n+1}(\alpha)$ равны $n$-кратным производным от $I_0(\alpha)$ и $J_1(\alpha)$ по $(-\alpha)$:

$$I_{2n} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (2n-1)}{2^n} \frac{\sqrt{\pi}}{a^{n+1/2}}, \quad J_{2n+1} = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}.$$

Заметим, что так как интеграл $J_k(\alpha)$ с помощью подстановки $\alpha x^2 = t$ превращается в известное интегральное представление Г-функции

$$J_k(\alpha) = \frac{1}{2\alpha^{(k+1)/2}} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{(k-1)/2}\, dt = \frac{1}{2\alpha^{(k+1)/2}} \Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right),$$

то мы получаем непосредственную возможность, положив $k = 0$, определить величину $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$, а следовательно, и любые другие значения Г-функции полуцелого аргумента. ▷

**Задача 2.** Вычислить интегралы «ошибок»

$$\widetilde{I}_k(\alpha,\xi)=\int_0^{\xi} e^{-\alpha x^2}x^k\,dx$$

для четных и нечетных значений целого числа $k$.

*Решение.* Как и в предыдущей задаче, основными интегралами являются $\widetilde{I}_0$ и $\widetilde{I}_1$. Последний интеграл берется точно:

$$\widetilde{I}_1(\alpha,\xi)=\int_0^{\xi} e^{-\alpha x^2}x\,dx=\frac{1}{2\alpha}\int_0^{\alpha\xi^2} e^{-y}\,dy=\frac{1}{2\alpha}\left(1-e^{-\alpha\xi^2}\right).$$

Для численных значений интеграла $\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)$ и производных от него в математической справочной литературе имеются подробные таблицы. Для аналитического его исследования рассмотрим крайние случаи малых и больших в масштабе ширины гауссова распределения $\sqrt{\overline{x^2}}=(2\alpha)^{-1/2}$ величин параметра $\xi$. В случае $\sqrt{2\alpha}\xi\ll 1$ имеем, разлагая в ряд экспоненту

$$\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)=\int_0^{\xi} e^{-\alpha x^2}\,dx=\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{1}{n!}\alpha^n\int_0^{\xi}x^{2n}\,dx=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!(2n+1)}\xi^{2n+1}.$$

Первые члены этого разложения имеют вид

$$\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)=\xi\left(1-\frac{1}{3}\alpha\xi^2+\frac{1}{10}\left(\alpha\xi^2\right)^2-\ldots\right),\quad \sqrt{2\alpha}\xi\ll 1.$$

Во втором случае $\sqrt{2\alpha}\xi\gg 1$ малой величиной является отклонение $\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)$ от половины величины интеграла Пуассона $\widetilde{I}_0(\alpha,\infty)=I_0(\alpha)/2$

$$\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)=\int_0^{\xi} e^{-\alpha x^2}\,dx=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx-\int_{\xi}^{\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx.$$

Делая во втором интеграле стандартную замену $\alpha x^2=y$ и сдвигая область интегрирования так, чтобы она начиналась с нуля, $y=\alpha\xi^2+z$, $z\geqslant 0$, получаем

$$\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}-\frac{1}{2\alpha\xi}e^{-\alpha\xi^2}\int_0^{\infty} e^{-z}\frac{dz}{\left(1+\dfrac{z}{\alpha\xi^2}\right)^{1/2}},$$

откуда, разлагая в ряд $\left(1+z/\alpha\xi^2\right)^{-1/2}$ по степеням величины $z/\alpha\xi^2$, являющейся малой в области интегрирования, фактически ограничиваемой экспонентой $e^{-z}$, имеем

$$\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}-\frac{1}{2\alpha\xi}e^{-\alpha\xi^2}\int_0^{\infty} e^{-z}\left(1-\frac{1}{2}\frac{1}{\alpha\xi^2}z+\frac{3}{8}\left(\frac{1}{\alpha\xi^2}\right)^2z^2-\ldots\right)dz.$$

Используя полученные в предыдущей задаче значения $J_k(\alpha)$, получим для искомого интеграла при $\sqrt{2\alpha}\xi\gg 1$

$$\widetilde{I}_0(\alpha,\xi)=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\left\{1-\frac{1}{\sqrt{\pi\alpha\xi^2}}e^{-\alpha\xi^2}\left(1-\frac{1}{2}\frac{1}{\alpha\xi^2}+\frac{3}{4}\left(\frac{1}{\alpha\xi^2}\right)^2-\ldots\right)\right\}.$$

Функции $\widetilde{I}_0(\alpha, \xi)$ и $\widetilde{I}_1(\alpha, \xi)$ представлены на рис. 16. Для значений числа $k = 2n$ и $k = 2n+1$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ имеем простые дифференциальные соотношение

$$\widetilde{I}_{2n}(\alpha, \xi) = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^n \widetilde{I}_0(\alpha, \xi);$$

$$\widetilde{I}_{2n+1}(\alpha, \xi) = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^n \widetilde{I}_1(\alpha, \xi). \quad \triangleright$$

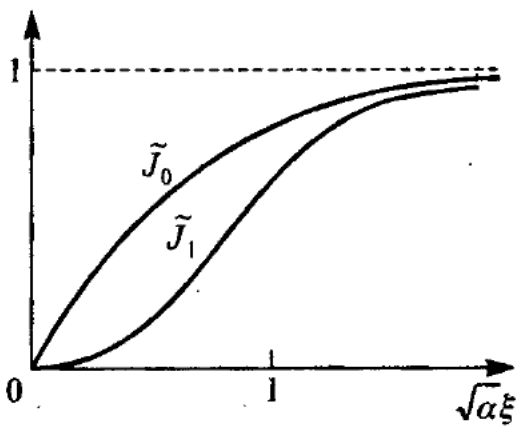



**Рис. 16.** Графики интегралов ошибок $\widetilde{J}_0 = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,\widetilde{I}_0(\alpha, \xi)$ и $\widetilde{J} = 2\alpha\widetilde{I}_1(\alpha, \xi)$ как функций $\sqrt{\alpha}\xi$

**Задача 3.** Вывести основную формулу метода перевала для главной асимптотики по $N$ при $N \to \infty$ интеграла вида

$$I(N) = \int_C e^{Nw(z)} f(Z)\, dz,$$

где контур $C$ проведен на комплексной $z$-плоскости из точки $z_1$ в точку $z_2$, функции $w(z)$ и $f(z)$ — аналитические функции, регулярные в области, через которую проходит путь интегрирования, а сам интеграл конечен при любом фиксированном значении $N$.

*Решение.* В идейном отношении метод оценок интегралов приведенного в условии вида сформировался главным образом благодаря работам Лапласа (P. Laplace, 1820) и Дебая (P. Debye, 1909). Мы ограничимся здесь несколько упрощенным, но достаточно наглядным вариантом изложения этого метода, по возможности не опуская деталей вывода и оговаривая все ограничения, так как это важно для понимания математического смысла предельной статистической процедуры $N \to \infty$, $v = \text{const}$.

Рассмотрим область комплексной плоскости $z$ вблизи точки $z = z_0$, в которой производная $w'(z_0) = 0$. Ввиду регулярности функции $w(z)$ имеем в этой области

$$w(z) = w(z_0) + C_2(z - z_0)^2 + \omega(z),$$

где

$$\omega(z) = \sum_{n=3}^{\infty} C_n (z - z_0)^n, \quad C_n = \frac{1}{n!} w^{(n)}(z_0).$$

Выделив первый член этого разложения, пропорциональный $(z - z_0)^2$, мы в дальнейшем ограничимся случаем (это важное ограничение), когда коэффициент $C_2 = w''(z_0)/2 \neq 0$. Пусть $R$ — радиус сходимости написанного ряда. Так как функция $w(z)$ регулярна, то значения ее модуля на окружности $C_R$, образованной точками $z_0 + Re^{i\varphi}$, ограничены

$$\left|w\left(z_0 + Re^{i\varphi}\right)\right| \leqslant M.$$

Так как по теореме Коши

$$w(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_R} \frac{w(\zeta)\, d\zeta}{\zeta - z_0},$$

то

$$|C_n| = \left|\frac{1}{2\pi i} \int_{C_R} \frac{w(\zeta)\, d\zeta}{(\zeta - z_0)^{n+1}}\right| \leqslant \frac{1}{2\pi} M \frac{1}{R^{n+1}} \cdot 2\pi R = \frac{M}{R^n}.$$

Поэтому, полагая $z - z_0 = te^{i\varphi}$ и суммируя убывающую геометрическую прогрессию $(t/R < 1)$, имеем

$$|\omega(z)| \leqslant M \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|z - z_0|^n}{R^n} = \frac{Mt^3}{R^2(R - t)}.$$

Ограничим область изменения модуля $|z - z_0|$ $\varepsilon$-окрестностью $0 \leqslant t < \varepsilon \ll R$ (рис. 17). Тогда

$$|\omega(z)| \leqslant \frac{M\varepsilon^3}{R^2(R-\varepsilon)} \sim \frac{M\varepsilon^3}{R^3}.$$

Воспользуемся теперь произволом в выборе величины $\varepsilon$ (единственное ограничение на нее — это $\varepsilon \ll R$): установим зависимость $\varepsilon$ от числа $N$ таким образом:

$$\varepsilon(N) = \varepsilon_0 N^{-1/2+\delta}, \quad 0 < \delta < \frac{1}{6},$$

чтобы при $N \to \infty$

$$|N\omega(z)| \sim N^{1-3/2+3\delta} = N^{-1/2+3\delta} \to 0,$$

в то время как квадратичный член

$$\left|NC_2(z-z_0)^2\right| \sim N^{2\delta}$$

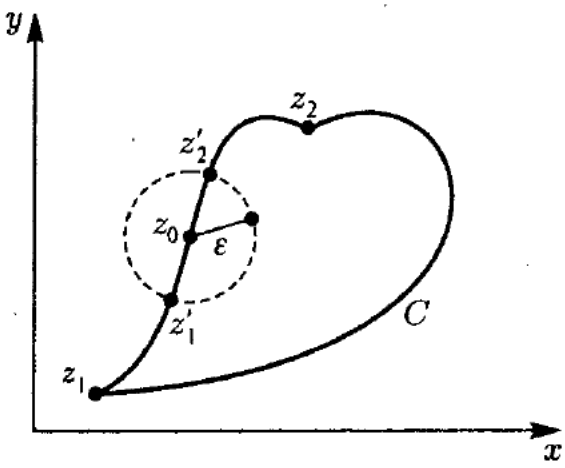



**Рис. 17.** Выделение $\varepsilon$-окрестности около точки $z_0$, через которую проведен новый контур интегрирования

оставался бы главной поправкой (зависящей от переменной интегрирования $z$) к константе $Nw(z_0)$. Тогда в установленной $\varepsilon$-окрестности для экспоненты, стоящей под знаком интеграла, получаем

$$e^{Nw(z)} = e^{Nw(z_0)} e^{NC_2(z-z_0)^2} \cdot \left(1 + NC_3(z-z_0)^3 + NC_4(z-z_0)^4 + \frac{N^2C_3^2}{2}(z-z_0)^6 + \ldots\right).$$

Перейдем теперь к вопросу, как деформировать исходный контур $C$ так, чтобы путь интегрирования проходил бы через точку $z_0$, в окрестности которой для функции $e^{Nw(z)}$ мы установили достаточно элементарное представление. Так как функция $w = u + iv$ является по условию аналитической, то вблизи точки $z_0$ поверхности $u(x, y)$ и $v(x, y)$ имеют вид, представленный на рис. 18, а точка $z_0$ является для них седловой. Действительно, согласно условиям Коши—Римана

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x},$$

и поэтому всюду, включая точку $z_0$,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}.$$

Пусть

$$C_2 = \frac{1}{2}w''(z_0) = |C_2|e^{i\alpha} = ae^{i\alpha}.$$

Тогда, учитывая, что $z - z_0 = te^{i\varphi}$, имеем вдоль нового пути интегрирования, проходящего через $z_0$, в $\varepsilon$-окрестности этой точки (см. рис. 19)

$$w(z) - w(z_0) \cong C_2(z-z_0)^2 = at^2e^{i(\alpha+2\varphi)}.$$

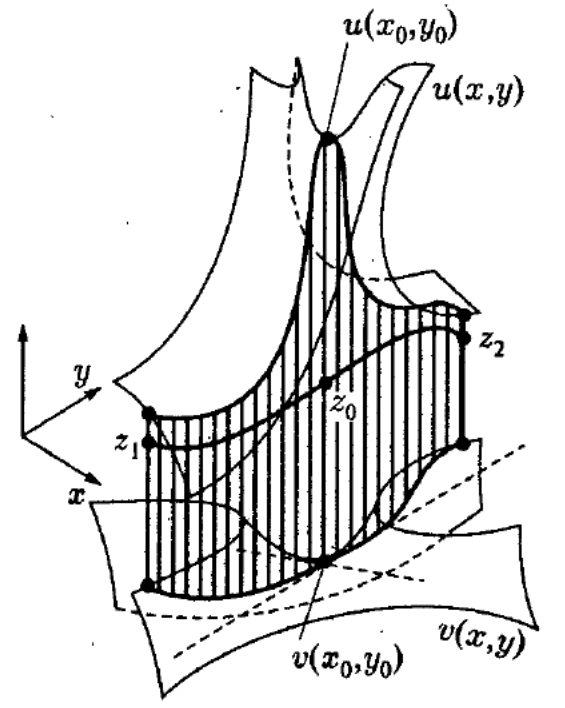



**Рис. 18.** Вид поверхностей $u(x, y)$ и $v(x, y)$ вблизи седловой точки и проекция на них нового контура интегрирования, проходящего через точку $z_0$

Выберем теперь наклон этого пути так, чтобы $\varphi = -(\pi + \alpha)/2$. Тогда $w(z) - w(z_0) = -at^2$. Этот путь соответствует движению вдоль одной из прямых $v(x, y) = v(x_0, y_0)$ (при выборе $\varphi = (\pi - \alpha)/2$ мы имели бы $w(z) - w(z_0) = +\alpha t^2$), а так как линии уровней $v(x, y) = \text{const}$ ортогональны к линиям уровней $u(x, y) = \text{const}$, то вдоль выбранного пути функция $u(x, y)$ изменяется наиболее быстро. Такое направление $\varphi$ называется критическим направлением в точке $z_0$ или направлением наибыстрейшего спуска (второе критическое направление соответствует случаю наибыстрейшего подъема $w(z) - w(z_0) = +at^2$).

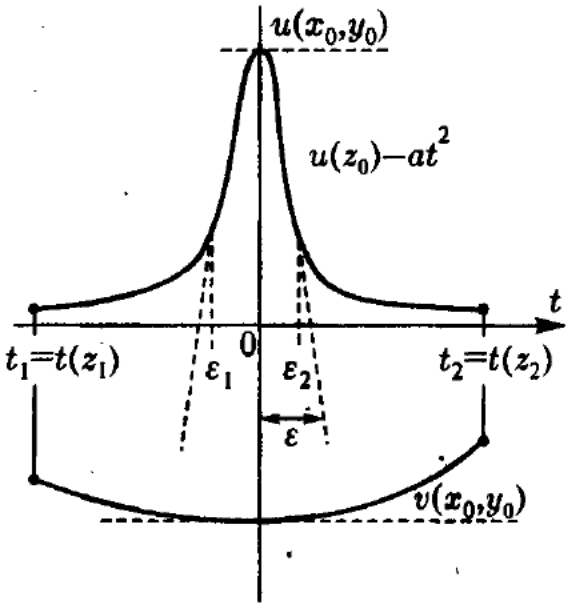



**Рис. 19.** Схематический вид функции $u(t)$ и $v(t)$ при параметрическом задании пути интегрирования

Используем теперь произвол в выборе всего пути интегрирования и установим его так, чтобы асимптотические оценки интеграла по отдельным его участкам пути можно было бы произвести наиболее простым образом. Путь от точки $z_1$ (см. рис. 17) до $z_1' = z_0 - \varepsilon_1 e^{i\varphi}$ и величину $\varepsilon_1 \leqslant \varepsilon$ выберем так, чтобы функция $u(x, y)$ вдоль него все время не убывала; в интервале от $z_1'$ до $z_2' = z_0 + \varepsilon_2 e^{i\varphi}$ будем двигаться вдоль линии уровня $v(x, y) = v(x_0, y_0)$ и через «перевал» (в точке $z_0$ функция $u(x, y)$ достигает максимума) по долине поверхности $u(x, y)$; путь от точки $z_2'$ до $z_2$ и величину $\varepsilon_2 \leqslant \varepsilon$ выберем так, чтобы функция $u(x, y)$ вдоль него не возрастала. Зафиксировав путь интегрирования, мы можем в принципе использовать параметрическое его задание $x = x(t)$, $y = y(t)$ и выбрать этот параметр $t$ так, чтобы в точке перевала он обращался в нуль, а в ее $\varepsilon$-окрестности по абсолютной величине совпадал с установленной ранее величиной $t$. Тогда характер изменения функций $u(z)$ и $v(z)$ вдоль этого пути будет иметь вид, схематично показанный на рис. 19. Оценим теперь интеграл

$$J = Ie^{-Nw(z_0)} = \int_{z_1}^{z_2} e^{N(w(z)-w(z_0))} f(z)\, dz$$

сначала по участкам пути от $z_1$ до $z_1'$ и от $z_2'$ до $z_2$:

$$|J_1| = \left| \int_{t_1}^{-\varepsilon_1} e^{N(w(z)-w(z_0))} f(t) \frac{dz}{dt}\, dt \right| \leqslant \int_{t_1}^{-\varepsilon_1} e^{N(u(t)-u(0))} \left| f(t) \frac{dz}{dt} \right| dt \leqslant e^{-Na\varepsilon_1^2} K_1.$$

Аналогично

$$|J_3| = \left| \int_{\varepsilon_2}^{t_2} e^{N(w(z)-w(z_0))} f(t) \frac{dz}{dt}\, dt \right| \leqslant e^{-Na\varepsilon_2^2} K_2,$$

где $K_1$ и $K_2$ — конечные величины, не зависящие от $N$ (напомним, что интеграл $I$, а следовательно, и интегралы $J$ сходятся по условию).

Выберем теперь $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 N^{-1/2+\delta}$. Тогда, во-первых, полагая $\delta > 0$, мы вправе пренебречь вкладом от первого участка пути интегрирования, а во-вторых, выбирая $0 < \delta < 1/6$, можем отождествить $\varepsilon_1 = \varepsilon$. Аналогично мы можем поступить и с $\varepsilon_2$, положив $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Чтобы представить оставшийся интеграл

$$J_2 = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} e^{-Nat^2} \left(1 + NC_3 t^3 e^{i3\varphi} + NC_4 t^4 e^{i4\varphi} + \frac{1}{2} N^2 C_3^2 t^6 e^{i6\varphi} + \ldots\right) f\left(z_0 + te^{i\varphi}\right) e^{i\varphi}\, dt$$

в виде пуассоновского, добавим к нему интегралы по областям $-\infty < t < \varepsilon$ и $\varepsilon < t < +\infty$. Оценки таких добавок (см. задачу 2) однотипны. Для второй из них, например, имеем

$$\left| \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-Nat^2} (1 + \ldots) f\left(z_0 + te^{i\varphi}\right) e^{i\varphi}\, dt \right| \leqslant F \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-Nat^2}\, dt = F \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-Nat^2} \frac{1}{2tNa}\, d\left(Nat^2\right) \leqslant \frac{F}{2\varepsilon Na} e^{-Na\varepsilon^2}.$$

Нельзя не заметить, что как только что оцененная величина, так и оценки частей $J_1$ и $J_3$ содержат фактор

$$e^{-Na\varepsilon^2} = e^{-a\varepsilon_0^2 N^{2\delta}},$$

при $N \to \infty$ экспоненциально малый по сравнению с любой конечной степенью $1/N$ (иными словами, асимптотическое разложение этих вкладов в общий интеграл $J$ по степеням $1/N$, целым или дробным, содержит в качестве коэффициентов одни нули). Пренебрегая этими экспоненциально малыми членами, имеем

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Nat^2}\left(1 + \frac{1}{6}Nw'''e^{i3\varphi}t^3 + \frac{1}{24}Nw^{IV}e^{i4\varphi}t^4 + \frac{1}{72}(Nw''')^2e^{i6\varphi}t^6 + \ldots\right) \times$$
$$\times \left(f + f'e^{i\varphi}t + \frac{1}{2}f''e^{i2\varphi}t^2 + \ldots\right)e^{i\varphi}\,dt$$

(значения функции $f$, ее производных и производных функции $w$ взяты в точке $t = 0$ или $z = z_0$), откуда, производя перемножение, беря стандартные интегралы по $t$ (см. задачу 1) и учитывая произведенный нами ранее выбор угла $\varphi$:

$$\frac{e^{i2\varphi}}{a} = \frac{1}{e^{i\pi}e^{i\alpha}|w''(z_0)|/2} = -\frac{2}{w''(z_0)},$$

получаем

$$J = \frac{1}{\sqrt{N}}f\sqrt{\frac{-2\pi}{w''}}\left\{1 - \left(\frac{f''}{fw''} - \frac{f'}{f}\frac{w'''}{(w'')^2} - \frac{1}{4}\frac{w^{IV}}{(w'')^2} + \frac{5}{12}\frac{(w''')^2}{(w'')^3}\right)\frac{1}{2N} + \ldots\right\}.$$

Удерживая в фигурных скобках только единицу, для основной асимптотики исходного интеграла имеем

$$I(N)\big|_{N\to\infty} = e^{Nw(z_0)}f(z_0)\sqrt{\frac{-2\pi}{Nw''(z_0)}}\left\{1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right\}.$$

К полученному нами основному результату сделаем несколько замечаний, не требующих специального рассмотрения. Если точка $z_1$ или $z_2$ совпадает с точкой перевала $z_0$, то асимптотическая оценка такого интеграла равна половине полученной (отличие в предэкспоненциальном множителе не нарушает главной асимптотики $\sim e^{Nw(z_0)}$). Если функция $w(z)$ такова, что имеется несколько точек перевала, ничто не мешает нам провести путь интегрирования через все из них по очереди. Совершенно ясно, однако, что главная асимптотика интеграла будет определяться полученной выше формулой, где $z_0$ — наивысшая из всех точек перевала (или суммой таких выражений, если наивысших точек перевала несколько). Наконец, если коэффициент $C_2 = w''(z_0)/2 = 0$, то оценка интеграла, сохраняя свою идею, усложняется: из точки перевала открываются уже не две, а большее число долин для функции $u(x, y)$, интегралы по $t$ будут уже не пуассоновскими, а выражаться через соответствующие Г-функции более высокого, чем пуассоновские, порядка и т. д. Получение оценок для этого случая предоставляется читателю. И последнее, в приведенном выше рассмотрении мы полагали, что функция $w(z)$ не зависит от $N$ вообще. Однако такое простое выделение большого параметра $\exp\{Nw(z)\}$ удается провести не всегда. Установленная выше оценка остается в силе, если эта зависимость $w$ от $N$ не нарушает тех из сделанных выше оценок, которые основывались на использовании свойств ограниченности функции $w$ и ее производных. ▷

**Задача 4.** Получить формулу Стирлинга (J. Stierling, 1730) для оценки асимптотики при больших $N$ факториала $N!$.

*Решение.* С помощью непосредственного интегрирования по частям легко убедиться, что

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot N = \int_0^\infty e^{-t}t^N\,dt.$$

Г-функция, связанная с факториалом соотношением $N! = \Gamma(N + 1)$, является его аналитическим продолжением на любые нецелые значения $N$. Сделав замену $t = Nz$, приводим

написанный выше интеграл к виду

$$N! = N^N N \int_0^\infty e^{N(\ln z - z)}\, dz,$$

непосредственно позволяющему использовать для его оценки метод перевала. Имеем $w(z) = \ln z - z_0$, $z_0 = 1$, $f = 1$, $w'' = -1$, $w''' = 2$, $w^{IV} = -6$. Подставляя эти значения в асимптотическую формулу, полученную в предыдущей задаче, будем иметь при $N \gg 1$

$$N! = \Gamma(N+1) = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}\left(1 + \frac{1}{12N} + \ldots\right)$$

(следующий поправочный член, равный $1/288N^2$, выписанным нами ранее разложением не охвачен).

Можно предложить также и упрощенный способ получения формулы Стирлинга, не связанный с использованием основной формулы метода перевала. Рассмотрим логарифм факториала

$$\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot N) = \sum_{x=1}^{N} \ln x.$$

Аппроксимируя сумму по $x$ интегралом (шаг $\Delta x = 1$), имеем

$$\ln N! \cong \int_1^N \ln x\, dx = (x \ln x - x)\Big|_{x=1}^{x=N} = N \ln N - N + 1 \cong \ln\left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Следующие асимптотические члены можно в принципе получить с помощью формулы Эйлера—Маклорена (см. задачу 7): от верхних подстановок сразу возникает $\frac{1}{2}\ln N$ и даже поправочный член $\frac{1}{12N}$, однако, чтобы получить константу $\frac{1}{2}\ln 2\pi$ из подстановок значений производных подынтегральной функции в точке $x = 1$, представляющих собой простые дроби, необходимо отсуммировать бесконечную их последовательность, что уже не просто.

Заметим, наконец, что в наших исследованиях, подчиненных предельной статистической процедуре $N \to \infty$, $v = \text{const}$, важными оказываются лишь выписанные выше асимптотические члены $N \ln N - N$, т. е. нам достаточно ограничиться простой формулой

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N,$$

в то время как все другие уходят вместе с негарантированными статистическим рассмотрением множителями в статистических суммах $\Gamma(\mathscr{E}, V, N)$, $Z(\theta, V, N)$ и др. ▷

**Задача 5.** Пусть функция $f(t)$ такова, что $f(t) = 0$ при $t < 0$, а при $t \to +\infty$ она растет не быстрее экспоненты

$$|f(t)| < Ae^{\lambda t}, \quad \lambda \geqslant 0,$$

и ей сопоставлена функция $F(p)$, называемая ее преобразованием Лапласа (P. Laplace, 1886):

$$f(t) \xrightarrow{L} F(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt} f(t)\, dt = \int_0^\infty e^{-pt} f(t)\, dt.$$

Построить обратное преобразование $F(p) \to f(t)$.

*Решение.* Оценивая модуль функции $F(p)$

$$|F(p)| \leqslant A \int_0^\infty |e^{-pt}| e^{\lambda t}\, dt = \frac{a}{\operatorname{Re} p - \lambda},$$

мы видим, что она является регулярной в полуплоскости $\operatorname{Re} p > \lambda$ (область, в которой функция $F(p)$ может иметь особенности, на рис. 20 заштрихована) и убывающей при $p \to \infty$. Чтобы построить обратное преобразование, представим функцию $f(t)$ в виде интеграла по переменной $t'$ от произведения конечной при всех $t'$ функции $f(t')e^{-\xi_0 t'}$, где $\xi_0 > \lambda$, и $\delta$-функции $\delta(t - t')$, для которой затем воспользуемся известным интегральным представлением

$$f(t) = e^{\xi_0 t} \int_0^\infty dt' e^{-\xi_0 t'} f(t')\delta(t - t') =$$

$$= \int_0^\infty dt' e^{\xi_0(t-t')} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\eta(t-t')}\, d\eta.$$

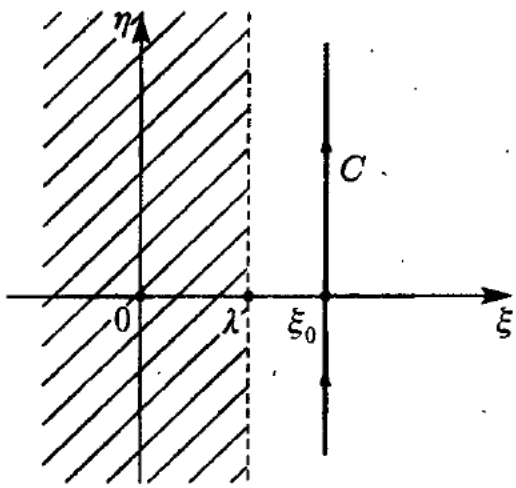



**Рис. 20.** Путь интегрирования на комплексной плоскости $p = \xi + i\eta$ при обратном преобразовании Лапласа. В заштрихованной полуплоскости $\operatorname{Re} p < \lambda$ функция $F(p)$ может иметь особенности

Вводя перемеиную $p = \xi_0 + i\eta$, получим, двигаясь на комплексной плоскости $p$ по контуру $C$ — вертикальной линии, проходящей снизу вверх правее точки $\lambda$ (рис. 20),

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\xi_0 - i\infty}^{\xi_0 + i\infty} dp \int_0^\infty dt' e^{p(t-t')} f(t'),$$

откуда и следует формула обратного преобразования Лапласа

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\xi_0 - i\infty}^{\xi + i\infty} e^{pt} F(p)\, dp,$$

которое называют преобразованием Меллина (H. Mellin, 1896). ▷

**Задача 6.** Сформулировать метод неопределенных множителей Лагранжа (J. Lagrange, 1762) для отыскания максимума величины функционала $\Phi(f_1, \ldots, f_k)$ при наличии дополнительных условий $\varphi_j(f_1, \ldots, f_k) = 0$, $j = 1, \ldots, s < k$.

*Решение.* Прямой путь отыскания экстремума функционала $\Phi(f_1, \ldots, f_k)$ ясен: нужно просто приравнять нулю его вариацию

$$\delta\Phi = \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \Phi}{\partial f_i} \delta f_i = 0$$

и учесть, что вариацни $\delta f_1, \ldots, \delta f_k$ не независимы, а подчинены условиям

$$\delta\varphi_j = \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \delta f_i = 0, \quad j = 1, \ldots, s.$$

Будем считать, что задача имеет решение, т. е. из последних уравнений можно выразить вариации $\delta f_1, \ldots, \delta f_s$, т. е. детерминант

$$\frac{D(\varphi_1, \ldots, \varphi_s)}{D(f_1, \ldots, f_s)} \neq 0,$$

и тогда, исключив их из $\delta\Phi$, можно приравнять нулю коэффициенты при уже независимых вариациях $\delta f_{s+1}, \ldots, \delta f_k$, что вместе с уравнениями $\varphi_j(f_1, \ldots, f_s) = 0$ даст $k$ уравнений для определения значений $f_1, \ldots, f_k$ в точке экстремума функционала $\Phi$. Его значение в этой точке будет максимальным, если вторая его вариация в ней отрицательна, $\delta^2\Phi < 0$.

Однако прямой путь отыскания экстремума не всегда технически удобен. Чаще используют для этого метод неопределенных множителей Лагранжа, в котором все вариации

оказываются независимыми. Умножим условия $\delta\varphi_j = 0$ на произвольные величины $\lambda_i$ (часто называемые множителями Эйлера) и сложим эти нули друг с другом и с вариацией $\delta\Phi = 0$. Тогда

$$\sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial f_i}+\sum_{j=1}^{s}\lambda_j\frac{\partial\varphi_j}{\partial f_i}\right)\delta f_i = 0.$$

Выберем теперь $\lambda_1, \ldots, \lambda_s$ так, чтобы коэффициенты при $\delta f_1, \ldots, \delta f_s$ были нулями:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial f_i}+\sum_{j=1}^{s}\lambda_j\frac{\partial\varphi_j}{\partial f_i} = 0, \quad i = 1, \ldots, s.$$

Это уравнения для нахождения $\lambda_1, \ldots, \lambda_s$. Так как оставшиеся вариации $\delta f_{s+1}, \ldots, \delta f_k$ являются уже независимыми, то коэффициенты при них должны быть нулями, т. е. написанное выше уравнение справедливо также и для $i = s+1, \ldots, k$. Получившихся у нас $k$ уравнений, конечно, недостаточно для определения $k+s$ величин $\lambda_1, \ldots, \lambda_s, f_1, \ldots, f_k$, но у нас еще есть ровно $s$ уравнений $\varphi_j(f_1, \ldots, f_k) = 0$. Таким образом, задача решается при совместном рассмотрении $k+s$ уравнений, определяющих искомые $f_1, \ldots, f_k$ (определяющие экстремум функционала $\Phi$) и вспомогательные параметры $\lambda_1, \ldots, \lambda_s$:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\Phi}{\partial f_i}+\displaystyle\sum_{j=1}^{s}\lambda_j\frac{\partial\varphi_j}{\partial f_i} = 0, & i = 1, \ldots, k,\\ \varphi_j(f_1, \ldots, f_k) = 0, & j = 1, \ldots, s.\end{cases}$$

Таким образом, мы приходим к формулировке следующей простой процедуры отыскания экстремума функционала $\Phi$: чтобы сразу получить необходимые для этого уравнения (они написаны выше), нам следует ввести новый функционал

$$\widetilde{\Phi} = \Phi(f_1, \ldots, f_k)+\sum_{j=1}^{s}\lambda_j\varphi_j(f_1, \ldots, f_k) = \widetilde{\Phi}(f_1, \ldots, f_k, \lambda_1, \ldots, \lambda_s)$$

и, считая все величины $f_1, \ldots, f_k, \lambda_1, \ldots, \lambda_s$ независимыми, приравнять первую его вариацию по этим $k+s$ величинам нулю, $\delta\widetilde{\Phi} = 0$ (как в задаче на безусловный экстремум). ▷

**Задача 7.** Получить формулу Эйлера—Маклорена (L. Euler, 1738, C. Mac-Laurin, 1742) для интегральной оценки суммы

$$\sum_{i=0}^{n} f(x_i) = \frac{1}{\Delta x}\int_a^b f(x)\,dx+\ldots,$$

где $x_0 = 0, x_1, \ldots, x_n = b$ пробегают эквидистантно расположенный ряд значений, $x_{s+1} - x_s = \Delta x = (b-a)/n$, а функция $f(x)$ является непрерывной и сколь угодно раз дифференцируемой на отрезке $a \leqslant x \leqslant b$.

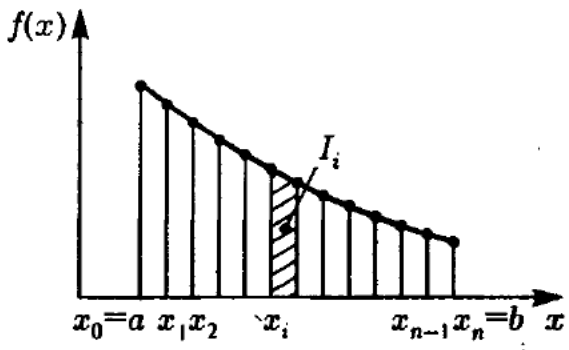



**Рис. 21.** К выводу формулы Эйлера—Маклорена, связывающей сумму дискретных значений $f(x_i)$ (обозначены точками) с площадью, ограниченной сверху функцией $f(x)$ фигуры

*Решение.* Рассмотрим площадь отдельной $\Delta$-полоски, составляющей написанный в условии интеграл (рис. 21)

$$I_i = \int_{x_i}^{x_i+\Delta x} f(x)\,dx,$$

и представим эту величину в виде полусуммы

$$I_i = \int_0^{\Delta x} f(x_i + \xi)\, d\xi = \int_o^{\Delta x} f(x_i + \Delta x - \xi)\, d\xi = \frac{1}{2}\int_0^{\Delta x} \left[f(x_i + \Delta x - \xi) + f(x_i + \xi)\right] d\xi.$$

Разлагая в ряд Тейлора по степеням $\xi$ подынтегральную сумму, получим после взятия интегралов от степеней $\xi$

$$I_i = \frac{f(x_i + \Delta x) + f(x_i)}{2}\Delta x - \frac{f'(x_i + \Delta x) - f'(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^2}{2} + \frac{f''(x_i + \Delta x) + f''(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^3}{6} + \\ + \frac{f'''(x_i + \Delta x) - f'''(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^4}{24} + \frac{f^{IV}(x_i + \Delta x) + f^{IV}(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^5}{120} + \ldots .$$

Из этого разложения можно исключать члены с полусуммами четных производных. Действительно, так как

$$f'(x_i + \Delta x) - f'(x_i) = \frac{f'(x_i + \Delta x) - f'(x_i)}{2} - \frac{f'(x_i + \Delta x - \Delta x) - f'(x_i + \Delta x)}{2} = \\ = \frac{f''(x_i + \Delta x) + f''(x_i)}{2}\Delta x - \frac{f'''(x_i + \Delta x) - f'''(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^2}{2} + \\ + \frac{f^{IV}(x_i + \Delta x) + f^{IV}(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^3}{6} + \ldots,$$

$$f'''(x_i + \Delta x) - f'''(x_i) = \ldots = \frac{f^{IV}(x_i + \Delta x) + f^{IV}(x_i)}{2}\Delta x + \ldots,$$

то

$$\frac{f^{IV}(x_i + \Delta x) + f^{IV}(x_i)}{2} = \frac{f'''(x_i + \Delta x) - f'''(x_i)}{2}\,\frac{2}{\Delta x} + \ldots,$$

$$\frac{f''(x_i + \Delta x) + f''(x_i)}{2} = \frac{f'(x_i + \Delta x) - f'(x_i)}{2}\,\frac{2}{\Delta x} + \frac{f'''x_i + \Delta x) - f'''(x_i)}{2}\,\frac{\Delta x}{6} + \ldots,$$

где многоточия в последних двух формулах означают члены с пятыми производными $f^V$ и выше. Собирая теперь первые члены разложения по степеням $\Delta x$ для величины $I_i$, получаем

$$I_i = \frac{f(x_i + \Delta x) + f(x_i)}{2}\Delta x - \frac{f''(x_i + \Delta x) - f''(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^2}{6} + \frac{f'''(x_i + \Delta x) - f'''(x_i)}{2}\,\frac{(\Delta x)^4}{360} + \ldots .$$

Рассмотрим теперь весь интеграл

$$I = \int_a^b f(x)\, dx = \sum_{i=0}^{n-1} I_i.$$

Учтем, что

$$\frac{f(x_0 + \Delta x) + f(x_0)}{2} + \frac{f(x_1 + \Delta x) + f(x_1)}{2} + \ldots = \sum_{i=0}^{n} f(x_i) - \frac{f(a) - f(b)}{2}$$

и что в суммах по $i$ от полуразностей производных останутся только первое и последнее слагаемые. Тогда получим, переставив местами сумму и интеграл, окончательную формулу

$$\sum_{x=a}^{b} f(x_i) = \int_a^b f(x)\frac{dx}{\Delta x} + \frac{f(a) + f(b)}{2} + \frac{\Delta x}{12}(f'(b) - f'(a)) - \\ - \frac{(\Delta x)^3}{720}(f'''(b) - f'''(a)) + \frac{(\Delta x)^5}{30240}(f^v(b) - f^v(a)) + \ldots .$$

В соответствии со смыслом проведенного построения стоящие справа безынтегральные члены являются поправочными к главному (интегральному) в случае, когда функция $f(x)$ на длине $\Delta x$ является плавной функцией, т. е.

$$\frac{f(x_{s+1}) - f(x_s)}{f(x_s)} \ll 1.$$

Переход от суммирования к интегрированию широко используется в аппарате статистической механики не только в случаях, когда спектр величины $x_i$ становится почти непрерывным (квазидискретным), т. е. когда $\Delta x \to 0$, но и при проведении оценок соответствующих гиббсовских сумм в случаях (например, в высокотемпературном приближении), когда при конечном $\Delta x$ (например, $\Delta x = 1$) разности $f(x_{s+1}) - f(x_s)$ становятся достаточно малыми. ▷

## § 2. Использование понятия о термостате при выводе канонических распределений

Мы отмечали в основном тексте, что распределение $w_n(\theta, x, N)$ (или $w_{Nn}(\theta, x, \mu)$) не должны зависеть от той термодинамической системы, которая, находясь в тепловом (а при воображаемых стенках также и материальном) контакте с исследуемой, измеряет ее температуру $\theta$. Произволом в выборе этой вспомогательной системы можно воспользоваться, положив, что эта система является по отношению к рассматриваемой термостатом. Это — идеализированная система, которая: а) находясь в равновесном состоянии с исследуемой (контакт осуществляется через теплопроводящие стенки ($\beta$) или воображаемые стенки ($\gamma$)), имеет постоянную температуру вне зависимости от того, в каком из допустимых микроскопических состояний она находится; б) вместе с исследуемой системой образует общую равновесную систему с известным распределением по микросостояниям (например, адиабатически изолированную с помощью стенок ($\alpha$) систему).

Следует отметить, что обе рассматриваемые системы являются термодинамическими, т. е. системами многих тел, поэтому помимо традиционных аддитивных соотношений для макроскопических величин, таких, как внутренняя энергия, свободная энергия, среднее число частиц и т. д.:

$$\mathfrak{E} = \mathscr{E}_T + \mathscr{E}, \quad \mathfrak{F} = \mathscr{F}_T + \mathscr{F}, \quad \mathfrak{N} = \mathscr{N}_T + \mathscr{N},$$

мы будем писать такого же типа соотношения и для микроскопических значений энергии, числа частиц и т. д.:

$$\mathfrak{E} = E_T + E_n, \quad \mathfrak{N} = N_T + N,$$

где $E_T$ и $E_n$ — значения энергии микроскопического состояния термостата, обозначаемого буквой $T$, и микроскопического состояния системы, обозначаемого буквой $n$, $N_T$ и $N$ — точные числа частиц в этих системах.

Свойство а) обеспечивается тем точнее, чем больше термостат, т. е. его модель реализуется лишь как предельная в случае $\mathscr{N}_T/\mathscr{N} \to \infty$ (при этом $\mathscr{N} \sim 10^{23} \gg 1$). Этот дополнительный предельный переход вызван к жизни вследствие нашего желания использовать удобную модель термостата, а по своему существу является дарвин-фаулеровским (см. задачи § 3). Необходимо только четко соблюдать очередность предельных процедур: сначала $\mathscr{N}_T/\mathscr{N} \to \infty$ при большом, но фиксированном $\mathscr{N}$, а уже затем предельный статистический переход $\mathscr{N} \to \infty$, $v = \text{const}$.

**Задача 8.** Вывести каноническое распределение по микроскопическим состояниям $w_n(\theta, V, a, N)$, полагая, что рассматриваемая система вместе с находящимся с ней в равновесии термостатом образует замкнутую систему (рис. 22), распределение по микросостояниям для которой является микроканоническим.

*Решение.* Обозначив буквой $T$ микроскопическое состояние термостата, будем иметь согласно § 3 основного текста, что сумма по всем микроскопическим состояниям $T$ от $\Delta(\mathcal{E}' - E_T)$ при фиксированном значении $\mathcal{E}'$ определяет статистический вес термостата, непосредственно связаниый с его энтропией:

$$\sum_{(T)} \Delta(\mathcal{E}' - E_T) = \Gamma_T(\mathcal{E}') = e^{S_T(\mathcal{E}')}.$$

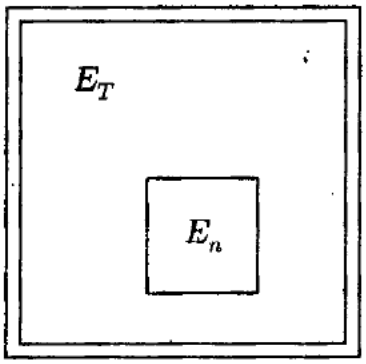



**Рис. 22.** Исследуемая система и термостат, образующие вместе изолированную систему

Теперь для получения искомого распределения по $n$ просуммируем микроканоническое распределение для замкнутой системы (система плюс термостат)

$$w_{nT}(\mathcal{E}) = \frac{1}{\Gamma(\mathcal{E})}\Delta(\mathcal{E} - E_n - E_T)$$

по микроскопическим состояниям одного термостата (величина $\mathcal{E} - E_n = \mathcal{E}'$ при этом фиксирована)

$$w_n = \sum_{(T)} w_{nT} = \frac{1}{\Gamma(\mathcal{E})} \sum_{(T)} \Delta(\mathcal{E} - E_n - E_T) = e^{-S_{\text{общ}}(\mathcal{E})} e^{S_T(\mathcal{E} - E_n)}.$$

Используя макроскопические аддитивные соотношения

$$\mathcal{E} = \mathscr{E}_T + \mathscr{E}, \quad S_{\text{общ}}(\mathcal{E}) = S_T(\mathscr{E}_T) + S(\mathscr{E}),$$

запишем эту вероятность в виде

$$w_n = e^{S_T(\mathscr{E}_T + \mathscr{E} - E_n)} e^{-S_T(\mathscr{E}_T) - S(\mathscr{E})}$$

и убедимся, что ее зависимость от свойств термостата фиктивна. Действительно, так как $\mathscr{E}_T \sim N_T$, $\mathscr{E} \sim N$, то в дарвин-фаулеровском пределе $N/N_T \to 0$ (но $N \sim 10^{23}$) мы можем воспользоваться разложением в ряд Тейлора, написав

$$S_T(\mathscr{E}_T + \mathscr{E} - E_n) - S_T(\mathscr{E}_T) = \frac{\partial S_T(\mathscr{E}_T)}{\partial \mathscr{E}_T}(\mathscr{E} - E_n) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S_T(\mathscr{E}_T)}{\partial \mathscr{E}_T^2}(\mathscr{E} - E_n)^2 + \ldots .$$

Если учесть, что $\partial S_T(\mathscr{E}_T)/\partial \mathscr{E}_T = 1/\theta_T = 1/\theta$ и что 1-й член разложения не содержит величины $N_T$, характеризующей размер термостата, тогда как следующий член разложения

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}_T}\left(\frac{1}{\theta}\right)\cdot(\mathscr{E} - E_n)^2 = \frac{\mathscr{E} - E_n}{\theta}\left(-\frac{1}{2}\frac{\mathscr{E} - E_n}{\theta}\frac{1}{c_T N_T}\right)$$

имеет по отношению к первому порядок $N/N_T$, то в пределе $N_T/N \to \infty$ получаем

$$w_n = \exp\left\{\frac{\mathscr{E} - E_n}{\theta} - S\right\}.$$

Вспоминая, что $\mathscr{E} - \theta S = \mathscr{F}$ — свободная энергия системы, получаем каноническое распределение в стандартной записи:

$$w_n(\theta, V, a, N) = \exp\left\{\frac{1}{\theta}\left(\mathscr{F}(\theta, x, N) - E_n\right)\right\} = \frac{1}{Z(\theta, x, N)}\exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\},$$

где статистическая сумма вследствие условия нормировки $w_n$ равна

$$Z(\theta, x, N) = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n(x, N)}{\theta}\right\}. \qquad \triangleright$$

**Задача 9.** Вывести большое каноническое распределение по микроскопическим состояниям $(N, n)$ системы, выделенной воображаемыми стенками полагая, что окружающая ее система является термостатом с заданной температурой и вместе с рассматриваемой системой имеет фиксированное число частиц (рис. 23).

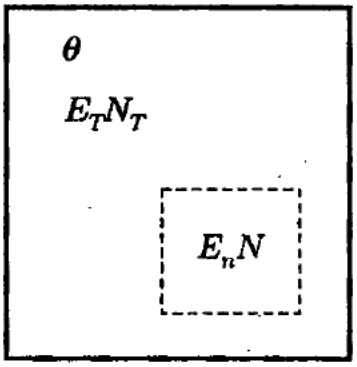



**Рис. 23.** Исследуемая система выделена воображаемыми стенками и является частью системы с заданной температурой и общим числом частиц

*Решение.* Напишем два очевидных термодинамических аддитивных соотношения для числа частиц и свободной энергии:

$$\mathfrak{N} = \mathcal{N}_T + \mathcal{N}; \quad \mathfrak{F}(\mathfrak{N}) = \mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T) + \mathscr{F}(\mathcal{N})$$

и два микроскопических соотношения для точного распределения по системам числа частиц и для энергии:

$$\mathfrak{N} = N_T + N; \quad E_\nu(\mathfrak{N}) = E_T(\mathfrak{N} - N) + E_n(N),$$

где $\nu$ — индекс микроскопического состояния всей системы в целом. Обратим внимание, что согласно § 4 основного текста сумма по всем микроскопическим состояниям $(T)$ и при фиксированном числе частиц в термостате

$$\sum_{(T),\, \mathfrak{N}'=\text{const}} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} E_T(\mathfrak{N}')\right\} = \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\, \mathscr{F}_T(\mathfrak{N}')\right\}$$

является стандартной статистической суммой, а поэтому $\mathscr{F}_T(\mathfrak{N}')$ есть свободная энергия этой системы, если число частиц в ней равно $\mathfrak{N}'$. Выделим теперь в каноническом распределении по $\nu$ для всей системы ту часть, которая не зависит от свойств термостата:

$$w_\nu = \exp\left\{\frac{1}{\theta}\left(\mathfrak{F}(\mathfrak{N}) - E_\nu(\mathfrak{N})\right)\right\} = \exp\left\{\frac{\mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T)}{\theta}\right\} \exp\left\{-\frac{E_T(\mathfrak{N}-N)}{\theta}\right\} \exp\left\{\frac{\mathscr{F}(\mathcal{N}) - E_n(N)}{\theta}\right\},$$

и просуммируем по всем состояниям термостата $(T)$ при фиксированных $N$, $n$ (т. е. $\mathfrak{N} - N = \text{const}$). Тогда искомое распределение будет иметь вид

$$w_{nN} = \sum_{(T),\, \mathfrak{N}-N=\text{const}} w_\nu = \exp\left\{\frac{1}{\theta}\left(\mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T) - \mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N)\right)\right\} \exp\left\{\frac{\mathscr{F}(\mathcal{N}) - E_n(N)}{\theta}\right\}.$$

Переходя, как и в предыдущей задаче, к пределу $\mathcal{N}/\mathcal{N}_T \to 0$, учитывая термодинамическое соотношение $\partial \mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T)/\partial \mathcal{N}_T = \mu_T$ и условие термодинамического равновесия системы с термостатом $\mu_T = \mu$, получаем

$$\mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N) - \mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T) = \frac{\partial \mathscr{F}_T(\mathcal{N}_T)}{\partial \mathcal{N}_T}(\mathcal{N} - N) + \ldots = \mu(\mathcal{N} - N) + \ldots,$$

откуда окончательно имеем для большого канонического распределения

$$w_{nN}(\theta, x, \mu) = \exp\left\{\frac{\Omega - E_n(N) + \mu N}{\theta}\right\} = \frac{1}{\zeta} \exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\},$$

где

$$\Omega(\theta, x, \mu) = \mathscr{F}(\mathcal{N}) - \mu \mathcal{N} = -\theta \ln \zeta$$

— термодинамический потенциал Гиббса «омега», а большая статистическая сумма

$$\zeta(\theta, x, \mu) = \sum_{Nn} \exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{\mu}{\theta} N\right\} \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n(N)}{\theta}\right\} =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\}\right)^N Z(\theta, x, N). \qquad \triangleright$$

**Задача 10.** Вывести большое каноническое распределение по микроскопическим состояниям $(N, n)$ системы, выделенной воображаемыми стенками внутри большой изолированной системы (рис. 24), общее распределение для которой по состояниям является микроканоническим.

*Решение.* Учитывая два термодинамических соотношения

$$\mathfrak{E} = \mathscr{E}_T + \mathscr{E}, \quad \mathfrak{N} = \mathscr{N}_T + \mathscr{N},$$

и два микроскопических соотношения

$$\mathfrak{E} = E_T + E_n(N), \quad \mathfrak{N} = N_T + N,$$

получим для интересующего нас распределения

$$w_{nN}(\theta, x, \mu) = \sum_{(T)} w_{nN,T} =$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\mathfrak{E}, \mathfrak{N})} \sum_{(T),\mathfrak{N}-N=\text{const}} \Delta\big(\mathfrak{E} - E_n(N) - E_T(\mathfrak{N} - N)\big) =$$

$$= \exp\big\{S_T(\mathfrak{E} - E_n(N),\ \mathfrak{N} - N) - S_{\text{общ}}(\mathfrak{E},\ \mathfrak{N})\big\}.$$

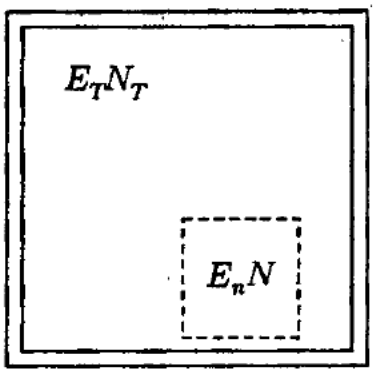



**Рис. 24.** Исследуемая система выделена воображаемыми стенками и является частью равновесной изолированной системы с заданной общей энергией и заданным общим числом частиц

Учитывая, что

$$S_{\text{общ}}(\mathscr{E}_T + \mathscr{E}, \mathscr{N}_T + \mathscr{N}) = S_T(\mathscr{E}_T, \mathscr{N}_T) + S(\mathscr{E}, \mathscr{N}),$$

что

$$\frac{\partial S_T(\mathscr{E}_T, \mathscr{N}_T)}{\partial \mathscr{E}_T} = \frac{1}{\theta_T} = \frac{1}{\theta}, \quad \frac{\partial S_T(\mathscr{E}_T, \mathscr{N}_T)}{\partial \mathscr{N}_T} = -\frac{\mu_T}{\theta} = -\frac{\mu}{\theta}$$

и что при $\mathscr{N}/\mathscr{N}_T \to 0$

$$S_T(\mathscr{E}_T + \mathscr{E} - E_n(N),\ \mathscr{N}_T + \mathscr{N} - N) - S_T(\mathscr{E}_T, \mathscr{N}_T) = \frac{\mathscr{E} - E_n(N)}{\theta} - \frac{\mu(\mathscr{N} - N)}{\theta} + \ldots,$$

получаем искомый результат

$$w_{nN}(\theta, x, \mu) = \exp\left\{\frac{\mathscr{E} - \theta S - \mu\mathscr{N}}{\theta}\right\} \exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\} = \exp\left\{\frac{\Omega - E_n(N) + \mu N}{\theta}\right\}. \quad \triangleright$$

**Задача 11.** Найти распределение по микроскопическим состояниям равновесной системы, находящейся «под поршнем» (т. е. с заданными значениями термодинамических параметров $\theta$, $p$, $N$ (см. том 1, гл. 1, § 2, вариант ($\delta$)).

*Решение.* В варианте выделения системы ($\delta$) объем системы $V$ точно не фиксирован, и микроскопическое состояние системы определяется совокупностью значений $(V, n(V))$, где $n(V)$ — квантовые числа собственных значений стационарной квантовомеханической задачи $\widehat{H}(V)\psi_n(V) = E_n(V)\psi_n(V)$ (число частиц $N$ всюду фиксировано, и мы его не пишем, как раньше не писали в аналогичной ситуации аргумента $V$). Поставленная задача по форме совпадает с тематикой задач 9 и 10. Оставляя вариант с изолированной в целом системой для самостоятельной проработки, рассмотрим нашу систему и присоединенный к ней термостат-манометр в целом как систему с фиксированными значениями $(\theta, V_{\text{общ}}, N_{\text{общ}})$, распределение по микроскопическим состояниям для которой является каноническим (рис. 25).

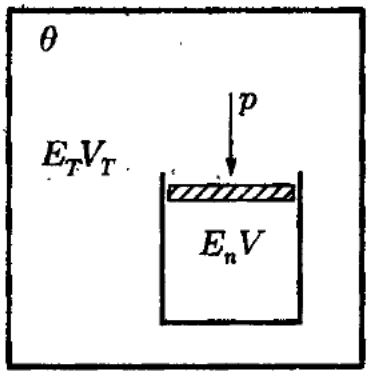



**Рис. 25.** Исследуемая система под поршнем и термостат-манометр образуют вместе систему с заданной температурой, общим объемом (числа частиц $N_T$ и $N$ фиксированы непроницаемыми стенками)

Обозначая термодинамическое значение объема системы прописной буквой $\mathscr{V} = \overline{V}$, имеем, опуская в написании фиксированные параметры $\theta$, $N$ и др.,

$$V_{\text{общ}} = V_T + V = \mathscr{V}_T + \mathscr{V}; \quad \mathscr{F}_{\text{общ}}(V_{\text{общ}}) = \mathscr{F}_T(\mathscr{V}_T) + \mathscr{F}(\mathscr{V}), \quad E_\nu(V_{\text{общ}}) = E_T(V_{\text{общ}} - V) + E_N(V).$$

Так как согласно гл. 1, § 4 сумма по состояниям, взятая при условии точной фиксации объема $V$ (а также величин $N$ и $\beta = 1/\theta$), выражается через свободную энергию системы

$$\sum_{(T),\,V'=\text{const}} e^{-\beta E_T(V')} = e^{-\beta \mathscr{F}_T(V')},$$

то, суммируя каноническое распределение $w_\nu(\theta, V_{\text{общ}}, N_{\text{общ}})$ по микроскопическим состояниям одного только термостата, получим для искомого распределения

$$w_{Vn} = \sum_{(T),\, V_{\text{общ}} - V = \text{const}} w_\nu = e^{\beta(\mathcal{F}_T(\gamma_T') - \mathcal{F}_T(\gamma_T' + \gamma' - V))} e^{\beta(\mathcal{F}(\gamma') - E_n(V))}.$$

В пределе $\gamma'/\gamma_T' \to 0$ аргумент первой экспоненты равен

$$-\beta \frac{\partial \mathcal{F}_T(\gamma_T')}{\partial \gamma_t'}(\gamma' - V) = \beta p(\gamma' - V),$$

где $p$ — давление в термостате, передаваемое системе ($p_T = p$). Поэтому, учитывая, что величина $\mathcal{F}(\gamma') + p\gamma' = G$ является термодинамическим потенциалом Гиббса $G = G(\theta, p, a, N)$, получим окончательно

$$w_{Vn}(\theta, p, N) = \exp\left\{\frac{G(\theta, p, N) - E_n(V) - pV}{\theta}\right\} = \frac{1}{Z_G} \exp\left\{-\frac{-E_n(V) + pV}{\theta}\right\},$$

где мы обозначили

$$Z_G(\theta, p, N) = \sum_{Vn} \exp\left\{-\frac{E_n(V) + pV}{\theta}\right\} = \sum_{(V)} \exp\left\{-\frac{pV}{\theta}\right\} Z(\theta, V, N)$$

— «гиббсовская» статистическая сумма (в отличие от «гельмгольцевской» канонической статистической суммы $Z_F = Z(\theta, V, N)$), связанная с термодинамическим потенциалом Гиббса естественным соотношением

$$G(\theta, p, N) = N\mu(\theta, p) = -\theta \ln Z_G(\theta, p, N).$$

«Сумма» по $V$ в этих формулах означает интегрирование по всем допустимым значениям объема и деление на некоторую масштабную единицу объема $V_0$ (например, 22,4 л), величина которой на главную асимптотику суммы $Z_G$ не влияет.

Получение распределения $w_{Vn}$ и исследование его свойств на уровне ансамблевой идеологии осуществляется аналогично тому, как это делается в § 3 для систем, у которых $V = \text{const}$, и поэтому предоставляется читателю. ▷

## § 3. Представление о статистических ансамблях

Ансамблевая идеология в статистической механике, предложенная в работах Ч. Дарвина и Р. Фаулера (Ch. Darwin, R. Fowler, 1922) еще до появления понятия о микроскопическом состоянии статистической системы как о смешанном состоянии (и даже до появления квантовой механики вообще), представляла собой попытку переосмыслить введенные Гиббсом представления на основе достаточно условной чисто теоретической модели термостата. Именно, вместо одной интересующей нас статистической системы предлагалось рассматривать большое число $\mathfrak{N}$ (в пределе — бесконечно большое) абсолютно точных копий этой системы, образующих вместе огромную адиабатически изолированную равновесную систему, называемую ансамблем систем. Так как каждая из систем этого ансамбля является термодинамической, то постулируется выполнение термодинамического принципа аддитивности по отношению к макроскопическим переменным (т. е., к примеру, внутренняя или свободная энергия системы есть энергия всего ансамбля $\mathcal{E}_{\mathfrak{N}}$ или $\mathcal{F}_{\mathfrak{N}}$, деленная на составляющие его число систем $\mathfrak{N}$ и т. д.) и аддитивность микроскопических переменных, таких, как энергия $\mathcal{E}_{\mathfrak{N}}$ (сумма микроскопических значений энергии для всех систем из ансамбля), число частиц $N_{\mathfrak{N}}$ (сумма микроскопических значений чисел частиц) и т. д., т. е. абсолютно все те же предположения, которые мы делали и в предыдущем параграфе, и в основном тексте гл. I (см. § 3–5). По существу, введение ансамбля систем — это введение частной модели устройства термостата

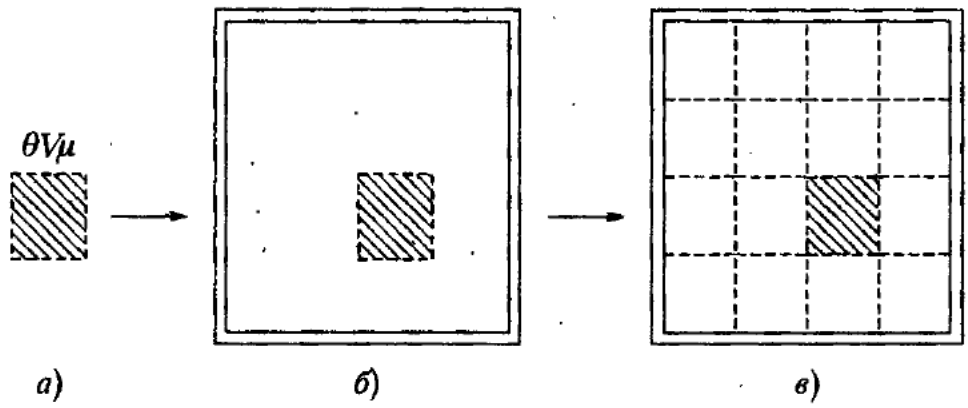



**Рис. 26.** Переход от рассмотрения системы (*а*), выделенной воображаемыми стенками (типа $\gamma$), к рассмотрению ее как части термостата (*б*), образующего вместе с ней изолированную систему, и затем к модельному представлению о термостате как совокупности систем (*в*), идентичных исходной (большой канонический ансамбль)

(см. для сравнения § 2), являющегося теперь не любым, а смоделированным в виде бесконечноразового повторения, репликации исходной системы.

Если для системы, выделенной воображаемыми стенками, такое представление можно даже считать естественным (рис. 26), как мысленное выделение небольшой, но макроскопической части равновесной системы (все остальные ячейки равноценны с рассматриваемой и вместе с ней образуют то, что называют большим каноническим ансамблем), для систем, ограниченных частиценепроницаемыми стенками типа ($\beta$) (рис. 27) эта картина (так называемый канонический ансамбль Гиббса) воспринимается уже с некоторой натяжкой и условностью, то ансамбль изолированных

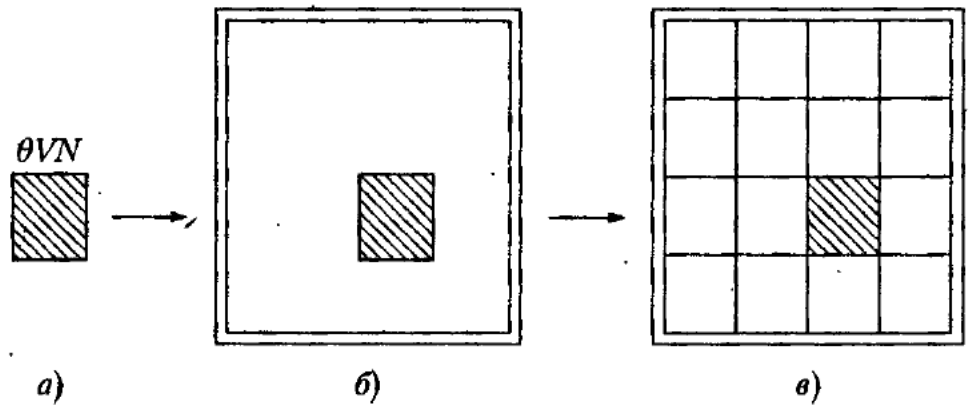



**Рис. 27.** Переход от рассмотрения системы с заданными значениями параметров $\theta$, $V$, $N$ (частиценепроницаемые стенки типа $\beta$) к рассмотрению ее в тепловом контакте с термостатом (*б*), образующим с ней изолированную систему, и затем к модельному термостату — совокупности копий таких систем (*в*), образующих вместе канонический ансамбль Гиббса

друг от друга систем представляется ситуацией, абсолютно нереалистической с точки зрения обывательских представлений: человек, употребивший термин «микроканонический ансамбль» (если он это делает осмысленно, а не в подражание выученному попугаю), должен реально себе представить огромное число адиабатически изолированных друг от друга коробок, каждая из которых содержит внутри копию нашей системы. Реально же мы имеем только одну систему (в крайнем случае несколько при исследовании условий равновесия, в теории фазовых переходов и т. п.) и для нее строим как макроскопическую термодинамику (см. том 1), так и равновесную статистическую механику (см. гл. 1, § 3–5).

Сама методика подхода Дарвина—Фаулера достаточно проста. Вероятность обнаружить систему в микроскопическом состоянии $n$ определяется как отношение

числа систем ансамбля $\mathfrak{N}_n$, находящихся в этом микроскопическом состоянии, к полному их числу $\mathfrak{N}$:

$$w_n = \lim_{\mathfrak{N}\to\infty} \frac{\mathfrak{N}_n}{\mathfrak{N}},$$

причем постулируется, что для изолированной системы это распределение является микроканоническим; термодинамические величины определяются как предел при $\mathfrak{N} \to \infty$ от значения этой характеристики для всего ансамбля, деленного на $\mathfrak{N}$.

В математическом отношении метод Дарвина—Фаулера существенно основывается на использовании основной асимптотической формулы метода перевала (см. § 1, задача 3) и поэтому выглядит довольно громоздким. В практическом отношении он приводит ко всем тем результатам, которые определяются при прямом использовании метода Гиббса. В идейном же отношении он не сокращает числа аксиом (см. § 3), на которых основывается статистическое рассмотрение системы $N$ тел.

**Задача 12.** Используя представление о каноническом ансамбле и полагая, что изолированная равновесная система подчинена микроканоническому распределению Гиббса, получить каноническое его распределение.

*Решение.* Пусть $\mathfrak{N}$ — общее число систем в ансамбле, образующих замкнутую систему (рис. 27, *в*), и пусть $\mathfrak{N}_n$ — число систем, находящихся в микроскопическом состоянии $n$. Тогда для общего числа систем и общей энергии всего ансамбля можно написать

$$\mathfrak{N} = \sum_n \mathfrak{N}_n; \quad \mathfrak{E} = \sum_n E_n \mathfrak{N}_n.$$

Займемся сначала расчетом статистического веса. Исключительно ради упрощения математической стороны рассмотрения предположим, что в каком-то заранее выбранном масштабе величины $E_n$ пробегают целочисленные значения, и воспользуемся в качестве $\Delta$-функции настоящей кронекеровской функцией, для которой можно воспользоваться простым интегральным представлением

$$\Delta(M) = \frac{1}{2\pi i}\int_0^{2\pi i} d\eta \cdot e^{\eta M} = \begin{cases} 1 & \text{в случае } M = 0, \\ 0 & \text{в случае } M \neq 0. \end{cases}$$

Для статистического веса всего ансамбля имеем исходную формулу

$$\Gamma = \sum_{\substack{\text{(по всем различным состояниям}\\ \text{ансамбля с условием } \sum_n \mathfrak{N}_n = \mathfrak{N})}} \Delta\left(\mathfrak{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n\right).$$

Во-первых, снимем условие $\sum_n \mathfrak{N}_n = \mathfrak{N}$, вводя под знак суммы соответствующую $\Delta$-функцию

$$\Gamma = \sum_{\substack{\text{(по всем различным состояниям ансамбля}\\ \text{без ограничения на числа } \mathfrak{N}_n)}} \Delta\left(\mathfrak{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n\right) \cdot \Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_n \mathfrak{N}_n\right).$$

(каждое из чисел $\mathfrak{N}_n$ теперь может независимо меняться от нуля до бесконечности). Во-вторых, при каждом фиксированном наборе чисел $\{\mathfrak{N}_n\}$ мы можем отсуммировать по расположениям систем в ансамбле. Так как системы ансамбля суть макроскопические объекты (которые, оставаясь совершенно одинаковыми, могут быть при этом просто перенумерованы), то каждому набору $\{\mathfrak{N}_n\}$ соответствует $\mathfrak{N}!/\prod_n \mathfrak{N}_n!$ различных их пространственных расположений по клеткам, таким образом,

$$\Gamma = \sum_{\substack{\text{(по всем различным}\\ \text{наборам } \{\mathfrak{N}_n\})}} \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_n \mathfrak{N}_n!} \Delta\left(\mathfrak{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n\right) \cdot \Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_n \mathfrak{N}_n\right).$$

В-третьих, используем интегральное представление для $\Delta$-функции. Тогда, учитывая, что

$$\sum_{\{\mathfrak{N}_n\}} \ldots = \prod_n \sum_{\mathfrak{N}_n=0}^{\infty} \ldots$$

и мультипликативную структуру получающегося подынтегрального выражения, получаем

$$\Gamma = \frac{\mathfrak{N}!}{(2\pi i)^2} \int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\xi e^{\eta \mathfrak{E} + \xi \mathfrak{N}} \prod_n \sum_{\mathfrak{N}_n=0}^{\infty} \frac{1}{\mathfrak{N}_n!} e^{(-\eta E_n - \xi)\mathfrak{N}_n},$$

откуда, выполняя суммирование по каждому из $\mathfrak{N}_n$, получаем

$$\Gamma = \mathfrak{N}! \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\xi \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta \mathscr{E} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n e^{-\eta E_n - \xi}\right)\right\},$$

где $\mathscr{E} = \mathfrak{E}/\mathfrak{N}$ — внутренняя энергия любой из систем ансамбля. В-четвертых, выполняя вспомогательную предельную процедуру $\mathfrak{N} \to \infty$, $\mathscr{E} = \text{const}$, мы можем воспользоваться оценкой асимптотики этих интегралов по методу перевала (см. задачу 3), а для оценки $\mathfrak{N}!$ — формулой Стирлинга (см. задачу 4). Тогда получим

$$\Gamma = \mathfrak{N}^{\mathfrak{N}} e^{-\mathfrak{N}} C(\mathfrak{N}) \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta_0 \mathscr{E} + \xi_0 + \frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n e^{-\eta_0 E_n - \xi_0}\right)\right\},$$

где $C(\mathfrak{N})$ включает зависимость от $\mathfrak{N}$, слабее показательной, а точки перевала $\eta_0$ и $\xi_0$ определяются из уравнений

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\eta \mathscr{E} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n e^{-\eta E_n - \xi}\right) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\eta \mathscr{E} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n e^{-\eta E_n - \xi}\right) = 0,$$

откуда следуют урввнения

$$\mathscr{E} = \frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n E_n e^{-\eta_0 E_n - \xi_0}, \quad 1 = \frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n e^{-\eta_0 E_n - \xi_0}.$$

Исключая с помощью второго уравнения параметр $\xi_0$, получаем, обозначив $\eta_0 = \beta$, уравнение для $\beta$:

$$\mathscr{E} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$$

и выражение для энтропии $\mathfrak{S}$ всего ансамбля:

$$\mathfrak{S} = \ln \Gamma = \ln\left\{\mathfrak{N}^{\mathfrak{N}} e^{-\mathfrak{N}} C(\mathfrak{N}) e^{\mathfrak{N}(\beta \mathscr{E} + 1)} \left(\frac{1}{\mathfrak{N}} \sum_n e^{-\beta E_n}\right)^{\mathfrak{N}}\right\} \overset{\text{as}}{=} \mathfrak{N} \ln\left\{e^{\beta \mathscr{E}} \sum_n e^{-\beta E_n}\right\} = \mathfrak{N} S$$

(члены, слабее линейных по $\mathfrak{N}$, в последней формуле опущены). Смысл парвметра $\beta$ усматривается сразу: это обратная температура системы

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial \mathfrak{E}} = \frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}} = \beta.$$

Обозначая

$$\sum_n e^{-\beta E_n} = Z, \quad \mathscr{F} = -\theta \ln Z,$$

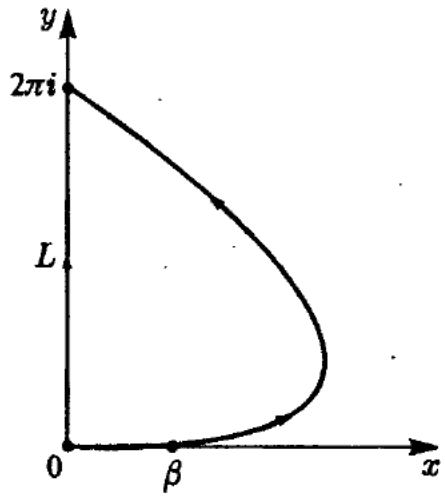



**Рис. 28.** Деформация пути интегрирования по комплексной переменной $\eta = x + iy$ от исходного $L$ к проходящему через точку перевала $\eta_0 = \beta$, лежащую на действительной оси

получаем для энтропии одной из систем ансамбля

$$S = \ln\{e^{\beta\mathscr{E}} Z\} = \frac{\mathscr{E} - \mathscr{F}}{\theta},$$

т. е. величина $\mathscr{F}$ по термодинамическому своему определению (см. том 1, гл. 1, § 5) оказывается свободной энергией системы.

Сделаем небольшое формальное замечание. Имея дело с двойным интегралом по переменным $\eta$ и $\xi$, мы выполнили его оценку по методу перевала поочередно. Исходными путями интегрирования по $\eta$ и $\xi$ были отрезки вдоль мнимых осей от точки 0 до точки $2\pi i$, точки же перевала в обоих случаях лежали на действительных осях (как это показано на рис. 28 для интеграла по $\eta$), причем точка перевала $\xi_0 = -\ln(\mathfrak{N}/Z)$ с ростом $\mathfrak{N}$ все более сдвигалась по действительной оси влево, однако на оценке основной асимптотики интеграла, определяемой только проходящим через $\varepsilon$-окрестность (см. задачу 3) точки перевала участком контура интегрирования, это не сказывается.

Нам остается еще в методе Дарвина—Фаулера получить само каноническое распределение Гиббса. Сделаем это наиболее естественным и прямым способом: зафиксируем общее для всего ансамбля микроканоническое распределение по состояниям всех других систем (несколько другой подход — см. задачу 13). Для этого прежде всего выпишем микроканоническое распределение, определяющее вероятность обнаружить ансамбль в состоянии $\{n\} = \{n_1, n_2, \ldots, n_{\mathfrak{N}}\}$, где $n_i$ — микроскопическое состояние $i$-й системы,

$$w_{\{n\}} = \frac{1}{\Gamma}\Delta\left(\mathscr{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n\right).$$

Фактически повторяя всю процедуру расчета статистического веса $\Gamma$, имеем

$$w_m = \sum_{\substack{\text{(по всем различным состояниям}\\ (\mathfrak{N}-1)\text{ систем)}}} \frac{1}{\Gamma}\Delta\left((\mathfrak{N}-1)\mathscr{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n + \mathscr{E} - E_m\right) =$$

$$= \sum_{\substack{\text{(по всем различным}\\ \text{наборам } \{\mathfrak{N}_n\},\\ \text{удовлетворяющим}\\ \text{условию}\\ \sum_n \mathfrak{N}_n = \mathfrak{N}-1)}} \frac{1}{\Gamma}\frac{(\mathfrak{N}-1)!}{\prod_n \mathfrak{N}_n!}\Delta\left((\mathfrak{N}-1)\mathscr{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n + \mathscr{E} - E_m\right) =$$

$$= \sum_{\substack{\text{(по всем наборам } \{\mathfrak{N}_n\}\\ \text{без ограничений}\\ \text{на числа } \mathfrak{N})}} \frac{1}{\Gamma}\frac{(\mathfrak{N}-1)!}{\prod_n \mathfrak{N}_n!}\Delta\left((\mathfrak{N}-1)\mathscr{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n + \mathscr{E} - E_m\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N} - 1 - \sum_n \mathfrak{N}_n\right) =$$

$$= \frac{1}{\Gamma}(\mathfrak{N}-1)!\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\xi \exp\left\{(\mathfrak{N}-1)\left(\eta\mathscr{E} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}-1}\sum_n e^{-\eta E_n - \xi}\right)\right\} e^{\eta\mathscr{E} - \eta E_m}.$$

Определяя точку перевала из соотношений

$$1 = \frac{1}{\mathfrak{N}-1}\sum_n e^{-\eta_0 E_n - \xi_0}, \quad \mathscr{E} = \frac{1}{\mathfrak{N}-1}\sum_n E_n e^{-\eta_0 E_n - \xi_0} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}},$$

мы видим, что соответствующие им величины $\eta_0 = \beta$ и $\xi_0$ при $\mathfrak{N} \to \infty$, $\mathscr{E} = \text{const}$ совпадают с определенными нами при подсчете величины $\Gamma$ значениями $\eta_0$ и $\xi_0$. Поэтому

$$w_m = \frac{(\mathfrak{N}-1)!C(\mathfrak{N}-1)e^{(\mathfrak{N}-1)(\beta\mathscr{E}+1)}\left(\sum_n e^{-\beta E_n}\Big/(\mathfrak{N}-1)\right)^{\mathfrak{N}-1}}{\mathfrak{N}!C(\mathfrak{N})e^{\mathfrak{N}(\beta\mathscr{E}+1)}\left(\sum_n e^{-\beta E_n}\Big/\mathfrak{N}\right)^{\mathfrak{N}}} e^{\beta\mathscr{E}-\beta E_m}.$$

Так как величина $C(\mathfrak{N})$ включает асимптотику не сильнее конечной степени $\mathfrak{N}$ (точнее, $\mathfrak{N}^{1/2}$ и слабее), то при $\mathfrak{N} \to \infty$ отношение $C(\mathfrak{N}-1)/C(\mathfrak{N}) \to 1$. Производя сокращение одинаковых множителей и обращая внимание на то, что при $\mathfrak{N} \to \infty$

$$\frac{(\mathfrak{N}-1)!e^{\mathfrak{N}-1}\mathfrak{N}^{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}!e^{\mathfrak{N}}(\mathfrak{N}-1)^{\mathfrak{N}-1}} = \frac{1}{e}\left(\frac{1}{1-\frac{1}{\mathfrak{N}}}\right)^{\mathfrak{N}-1} \to 1,$$

получаем окончательно

$$w_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_n e^{-\beta E_n}},$$

где, как и раньше, $\beta = 1/\theta$.

Рассмотренный выше метод оценок исходил из «жесткого» задания микроканонического распределения с кронекеровской $\Delta$-функцией (при этом каноническое распределение стало выглядеть как бы менее точным, чем микроканоническое). Совершенно ясно, что выбор более сложной структуры для $\Delta$-функции приведет к тем же результатам, но значительно усложнит изложение, и без того перегруженное проходящими громоздкими формулами. При этом метод сразу утратил бы свою математическую элегантность. Исключение составляет случай, когда в качестве $\Delta$-функции берется конструкция, установленная нами в § 4, и когда все необходимые выкладки становятся просто тривиальными. ▷

**Задача 13.** Найти асимптотическое выражение для среднего числа систем изолированного равновесного ансамбля (все системы — в тепловом контакте друг с другом), находящихся в микроскопическом состоянии $m$, при неограниченном увеличении числа систем в ансамбле.

*Решение.* Просуммируем микроканоническое распределение

$$w_{\{n\}} = \frac{1}{\Gamma}\Delta\left(\mathscr{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n\right),$$

не нарушая заранее выбранного набора чисел $\{\mathfrak{N}_n\}$, по макроскопически различимым состояниям (т. е. учтем перестановки местами систем, находящихся в одинаковых состояниях) и введем непосредственно в само распределение для снятия условия $\sum_n \mathfrak{N}_n = \mathfrak{N}$, которое нам будет мешать в дальнейшем, кронекеровскую функцию $\Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_n \mathfrak{N}_n\right)$. Тогда получим функцию распределения по различным наборам чисел $\{\mathfrak{N}_n\}$ в виде

$$w_{\{\mathfrak{N}_n\}} = \frac{1}{\Gamma}\frac{\mathfrak{N}!}{\prod_n \mathfrak{N}_n!}\Delta\left(\mathscr{E} - \sum_n \mathfrak{N}_n E_n\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_n \mathfrak{N}_n\right).$$

С ее помощью, почти повторяя выкладку, проведенную в предыдущей задаче при подсчете статистического веса $\Gamma$, получаем, что

$$\overline{\mathfrak{N}}_m = \sum_{\{\mathfrak{N}_n\}} \mathfrak{N}_m w_{\{\mathfrak{N}_n\}} =$$

$$= \frac{1}{\Gamma}\mathfrak{N}! \int_0^{2\pi i} \frac{d\eta}{2\pi i} \int_0^{2\pi i} \frac{d\xi}{2\pi i} \exp\left\{\eta^{\eta\mathscr{E}+\xi\mathfrak{N}}\right\} \prod_{n\,(n\neq m)} \sum_{\mathfrak{N}_n=0}^{\infty} \frac{1}{\mathfrak{N}_n!} e^{(-\eta E_n-\xi)\mathfrak{N}_n} \frac{\sum_{\mathfrak{N}_m=0}^{\infty} \mathfrak{N}_m \frac{1}{\mathfrak{N}_m!} e^{(-\eta E_m-\xi)\mathfrak{N}_m}}{\sum_{\mathfrak{N}_m=0}^{\infty} \frac{1}{\mathfrak{N}_m!} e^{(-\eta E_m-\xi)\mathfrak{N}_m}} =$$

$$= \frac{1}{\Gamma}\mathfrak{N}! \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\xi \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta\mathscr{E} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}}\sum_n e^{-\eta E_n-\xi}\right)\right\} e^{-\eta E_m-\xi}.$$

Оценивая этот интеграл по методу перевала (те же, что и при оценке $\Gamma$ значения $\eta_0 = \beta$ и $\xi_0$), мы замечаем, что его основная асимптотика сокращается со стоящим в знаменателе статистическим весом $\Gamma$, и мы получаем

$$\overline{\mathfrak{N}}_m = \frac{\mathfrak{N} e^{-\beta E_m}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}.$$

Полученный результат совершенно естественен: так как все $\mathfrak{N}$ систем ансамбля совершенно одинаковы, то вероятность $w_m$ обнаружить какую-либо из них в состоянии $m$ равна отношению среднего числа систем ансамбля, находящихся в этом состоянии, к общему их числу, т. е. $w_m = \overline{\mathfrak{N}}_m/\mathfrak{N}$ (причем тем точнее, чем больше $\mathfrak{N}$). Именно так и вводят распределение $w_m$ в методе Дарвина—Фаулера. ▷

**Задача 14.** С помощью распределения $w_{\{\mathfrak{N}_n\}}$ оценить относительную флуктуацию числа систем ансамбля, рассмотренного в задачах 11 и 12, находящихся в микроскопическом состоянии $m$.

*Решение.* Следуя процедуре, использованной в задаче 13 при вычислении величины $\overline{\mathfrak{N}}_m$, имеем

$$\overline{\mathfrak{N}}_m^2 = \frac{1}{\Gamma}\mathfrak{N}! \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\xi \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta\mathscr{E} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}}\sum_n e^{-\eta E_n-\xi}\right)\right\} \times$$

$$\times \left(e^{2(-\eta E_m-\xi)} + e^{-\eta E_m-\xi}\right) = e^{-\eta_0 E_m-\xi_0}\left(e^{-\eta E_m-\xi_0}+1\right) = \left(\overline{\mathfrak{N}}_m\right)^2 + \overline{\mathfrak{N}}_m,$$

откуда получаем для дисперсии числа $\mathfrak{N}_m$

$$\overline{(\Delta\mathfrak{N}_m)^2} = \overline{\mathfrak{N}_m^2} - \left(\overline{\mathfrak{N}}_m\right)^2 = \overline{\mathfrak{N}}_m$$

и для относительной флуктуации этого числа

$$\delta_{\mathfrak{N}_m} = \frac{1}{\overline{\mathfrak{N}}_m}\sqrt{\overline{(\Delta\mathfrak{N}_m)^2}} = (\mathfrak{N}_m)^{1/2} = \left(\frac{1}{\mathfrak{N}} e^{\beta E_m}\sum_n e^{-\beta E_n}\right)^{1/2} \sim \mathfrak{N}^{-1/2} \to 0,$$

т. е. чем больше число $\mathfrak{N}$ систем в ансамбле, тем точнее в нем реализуется каноническое распределение. ▷

**Задача 15.** Полагая, что большая изолированная равновесная система разделена воображаемыми стенками на $\mathfrak{N}$ одинаковых частей (см. рис. 26, *в*), образующих ансамбль систем, каждая из которых является копией той, которую мы собираемся исследовать, получить для нее большое каноническое распределение Гиббса.

*Решение.* Так как полная энергия $\mathfrak{E}$ и полное число частиц $N_{\text{полн}}$ являются термодинамически аддитивными величинами, то дарвин-фаулеровский предельный переход будет сопровождаться двумя условиями:

$$\mathfrak{N} \to \infty; \quad \mathscr{E} = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{N}} = \text{const}; \quad \mathscr{N} = \frac{N_{\text{полн}}}{\mathfrak{N}} = \text{const}.$$

Пусть $\mathfrak{N}_{Nn}$ — число систем, находящихся в микроскопическом состоянии $Nn$. Тогда

$$\mathfrak{N} = \sum_{Nn} \mathfrak{N}_{Nn}, \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{N}\mathscr{E} = \sum_{Nn} E_n(N)\mathfrak{N}_{Nn}, \quad N_{\text{полн}} = \mathfrak{N}\mathscr{N} = \sum_{Nn} N\mathfrak{N}_{Nn}.$$

Подсчитаем сначала статистический вес всего ансамбля систем $\Gamma = e^{\mathfrak{N}S}$, где $S$ — энтропия любой из систем, исходя из микроканонического распределения с кронекеровской $\Delta$-функцией:

$$\Gamma = \sum_{\substack{\text{(по всем различным состояниям ансамбля с дополнительными условиями } \sum_{Nn}\mathfrak{N}_{Nn}=\mathfrak{N};\ \sum_{Nn}N\mathfrak{N}_{Nn}=\mathfrak{N}\mathscr{N}\text{)}}} \Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{E} - \sum_{Nn} E_n(N)\mathfrak{N}_{Nn}\right) =$$

$$= \sum_{\substack{\text{(по всем различным состояниям ансамбля без ограничений на числа } \mathfrak{N}_{Nn}\text{)}}} \Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{E} - \sum_{Nn} E_n(N)\mathfrak{N}_{Nn}\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{N} - \sum_{Nn} N\mathfrak{N}_{Nn}\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_{Nn}\mathfrak{N}_{Nn}\right) =$$

$$= \sum_{\substack{\text{(по всем различным наборам чисел } \{\mathfrak{N}_{Nn}\}\text{)}}} \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_n \mathfrak{N}!}\Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{E} - \sum_{Nn} E_n(N)\mathfrak{N}_{Nn}\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{N} - \sum_{Nn} N\mathfrak{N}_{Nn}\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_{Nn}\mathfrak{N}_{Nn}\right).$$

Используя интегральное представление $\Delta$-функций, имеем

$$\Gamma = \frac{\mathfrak{N}!}{(2\pi i)^3}\int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\lambda \int_0^{2\pi i} d\xi\, e^{\mathfrak{N}(\eta\mathscr{E}+\lambda\mathscr{N}+\xi)} \prod_{Nn}\sum_{\mathfrak{N}_{Nn}=0}^{\infty} \frac{1}{(\mathfrak{N}_{Nn})!} e^{(-\eta E_n(N)-\lambda N-\xi)\mathfrak{N}_{Nn}} =$$

$$= \frac{\mathfrak{N}!}{(2\pi i)^3}\int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\lambda \int_0^{2\pi i} d\xi \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta\mathscr{E} + \lambda\mathscr{N} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}}\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N-\xi}\right)\right\}.$$

В предельном случае $\mathfrak{N} \to \infty$ мы можем взять эти интегралы с помощью метода перевала. Тогда получим

$$\Gamma = \mathfrak{N}^{\mathfrak{N}} e^{-\mathfrak{N}} C(\mathfrak{N}) \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta\mathscr{E} + \lambda\mathscr{N} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}}\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N-\xi}\right)\right\},$$

где параметры $\eta$, $\lambda$ и $\xi$ (мы будем писать их вместо $\eta_0$, $\lambda_0$ и $\xi_0$) определяются из уравнений

$$1 = \frac{1}{\mathfrak{N}} e^{-\xi}\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N},$$

$$\mathscr{N} = \frac{1}{\mathfrak{N}} e^{-\xi}\sum_{Nn} N e^{-\eta E_n(N)-\lambda N} = \frac{\sum_{Nn} N e^{-\eta E_n(N)-\lambda N}}{\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N}},$$

$$\mathscr{E} = \frac{1}{\mathfrak{N}} e^{-\xi}\sum_{Nn} E_n(N) e^{-\eta E_n(N)-\lambda N} = \frac{\sum_{Nn} E_n(N) e^{-\eta E_n(N)-\lambda N}}{\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N}}.$$

Для энтропии отдельной системы теперь получаем

$$S = \frac{1}{\mathfrak{N}}\ln\Gamma \overset{\mathfrak{N}\to\infty}{=} \ln\left\{e^{\eta\mathscr{E}+\lambda\mathscr{N}}\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N}\right\}.$$

Смысл параметров $\eta$ и $\lambda$ достаточно очевиден — это обратная температура $\beta = 1/\theta$ и величина $-\mu/\theta$:

$$\frac{1}{\theta} = \beta = \frac{\partial\mathfrak{N}S}{\partial\mathfrak{E}} = \frac{\partial S}{\partial\mathscr{E}} = \eta; \quad \frac{\mu}{\theta} = \beta\mu = -\frac{\partial S}{\partial\mathscr{N}} = -\lambda.$$

Так как по построению $\mathscr{E}$ есть внутренняя энергия системы, а $S$ — ее энтропия, то, обозначая

$$\sum_{Nn} e^{-\beta(E_n(N)-\mu N)} = \zeta(\theta, x, \mu) = \exp\left\{-\frac{\Omega}{\theta}\right\}.$$

имеем

$$S = \ln\left\{e^{\beta(\mathscr{E}-\mu\mathscr{N})}\zeta\right\} = \frac{\mathscr{E}-\mu\mathscr{N}-\Omega}{\theta} = \frac{\widetilde{\mathscr{E}}-\Omega}{\theta},$$

т. е. величина $\Omega = \Omega(\theta, x, \mu)$ по термодинамическому определению является потенциалом Гиббса «омега», и мы приходим к стандартной (см. § 5) формулировке расчета термодинамических свойств системы через большую статистическую сумму $\zeta$ и потенциал $\Omega = -\theta \ln \zeta$.

Чтобы получить само большое каноническое распределение, просуммируем микроканоническое распределение по состояниям всего ансамбля систем, зафиксировав микроскопическое состояние $Nn$ какой-либо одной из них. Тогда, повторяя с учетом дополнительного интегрирования выкладку задачи 12, получим

$$w_{Nn} = \frac{1}{\Gamma}\frac{(\mathfrak{N}-1)!}{(2\pi i)^3}\int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\xi \int_0^{2\pi i} d\lambda \times$$

$$\times \exp\left\{(\mathfrak{N}-1)\left(\eta\mathscr{E} + \lambda\mathscr{N} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}-1}\sum_{N'n'}{}' e^{-\eta E_{n'}(N')-\lambda N'-\xi}\right)\right\} e^{\eta\mathscr{E}+\lambda\mathscr{N}-\eta E_n(N)-\lambda N},$$

а после перехода $\mathfrak{N} \to \infty$

$$w_{Nn} = \frac{(\mathfrak{N}-1)!C(\mathfrak{N}-1)e^{(\mathfrak{N}-1)(\beta\mathscr{E}+\lambda\mathscr{N}+1)}(\mathfrak{N}-1)^{-(\mathfrak{N}-1)}\zeta^{\mathfrak{N}-1}}{\mathfrak{N}!C(\mathfrak{N})e^{\mathfrak{N}(\beta\mathscr{E}+\lambda\mathscr{N}+1)}\mathfrak{N}^{-\mathfrak{N}}\zeta^{\mathfrak{N}}} e^{\beta\mathscr{E}+\lambda\mathscr{N}-\beta E_n(N)-\lambda N},$$

или после всех сокращений — стандартную форму

$$w_{Nn}(\theta, x, \mu) = \frac{e^{-\beta E_n(N)-\lambda N}}{\zeta} = \frac{\exp\left\{-\frac{E_n(N)-\mu N}{\theta}\right\}}{\sum\limits_{Nn}\exp\left\{-\frac{E_n(N)-\mu N}{\theta}\right\}}. \quad \triangleright$$

**Задача 16.** Рассматривая ансамбль систем, разделенных воображаемыми стенками (см. рис. 26, *в*), определить среднее число систем, находящихся в микроскопическом состоянии $(N, n)$, а также оценить величину относительных флуктуаций чисел систем около этого среднего значения.

*Решение.* Проблема совершенно аналогична рассмотренной нами в задачах 12 и 13. Если микроканоническое распределение для всего изолированного ансамбля

$$w_{\{Nn\}} = \frac{1}{\Gamma}\Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{E} - \sum_{Nn}\mathfrak{N}_{Nn}E_n(N)\right)$$

просуммировать по всем состояниям с одним и тем же фиксированным набором чисел $\{\mathfrak{N}_{Nn}\}$ (т. е. учесть перестановки местами одинаковых макросистем) и для автоматического обеспечения выполнимости условий

$$\mathfrak{N} = \sum_{Nn}\mathfrak{N}_{Nn}, \quad \mathfrak{N}\mathscr{N} = \sum_{Nn} N\mathfrak{N}_{Nn}$$

ввести в распределение соответствующие $\Delta$-функции, то распределение по различным наборам $\{\mathfrak{N}_{Nn}\}$ будет иметь вид

$$w_{\{\mathfrak{N}_{Nn}\}} = \frac{\mathfrak{N}!}{\Gamma\prod\limits_{Nn}(\mathfrak{N}_{Nn})!}\Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{E} - \sum_{Nn}E_n(N)\mathfrak{N}_{Nn}\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N}\mathscr{N} - \sum_{Nn}N\mathfrak{N}_{Nn}\right)\cdot\Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_{Nn}\mathfrak{N}_{Nn}\right).$$

Повторяя почти полностью выкладку задачи 14, получим с помощью этого распределения для искомого среднего

$$\overline{\mathfrak{N}_{Nn}} = \frac{1}{\Gamma}\frac{1}{(2\pi i)^3}\int_0^{2\pi i} d\eta \int_0^{2\pi i} d\lambda \int_0^{2\pi i} d\xi \times$$

$$\times \exp\left\{\mathfrak{N}\left(\eta\mathscr{E} + \lambda\mathscr{N} + \xi + \frac{1}{\mathfrak{N}}\sum_{Nn} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N-\xi}\right)\right\} e^{-\eta E_n(N)-\lambda N-\xi},$$

а после использования метода перевала для оценки этого интеграла

$$\overline{\mathfrak{N}_{Nn}} = \mathfrak{N} w_{Nn},$$

где $w_{Nn}$ — стандартная форма большого канонического распределения Гиббса. Аналогично задаче 13 получим

$$\overline{(\mathfrak{N}_{Nn})^2} = \left(\overline{\mathfrak{N}_{Nn}}\right)^2 + \overline{\mathfrak{N}}_{Nn},$$

откуда для дисперсии

$$\overline{(\Delta\mathfrak{N}_{Nn})^2} = \overline{(\mathfrak{N}_{Nn})^2} - \left(\overline{\mathfrak{N}}_{Nn}\right)^2 = \overline{\mathfrak{N}}_{Nn} \sim \mathfrak{N}$$

и для относительной флуктуации

$$\delta_{\mathfrak{N}_{Nn}} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta\mathfrak{N}_{Nn})^2}}}{\overline{\mathfrak{N}_{Nn}}} = \left(\overline{\mathfrak{N}}_{Nn}\right)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{N}}}\exp\left\{\frac{E_n(N)-\mu N}{2\theta}\right\}\sqrt{\zeta} \sim \mathfrak{N}^{-1/2} \to 0. \quad \triangleright$$

## § 4. Энтропия и канонические распределения. Экстремальные свойства распределений

**Задача 17.** Показать, что в случае микроканонического, канонического и большого канонического распределений $w_n$ по микроскопическим состояниям энтропия системы равна

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n = -\overline{\ln w_n}.$$

*Решение.* В случае микроканонического распределения

$$w_n = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma}, \quad \Gamma = \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n), \quad S = \ln\Gamma.$$

Чтобы преобразовать выражение для энтропии к требуемому виду, умножим его правую часть на нормировочную сумму $\sum_n w_n = 1$ и учтем, что $\ln\Gamma = -\ln(1/\Gamma)$. Тогда, учитывая, что слагаемые типа $x\ln x\big|_{x=0} = 0$ вклада в сумму по $n$ не дают, получаем

$$S = -\sum_n w_n \ln\frac{1}{\Gamma} = -\sum_n \frac{\Delta(\mathscr{E}-E_n)}{\Gamma}\ln\frac{\Delta(\mathscr{E}-E_n)}{\Gamma} = -\sum_n w_n \ln w_n.$$

В каноническом варианте исходные формулы имеют вид

$$w_n = \frac{1}{Z}\exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}; \quad Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}; \quad \mathscr{F} = -\theta\ln Z; \quad S = -\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial\theta}.$$

Для энтропии поэтому имеем

$$S = \frac{\partial}{\partial\theta}\theta\ln Z = \ln Z + \sum_n \frac{1}{Z}\frac{E_n}{\theta}\exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}.$$

Умножая первое слагаемое правой части на нормировочную сумму $\sum_n w_n = 1$, учитывая, что $\ln Z = -\ln(1/Z)$ и $E_n/\theta = -\ln\exp\{-E_n/\theta\}$, получаем

$$S = -\sum_n w_n\left(\ln\frac{1}{Z} + \ln\exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}\right) = -\sum_n w_n \ln w_n = -\overline{\ln w_n}.$$

В случае большого канонического распределения выкладка, приводящая к тому же по форме результату, аналогична предыдущей. ▷

**Задача 18.** Показать, что если определить энтропию системы как $S = -\sum_n w_n \ln w_n$ (см. задачу 17), где $w_n$ — любое нормированное на единицу, $\sum_n w_n = 1$, распределение по микроскопическим состояниям системы с фиксированным числом частиц и задать внутреннюю энергию системы $\mathscr{E} = \sum_n E_n w_n$, то максимальному значению энтропии (которому согласно II–2 началу термодинамики соответствует термодинамически равновесное состояние системы с фиксированным значением $\mathscr{E}$) соответствует функция $w_n$, являющаяся каноническим распределением Гиббса.

*Решение.* Предлагается решить вариационную задачу на максимум функционала $-\sum_n w_n \ln w_n$ в классе функций $w_n$, нормированных на единицу, с дополнительным условием, заключающимся в фиксации энергии системы

$$\begin{cases} S = -\sum_n w_n \ln w_n = \max, \\ 1 = \sum_n w_n, \\ \mathscr{E} = \sum_n E_n w_n. \end{cases}$$

Эквивалентная задача на безусловный экстремум (см. § 1, задача 6) имеет вид

$$\Phi(w_n, \beta, \gamma) = -\sum_n w_n \ln w_n - \beta\left(\sum_n E_n w_n - \mathscr{E}\right) - \gamma\left(\sum_n w_n - 1\right) = \max,$$

где $\beta$ и $\gamma$ — множители Эйлера, и экстремум определяется по отношению к $w_n$, $\beta$ и $\gamma$. Для удобства будем полагать, что $n$ пробегает дискретный ряд значений и что сумма $\sum_n$ — это действительно сумма, а не интеграл. Приравнивая нулю производную $\partial\Phi/\partial w_n = 0$, сразу получаем основной результат

$$-\ln w_n - 1 - \beta E_n - \gamma = 0 \longmapsto w_n = e^{-\gamma-1}e^{-\beta E_n}.$$

Условие $\partial\Phi/\partial\gamma = 0$ воспроизводит для $w_n$ условие нормировки, позволяющее исключить величину $\gamma$:

$$w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}.$$

Наконец, условие $\partial\Phi/\partial\beta = 0$ определяет зависимость $\beta = \beta(\mathscr{E})$:

$$\mathscr{E} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}.$$

Последиее уравнения в общем случае разрешить отиосительио величины $\beta$ невозможно. Одиако оно позволяет установить ее физический смысл. Так как $\partial S/\partial \mathscr{E} = 1/\theta$, а зависимость $S$ от $\mathscr{E}$ входит целиком через известную зависимость $S$ от $\beta$, то

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \Big/ \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln Z + \sum_n \frac{1}{Z}\beta E_n e^{-\beta E_n}\right) \Big/ \frac{\partial}{\partial \beta}\sum_n \frac{1}{Z} E_n e^{-\beta E_n},$$

где для краткости обозначено

$$Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}.$$

Выполняя несложное дифференцирование по $\beta$, получаем после сокращения общих множителей, что

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \Big/ \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} = \beta,$$

т. е. определеиное нами как максимизирующее энтропию замкнутой системы распределение $w_n$ является каноиическим распределеиием Гиббса, а $Z$ — статистической суммой.

То, что найденное экстремальное решение соответствует максимуму энтропии, проверяется сразу. Беря вторую производную (в случае непрерывного спектра $n$ это была бы вторая вариация) от функционала $\Phi$ по $w_n$ в точке экстремума, в которой выполняются уравнения для $\beta$ и $\gamma$ (т. е. фиксация энергии и нормировка), имеем вследствие положительности получеиной функции $w_n > 0$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial w_n^2} = \frac{\partial}{\partial w_n}(-\ln w_n - 1 - \beta E_n - \gamma) = -\frac{1}{w_n} < 0.$$

Интересно отметить также и результат, полученный по отношению к величине $\beta = 1/\theta$. Мы ввели температуру $\theta$ в томе 1, гл. 1, § 2, п. 2 как характеристику равновесиой системы, выражающую общее свойство транзитивности этого состояния; в томе 1, гл. 1, § 4 мы имели возможность определить обратную температуру $\beta = 1/\theta$ как универсальный интегрирующий множитель дифференциальной формулы I начала термодинамики; теперь эта величина выступила в третьей ипостаси — как множитель Эйлера, обеспечивающий фиксацию энергии в вариационной задаче на максимум энтропии. Надо только отдавать себе отчет, что структура исходного функционала для $S$ была в этой постановке задачи задана, так сказать, сверху. Результат предыдущей задачи 17 $S = -\overline{\ln w_n}$ строился на уже известных выражениях для $w_n$ и использовался иами как трамплин к условию задачи 18. Забегая очень сильно вперед, можно было бы заметить, что в кинетической теории (см. том 3, гл. 5) возникает подобная конструкция как $H$-функция Больцмаиа (только с противоположным знаком), которая, как показал Больцман, имеет общее свойство релаксировать к некоторому предельному минимальному значению. Если это предельное значеиие сопоставить со взятой со зиаком минус эитропией равновесиой системы, то условие нашей задачи получает мощную поддержку. ▷

**Задача 19.** Определить относительную флуктуацию величины $S_n = -\ln w_n$ для системы, находящейся в термостате.

*Решение.* Так как $S_n = \beta E_n + \ln Z$, то дисперсия этой величины, линейной по $E_n$, выражается непосредственно через $\overline{(\Delta E_n)^2}$:

$$\overline{(\Delta S_n)^2} = \beta^2 \overline{(\Delta E_n)^2} = N c_{vN}.$$

Учитывая, что $\bar{S}_n = S = Ns$ — энтропия системы, имеем

$$\delta_S = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta S_n)^2}}}{S} = \sqrt{\frac{c_{vN}}{s}}\, N^{-1/2}.$$

Задачу можно решить как термодинамическую. Так как энтропия

$$S = \frac{\mathscr{E}}{\theta} + \ln Z = \frac{\mathscr{E}}{\theta} + \int_0^{\theta} \frac{\mathscr{E}(\theta')}{(\theta')^2}\, d\theta',$$

то, обращая зависимость $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta)$ с целью исключить температуру, т. е. полагая $\theta = \theta(\mathscr{E})$, получим для вариации энтропии по энергии

$$\delta S = \delta\left(\frac{\mathscr{E}}{\theta(\mathscr{E})} + \int_{E_0}^{\mathscr{E}} \frac{\mathscr{E}'}{\theta^2(\mathscr{E}')} \frac{\partial\theta(\mathscr{E}')}{\partial\mathscr{E}'}\, d\mathscr{E}'\right) = \frac{1}{\theta(\mathscr{E})}\delta\mathscr{E},$$

откуда, полагая $\delta\mathscr{E} = \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$, приходим к полученной выше формуле для флуктуации энтропии $\delta_S$. ▷

**Задача 20.** Показать, что если определить энтропию как $S = -\sum_{Nn} w_{Nn} \ln w_{Nn}$, где $w_{Nn}$ — нормированное $\left(\sum_{Nn} w_{Nn} = 1\right)$ распределение по микроскопическим состояниям $(N, n)$, задать внутреннюю энергию системы $\mathscr{E} = \sum_{Nn} E_n(N) w_{Nn}$ и термодинамическое число частиц $\mathscr{N} = \sum_{Nn} N w_{Nn}$, то максимальному значению энтропии будет соответствовать большое каноническое распределение Гиббса.

*Решение.* В соответствии с процедурой метода Лагранжа (см. задачу 6) надо определить безусловный экстремум функционала по величинам $w_{Nn}$, $\beta$, $\gamma$ и $\nu$:

$$\Phi(w_{Nn}, \beta, \gamma, \nu) = \sum_{Nn} w_{Nn} \ln w_{Nn} - \beta\left(\sum_{Nn} E_{Nn} w_{Nn} - \mathscr{E}\right) - \gamma\left(\sum_{Nn} w_{Nn} - 1\right) + \beta\nu\left(\sum_{Nn} N w_{Nn} - \mathscr{N}\right) = \max.$$

Это дает

$$w_{Nn} = \frac{e^{-\beta(E_n - \nu N)}}{\sum_{Nn} e^{-\beta(E_n - \nu N)}},$$

где параметры $\beta$ и $\nu$ определяются из уравнений

$$\mathscr{E} = \frac{1}{\zeta}\sum_{Nn} E_n(N) e^{-\beta(E_n - \nu N)}, \quad \mathscr{N} = \frac{1}{\zeta}\sum_{Nn} N e^{-\beta(E_n - \nu N)},$$

где введено обозначение

$$\zeta = \sum_{Nn} e^{-\beta(E_n - \nu N)}.$$

Смысл этих параметров легко установить. Так как $S$ — термодинамическая энтропия системы, то согласно дифференциальному выражению I и II начал термодинамики

$$dS = \frac{1}{\theta}\, d\mathscr{E} + \frac{p}{\theta}\, dV - \frac{\mu}{\theta}\, dN$$

имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_{\mathscr{N}} = \frac{1}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\mathscr{E}} = -\frac{\mu}{\theta}.$$

Произведя дифференцирование сложной функции от функции, получим заранее предвкушаемый результат:

$$\beta = \frac{1}{\theta}, \quad \nu = \mu.$$

т. е. определенное нами как максимизирующим энтропию системы с заданными параметрами $\mathscr{E}$ и $\mathscr{N}$ распределение $w_{Nn}$ оказывается большим каноническим распределением Гиббса, а $\zeta$ — большой статистической суммой.

Отметим в дополнение к замечанию в задаче 18, что параметр $\mu$ в свете решенной выше задачи приобретает дополнительный смысл: первоначально (см. том 1, гл. I, § 4) мы ввели химический потенциал как среднюю величину изменения энергии системы, связанного с добавлением в систему одной частицы при условии $\delta Q = \delta W = 0$; далее мы выяснили, что химический потенциал является параметром, регулирующим и определяющим равновесие в системе ($\mu_1 = \mu_2 = \ldots$); теперь же он выступает как множитель Эйлера, обеспечивающий фиксацию числа частиц в вариационной задаче на максимум энтропии $(S)_{\mathscr{E}\mathscr{N}} = \max$. ▷

**Задача 21.** Определяя энтропию как среднее $-\overline{\ln w_{Vn}}$, где $w_{Vn}$ — распределение по микроскопическим состояниям системы с нефиксированным значением объема, найти это распределение из условия максимума энтропии, когда внутренняя энергия $\mathscr{E} = \sum_{Vn} E_n(V) w_{Vn}$ и термодинамическое значение ее объема $\mathscr{V} = \sum_{Vn} V w_{Vn}$ заданы.

*Решение.* Используя аналогию с решением предыдущей задачи, читатель самостоятельно может получить результат, который полностью совпадает с полученным в задаче 11. ▷

**Задача 22.** Пусть число систем в каноническом ансамбле равно $\mathfrak{N}$, а его энергия равна $\mathfrak{E}$ (см. задачу 13). Если обозначить $\mathfrak{N}_n$ число систем ансамбля, находящихся в микроскопическом состоянии $n$, то набор их $\{\mathfrak{N}_n\}$ должен удовлетворять условиям

$$\mathfrak{E} = \sum_n E_n \mathfrak{N}_n; \quad \mathfrak{N} = \sum_n \mathfrak{N}_n.$$

Предполагая, что распределение по микроскопическим состояниям

$$\{n\} = \{n_1, n_2, \ldots, n_{\mathfrak{N}}\}$$

ансамбля систем является микроканоническим

$$w_{\{n\}} = \frac{1}{\Gamma} \Delta\left(\mathfrak{E} - E_{\{n\}}\right),$$

и просуммировав по пространственным расположениям систем внутри адиабатической коробки (см. рис. 26, *в*) как классических объектов, для каждого фиксированного набора $\{\mathfrak{N}_n\}$ получим функцию распределения по различным наборам этих чисел, в которую для удобства сразу включим дополнительные условия, которым эти наборы должны удовлетворять:

$$w_{\{\mathfrak{N}_n\}} = \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_n \mathfrak{N}_n!} \frac{1}{\Gamma} \Delta\left(\mathfrak{E} - \sum_n E_n \mathfrak{N}_n\right) \cdot \Delta\left(\mathfrak{N} - \sum_n \mathfrak{N}_n\right).$$

Определить в дарвин-фаулеровском пределе $\mathfrak{N} \to \infty$ наивероятнейшие из возможных значений числа $\mathfrak{N}_n$.

*Решение.* Задача сводится к вариационной: требуется определить величины $\mathfrak{N}_n$, максимизирующие выражение $1/\prod_n \mathfrak{N}_n!$ (множители $\mathfrak{N}!$ и $1/\Gamma(\mathfrak{E}, x, \mathfrak{N})$ как фиксированные не варьи-

руются) при дополнительных условиях, обеспечивающих заданное значение энергии всего ансамбля и число систем в нем. Так как при $\mathfrak{N} \to \infty$ числа $\mathfrak{N}_n$ тоже неограниченно возрастают (см. задачу 13), то для оценки факториалов $\mathfrak{N}_n!$ можно использовать формулу Стирлинга (см. задачу 3), в связи с чем удобнее рассматривать не саму функцию $w_{\{\mathfrak{N}_n\}}$, а ее логарифм. Учитывая только основную асимптотику $\ln \mathfrak{N}_n! \overset{as}{=} \mathfrak{N}_n \ln \mathfrak{N}_n$ и опуская константы, имеем, вводя множители Эйлера $\eta$ и $(\xi - 1)$,

$$\Phi(\mathfrak{N}_n; \eta, \xi) = -\sum_n \mathfrak{N}_n \ln \mathfrak{N}_n - (\xi - 1)\left(\sum_n \mathfrak{N}_n - \mathfrak{N}\right) - \eta\left(\sum_n E_n \mathfrak{N}_n - \mathfrak{N}\mathscr{E}\right) = \max.$$

Варьируя по независимым величинам $\mathfrak{N}_n$, $\xi$ и $\eta$, получаем

$$-\ln \mathfrak{N}_n - 1 - \xi + 1 - \eta E_n = 0 \longmapsto \mathfrak{N}_n = e^{-\xi - \eta E_n},$$

$$\mathfrak{N} = \sum_n e^{-\eta E_n - \xi}, \quad \mathscr{E} = \sum_n E_n e^{-\xi - \eta E_n} = \frac{\sum_N E_n e^{-\eta E_n}}{\sum_n e^{-\eta E_n}},$$

т. е. мы видим, что в качестве величин $\eta$ и $\xi$ выступают (см. задачу 11) координаты точек перевала $\eta = \eta_0 = \beta = 1/\theta$ и $\xi = \xi_0$, и поэтому

$$\left(\frac{\mathfrak{N}_n}{\mathfrak{N}}\right)_{\text{нв}} = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = w_n(\theta, x, N).$$

Нетрудно видеть, что вторая вариация функционала $\Phi$ по $\mathfrak{N}_n$ отрицательна, т. е. в точке экстремума — максимум функции распределения. Совпадение асимптотических выражений для полученного в задаче 13 среднего относительного числа систем, находящихся в состоянии $n$ $\overline{\mathfrak{N}_n/\mathfrak{N}}$, и полученного выше наивероятнейшего их числа $(\mathfrak{N}_n/\mathfrak{N})_{\text{нв}}$ с формулой для канонического распределения Гиббса в свете результата, полученного в задаче 14, не представляется удивительным: ширина распределения по величине $\mathfrak{N}_n/\mathfrak{N}$ имеет порядок $\mathfrak{N}^{-1/2} \to 0$. ▷

**Задача 23.** Определить, какое при $\mathfrak{N} \to \infty$ распределение относительных чисел систем $\mathfrak{N}_{Nn}/\mathfrak{N}$, находящихся в микроскопическом состоянии $(N, n)$, по состояниям $(N, n)$ соответствует наибольшему из значений $w_{\{\mathfrak{N}_{Nn}\}}$ (см. задачу 16) (т. е. тому из наборов чисел $\{\mathfrak{N}_n\}$, который является наивероятнейшим).

*Решение.* Задача аналогична предыдущей, только теперь в ней рассматривается изолированный ансамбль открытых систем (см. рис. 26, *в*). Определяя экстремум функционала

$$\Phi(\mathfrak{N}_{Nn};\ \eta, \lambda, \xi) = -\sum_{Nn} \mathfrak{N}_{Nn} \ln \mathfrak{N}_{Nn} - (\xi - 1)\left(\sum_{Nn} \mathfrak{N}_{Nn} - \mathfrak{N}\right) -$$

$$- \eta\left(\sum_{Nn} E_n(N) \mathfrak{N}_{Nn} - \mathfrak{N}\mathscr{E}\right) - \lambda\left(\sum_{Nn} N \mathfrak{N}_{Nn} - \mathfrak{N}\mathscr{N}\right) = \max,$$

аналогично задаче 20 получим, что искомая величина равна

$$\left(\frac{\mathfrak{N}_{Nn}}{\mathfrak{N}}\right)_{\text{нв}} = w_{Nn}(\theta, x, \mu),$$

где $w_{Nn}$ — большое каноническое распределение Гиббса. Совпадение этого результата со средним, относительным числом, находящимся в состоянии $(N, n)$ систем $\overline{\mathfrak{N}_{Nn}/\mathfrak{N}}$, обусловлено исчезающе малой шириной распределения по $\mathfrak{N}_{Nn}/\mathfrak{N}$ (см. задачу 16), имеющей порядок $\mathfrak{N}^{-1/2}$. ▷

## § 5. Теорема о максимальном слагаемом статистической суммы

**Задача 24.** Доказать, что в статистическом предельном случае главная асимптотика по $N$ статистической суммы $Z$, записанной как сумма по разяичным уровням энергии $E_n$:

$$Z = \sum_{E_n} \omega(E_n) e^{-E_n/\theta} \overset{\text{as}}{=} (z)^N,$$

совпадает с главной асимптотикой ее максимального слагаемого.

*Решение.* а) Докажем теорему сначала в самом простом случае, когда число слагаемых в $Z$ с ростом $N$ растет не быстрее, чем $N^a$, где величина $a$ не подвержена предельной процедуре (эта ситуация имеет место, например, для статистических сумм дискретных систем). Тогда, вынося максимальное слагаемое за скобки, получим

$$Z = \sum_{E_n} \omega(E_n) e^{-E_n/\theta} = \left[\omega(E_n) e^{-E_n/\theta}\right]_{\max} (1 + \ldots).$$

Так как число слагаемых во втором сомножителе (в круглых скобках), каждое из которых не превышает единицы, не больше $N^a$, то его асимптотика явно слабее необходимой $Z^N$ и его можно вообще опустить вместе с другими негарантированными членами, и тогда

$$Z \overset{\text{as}}{=} (z)^N \overset{\text{as}}{=} \left(\omega(E_n) e^{-E_n/\theta}\right)_{\max}.$$

б) Рассмотрим теперь случай, когда число слагаемых в статистической сумме не может быть ограничено условием, принятым в п. а). В § 4 основного текста мы показали, что величина

$$\omega(E_n) e^{-E_n/\theta} = Z w_{E_n}$$

пропорциональна функции распределения по энергии и является остро сосредоточенной функцией $E_n$ (см. рис. 9) с шириной максимума при $N \to \infty$ порядка

$$\delta\mathscr{E} = \sqrt{2\pi}\sqrt{(\Delta E)^2} = \sqrt{2\pi}\theta\sqrt{c_{VN}}\sqrt{N}.$$

Площадь, ограниченная графиком ненормированного распределения $Z w_{E_n}$, как раз и равна статистической сумме, т. е.

$$Z \cong \left(\omega(E_n) e^{-E_n/\theta}\right)_{\max} \frac{\delta\mathscr{E}}{\Delta E_n},$$

но число слагаемых в сумме $Z$, существенно отличающихся от нуля:

$$\frac{\delta\mathscr{E}}{\Delta E_n} \sim \frac{\theta\sqrt{c_{VN}} N^{1/2}}{N^{-1/3}} \sim N^{5/6} \ll z^N,$$

не составляет конкуренции главной асимптотике $Z^N$, поэтому

$$Z \overset{\text{as}}{=} \left(\omega(E_n) e^{-E_n/\theta}\right)_{\max}.$$

в) Наконец, рассмотрим случай, когда мы уже перешли к непрерывному спектру по $E$, т. е.

$$Z(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \mathfrak{z}(E)\, dE = \int_{E_0}^{\infty} Z w(E)\, dE.$$

Согласно теореме обращения (см. § 4, п. г)) для статистической суммы можно написать ($\epsilon = E/N$)

$$Z(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta E)^2}} \Gamma(E) e^{-\beta E}\, dE = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \frac{N}{\sqrt{2\pi\theta^2 N c_{VN}}} e^{N(s(\epsilon)-\beta\epsilon)}\, d\epsilon.$$

Используя для оценки этого интеграла метод перевала (см. задачу 3), имеем для определения точки перевала $\epsilon_0$ уравнение

$$w' = \frac{\partial s(\epsilon_0)}{\partial \epsilon_0} - \beta = 0,$$

откуда следует, что определяющая точку перевала величина $\epsilon_0$ совпадает с удельной внутренней энергией системы $\epsilon_0 = \varepsilon = \mathscr{E}/N$; вторая производная в этой точке равна

$$w'' = \frac{\partial \beta}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\theta^2}\frac{1}{c_{VN}} < 0,$$

и поэтому согласно основной формуле метода перевала

$$Z(\theta) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\theta^2 N c_{VN}}}\sqrt{\frac{2\pi\theta^2 c_{VN}}{N}}\, e^{N(s(\epsilon)-\beta\epsilon)} = e^{-N\beta f} = e^{-\mathscr{F}/\theta},$$

где $\mathscr{F} = \mathscr{E} - \theta S$ — свободная энергия системы. Полученный результат — это не только трюк: мы выяснили, что подынтегральная функция $\Gamma(E)e^{-\beta E}$ имеет острый максимум при $N \to \infty$, причем в главной асимптотике

$$\left(\mathfrak{z}(E)e^{-\beta E}\right)_{\max} \overset{\text{as}}{=} \left(\Gamma(E)e^{-\beta E}\right)_{\max} \overset{\text{as}}{=} \exp\left\{-\frac{F}{\theta}\right\} = Z,$$

что и требовалось нам доказать.

Отметим дополнительно, что наивероятнейшее значений энергии $E_{\text{нв}} = E_{\text{нв}}(\beta)$, для которого

$$\left(\Gamma(E)e^{-\beta E}\right)_{\max} = \Gamma(E_{\text{нв}})e^{-\beta E_{\text{нв}}} \overset{\text{as}}{=} Z$$

и которое определяется из уравнения

$$\frac{\partial}{\partial E}\Gamma(E)e^{-\beta E} = 0,$$

эквивалентного в силу соотношения $\ln \Gamma(E) = S(E)$ уравнению

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} - \beta = 0,$$

совпадает в асимптотическом смысле с внутренней энергией системы:

$$\overline{E} = \mathscr{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \overset{\text{as}}{=} \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\Gamma\left(E_{\text{нв}}(\beta)\right)e^{-\beta E_{\text{нв}}(\beta)}\right) = E_{\text{нв}}(\beta),$$

что совершенно естественно в связи с выявленным нами в § 4, п. г) остро сосредоточенного характера распределением по энергии $\omega(E)$, а логарифм $\Gamma(E_{\text{нв}}(\beta))$ — с термодинамической энтропией

$$\ln \Gamma(E_{\text{нв}}) = \ln\left(e^{\beta E_{\text{нв}}} Z\right) = \beta(\mathscr{E} - \mathscr{F}) = S(\beta). \quad \triangleright$$

Доказанная теорема на первый взгляд представляется весьма эффектной: достаточно найти одно лишь максимальное слагаемое статистической суммы, записанной в виде однократной суммы по уровням энергии, как асимптотическое выражение ее при $N \to \infty$, только нам и необходимое, уже готово. Однако проблема написания общего члена из суммы $Z$ по $E_n$, т. е. явного выражения $\omega(E_n)e^{-\beta E_n}$ (продифференцировать которое и затем приравнять нулю особого труда не составляет), не менее сложна, чем проблема отыскания самой $Z$: в § 4, п. г) основного текста мы показали, что расчет величины $\omega(E_n)e^{\beta E_n}$ или $\mathfrak{z}(E)e^{\beta E}$ согласно теореме обращения эквивалентен расчету всей статистической суммы $Z$.

Доказанная выше теорема интересна скорее в идейном отношении, так как в ряде случаев помогает понять некоторые особенности статистического аппарата. Так, например, с точки зрения статистической суммы не вполне ясно, каким

образом могут возникнуть (и вообще возникают ли) нарушения гладкости функции $Z = Z(\theta)$ (разрывы или особенности производных $Z$ по $\theta$ необходимы для объяснения, например, фазовых переходов первого и второго родов, критических явлений и т. п.), так как каждое слагаемое в ней — гладкая функция температуры $e^{-E_n/\theta}$. Единственное, что остается предположить, состоит в том, что такие нарушения могут возникнуть только после совершения предельной статистической процедуры (совершенно так же, как, например, разрывная периодическая функция определяется только всей совокупностью членов разложения в ряд Фурье, каждый из которых непрерывен). Если же подходить к определению $Z$ с точки зрения доказанной выше теоремы, то проблема возникновения возможных нарушений гладкости функции не возникает вообще: эти нарушения могут существовать уже в допредельном по $N$ выражении

$$\left(\omega(E)e^{-E/\theta}\right)_{\max} = \omega(E_{\text{нв}}(\theta))e^{-E_{\text{нв}}(\theta)/\theta}$$

и обнаруживаться при исследовании трансцедентного уравнения

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(\omega(E)e^{-E/\theta}\right) = 0,$$

которое совершенно не обязательно должно приводить к решению $E_{\text{нв}} = E_{\text{нв}}(\theta)$, обладающему непрерывностью всех производных по параметру $\theta$. Более того, в принципе не исключено наличие нескольких решений $E_i = E_i(\theta)$, $i = 1, 2, \ldots$, соответствующих максимумам и минимумам исследуемой функции (т. е. минимум и максимум свободной энергии $\mathscr{F}_i = -\ln Z_i$). Первые могут быть сопоставлены со стабильными и метастабильными состояниями системы (минимумы $\mathscr{F}$), а вторые — неустойчивым состояниям, которые должны быть отброшены как нефизические решения.

**Задача 25.** Показать, что в сумме

$$\zeta(\theta, x, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{\mu}{\theta}N\right\} Z(\theta, x, N)$$

основной вклад, выделяющий величину $\zeta$ в предельном статистическом случае, заключен в одиом лишь максимальиом ее слагаемом.

*Решение.* Теорема аналогична рассмотренной нами в задаче 24 и очевидна уже в силу установлеиной нами в § 5 основного текста острой сосредоточенности распределения по числу частиц $w_N$ около своего максимума $N = N_{\text{нв}}$, в статистическом пределе совпадающего со средним значением $\overline{N} = \mathscr{N}$. Однако ее легко доказать и самостоятельно. Действительно, максимальиое слагаемое в $\zeta$ определяется из уравнения

$$\frac{\partial}{\partial N}\left(N\frac{\mu}{\theta} + \ln Z(\theta, x, N)\right) = \frac{1}{\theta}\left(\mu - \frac{\partial \mathscr{F}(\theta, x, N)}{\partial N}\right) = \frac{1}{\theta}\left(\mu - \mu(\theta, x, N)\right) = 0,$$

откуда следует, что определяемое этим соотношением число $N = N_{\text{нв}}$ есть то число частиц в системе, которому соответствует заданиая величина химического потенциала $\mu = \mu(\theta, x, N_{\text{нв}})$. Решая это уравнение относительно $N_{\text{нв}} = N_{\text{нв}}(\theta, x, \mu)$, получаем для свободной энергии $\mathscr{F}$, стоящей в максимальном слагаемом, $\mathscr{F}\left(\theta, x, N_{\text{нв}}(\theta, x, \mu)\right) = \mathscr{F}(\theta, x, \mu)$ и, наконец, для самого максимального слагаемого

$$\exp\left\{\frac{1}{\theta}\left(\mu N_{\text{нв}}(\theta, x, \mu) - \mathscr{F}(\theta, x, \mu)\right)\right\} = \exp\left\{-\frac{\Omega(\theta, x, \mu)}{\theta}\right\} = \zeta(\theta, x, \mu),$$

что и требовалось доказать. ▷

**Задача 26.** Показать, что в интеграле (см. задачу 11)

$$Z_G(\theta, p, N) = \frac{1}{V_0}\int dV e^{-\beta pV} Z(\theta, V, N)$$

асимптотика статистической суммы по $N$

$$Z_G(\theta, p, N) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta}G(\theta, p, N)\right\} = \left(\exp\left\{\frac{-\mu(\theta, p)}{\theta}\right\}\right)^N$$

определяется максимальным значением подынтегральной функции.

*Решение.* Задача аналогична предыдущей, и ее решение любым из способов предоставляется читателю. ▷

## § 6. Распределения по числу частиц, энергии и объему как следствия канонических распределений

**Задача 27.** По аналогии с интегральным представлением статистической суммы $Z$, использованным нами в § 4 основного текста, большую статистическую сумму тоже можно представить в виде аналогичного интеграла

$$\zeta(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda N}\xi(N)\, dN,$$

где $\lambda = -\beta\mu = -\mu/\theta$, а $\xi(N)$ играет роль непрерывного распределения плотности микроскопических состояний по числу частиц (формальный аналог величины $\mathfrak{z}(E)$). Определить асимптотический вид этой функции, а также плотности вероятности обнаружить в системе $N$ частиц.

*Решение.* Используя обратное преобразование Лапласа (см. задачу 5), имеем

$$\xi(N) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\zeta(\lambda)e^{\lambda N}\, d\lambda.$$

Полагая, как в § 5 основного текста, $\zeta(\lambda) = \exp\{Nv\beta p(\lambda)\}$, где $v = V/N$ — фиксированный параметр, получим

$$\xi(N) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} e^{N(v\beta p(\lambda)+\lambda)}\, d\lambda.$$

Так как $N \gg 1$, то интеграл можно взять с помощью метода перевала (см. задачу 3). Точка перевала $\lambda_0$ определяется из уравнения

$$w'(\lambda_0) = v\beta\frac{\partial p(\lambda_0)}{\partial\lambda_0} + 1 = 0, \quad \text{или} \quad v\beta\frac{\partial p(\lambda_0)}{\partial\lambda_0} = -1,$$

т. е. точка перевала определяет то значение химического потенциала $\mu = -\theta\lambda_0$, которое должна иметь равновесная система, когда число частиц в ней равно $N$ (т. е. условие $w'(\lambda_0) = 0$ определяет $\lambda_0 = \lambda_0(N)$ в соответствии с термодинамическим соотношением $N = -\partial\Omega(\mu)/\partial\mu$). Вторая производная функции $w$ в точке перевала, как всегда, определяет ширину максимума

$$w''(\lambda_0) = v\beta\frac{\partial^2 p(\lambda_0)}{\partial\lambda_0^2} = \frac{1}{N}\,\theta\,\frac{\partial^2 Vp(\mu)}{\partial\mu^2} = \frac{1}{N}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\mu}\left(-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right) = \frac{1}{N}\,\theta\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\theta V} = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N},$$

и мы получаем

$$\xi(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{\Delta N})^2}} e^{-\beta\Omega(\lambda_0)+N\lambda_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{\Delta N})^2}} e^{-\beta\mathscr{F}(N)},$$

где $\mathscr{F}(N) = \mathscr{F}(\theta, x, N)$ — свободная энергия системы из $N$ частиц.

Так как вероятность обнаружить систему со значением числа частиц, лежащим в интервале $(N, N+dN)$, равна

$$w_N(\lambda)\,dN = \frac{1}{\zeta(\lambda)} e^{-\lambda N}\xi(N)\,dN,$$

то, выражая параметр $\lambda$ через термодинамическое число частиц, $\lambda = -\mu/\theta = \lambda(\mathscr{N})$, получим для плотности вероятности распределения по числу частиц

$$w_N(\mathscr{N}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{\Delta N})^2}} e^{\beta\mathscr{F}(\mathscr{N})-\beta\mathscr{F}(N)+\lambda(\mathscr{N}-N)} \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{\Delta N})^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(N-\mathscr{N})^2}{(\overline{\Delta N})^2}\right\},$$

т. е. стандартное гауссово распределение с дисперсией числа частиц $\overline{(\Delta N)^2} = \theta(\partial\mathscr{N}/\partial\mu)_{\theta V}$. ▷

**Задача 28.** С помощью большого канонического распределения получить распределение по числу частиц и энергии в статистической системе, выделенной воображаемыми стенками.

*Решение.* Если просуммировать большое каноническое распределение по микроскопическим состояниям $n(N)$, зафиксировав при этом число частиц $N$ и энергию $E_n = E$, то мы получим для искомого распределения

$$w_{NE}(\theta, x, \mu) = e^{-\beta\Omega(\mu)}\mathfrak{z}(E, N)E^{-\beta(E-\mu N)}.$$

Величина же $\mathfrak{z}(E, N)$ — степень вырождения энергетического уровня $E_n$, согласно § 4, п. б) пропорциональна статистическому весу, т. е. $\mathfrak{z}(E, N) \overset{ns}{=} e^{S(E,N)}$, и мы получаем, опуская нормировочные коэффициенты, которые можно будет восстановить позже, и учитывая термодинамическое соотношение $\Omega = \mathscr{E} - \theta S(\mathscr{E}, N) - \mu\mathscr{N}$,

$$w_{NE} = \text{const}\, e^{S(E,N)-S(\mathscr{E},\mathscr{N})-\beta(E-\mathscr{E})+\beta\mu(N-\mathscr{N})},$$

где $\mathscr{E}$ и $\mathscr{N}$ — термодинамические значения энергии $\mathscr{E} = \overline{E}$ и числа частиц $\mathscr{N} = \overline{N}$. Полагая $E = \mathscr{E} + \Delta E$, $N = \mathscr{N} + \Delta N$ и разлагая величину $S(\mathscr{E} + \Delta E, \mathscr{N} + \Delta N)$ в ряд по $\Delta E$ и $\Delta N$, замечаем, что в силу соотношений

$$\frac{\partial S(\mathscr{E}, \mathscr{N})}{\partial\mathscr{E}} = \beta = \frac{1}{\theta}, \quad \frac{\partial S(\mathscr{E}, N)}{\partial\mathscr{N}} = -\beta\mu = -\frac{\mu}{\theta}$$

линейные члены по $\Delta E$ и $\Delta N$ в показателе экспоненты взаимно уничтожаются, и мы получаем двумерное гауссовское распределение

$$w_{NE} = \text{const}\cdot\exp\left\{\frac{1}{2}\frac{\partial^2 S(\mathscr{E}, N)}{\partial\mathscr{E}^2}\Delta E^2 + \frac{\partial^2 S(\mathscr{E}, N)}{\partial\mathscr{E}\partial\mathscr{N}}\Delta E\Delta N + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S(\mathscr{E}, N)}{\partial\mathscr{N}^2}\Delta N^2\right\}.$$

Пересчитаем коэффициенты стоящей в экспоненте квадратичной формы по $\Delta E$ и $\Delta N$ к переменным $\theta$, $V$, $\mathscr{N}$ так, чтобы при термодинамическом задании системы с помощью уравнений состояния их можно было бы полностью определить. Имеем

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\mathscr{E}^2}\right)_{\mathscr{N}V} = \left(\frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\frac{1}{\theta}\right)_{\mathscr{N}V} = -\frac{1}{\theta^2}\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\theta}\right)^{-1}_{\mathscr{N}V} = -\frac{1}{\theta^2 C_{VN}}.$$

При расчете коэффициента при $\Delta E\Delta N$ воспользуемся известным соотношением (см. том 1, задача 1)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1.$$

Тогда

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{N}\,\partial \mathscr{E}} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathscr{N}}\frac{1}{\theta}\right)_{\mathscr{E}} = -\frac{1}{\theta^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\mathscr{E}} = \frac{1}{\theta^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathscr{E}}\right)_{\mathscr{N}}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta,V} = \frac{1}{\theta^2 C_{VN}}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta,V}.$$

Полагая $\mu = \mu(\theta, V, \mathscr{N})$, имеем для коэффициента при $(\Delta N)^2$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{N}^2}\right)_{\mathscr{E}} = \left(-\frac{\partial}{\partial \mathscr{N}}\frac{\mu}{\theta}\right)_{\mathscr{E}} = -\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\mathscr{E}} + \mu\frac{1}{\theta^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\mathscr{E}}.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\mathscr{E}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{\mathscr{N}}\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\mathscr{E}},$$

что согласно следствию из II начала термодинамики (см. также § 5, п. 6))

$$-\theta\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{NV} + \mu = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta V}$$

и что величина $(\partial\theta/\partial\mathscr{N})_{\mathscr{E}}$ уже нами преобразована при расчете $\partial^2 S/\partial\mathscr{N}\,\partial\mathscr{E}$, получаем, собирая все вместе,

$$w_{NE} = \text{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\theta^2 C_{VN}}\Delta E^2 - 2\frac{1}{\theta^2 C_{VN}}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta V}\Delta E\Delta N + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\theta^2(\partial\mathscr{N}/\partial\mu)_{\theta V}} + \frac{1}{\theta^2 C_{VN}}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)^2_{\theta V}\right)\Delta N^2\right]\right\}.$$

Сопоставляя полученный результат со стандартным гауссовским двумерным распределением

$$w_{x,y} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\overline{x^2}\,\overline{y^2} - (\overline{xy})^2}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{\overline{y^2}x^2 - 2\overline{xy}xy + \overline{x^2}y^2}{\overline{x^2}\,\overline{y^2} - (\overline{xy})^2}\right\},$$

получим, разрешая простые алгебраические уравнения, выражения для дисперсии числа частиц $\overline{(\Delta N)^2}$, энергии $\overline{(\Delta E)^2}$ и корреляции $\overline{(\Delta E\Delta N)}$:

$$\overline{(\Delta N^2)}\Big|_{\theta V\mu} = \theta\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta},$$

$$\overline{(\Delta E)^2}\Big|_{\theta V\mu} = \theta^2 C_{VN} + \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)^2_{\theta}\overline{(\Delta N)^2},$$

$$\overline{\Delta E\Delta N}\Big|_{\theta V\mu} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta}\overline{(\Delta N)^2},$$

первые два из которых мы уже получали в § 5, п. 6) основного текста. ▷

**Задача 29.** Рассчитать дисперсию и относительную величину флуктуаций объема системы, помещенной под подвижный поршень (заданы термодинамические переменные $\theta$, $p$, $N$; см. рис. 25), исходя из распределения $w_{Nn}$, полученного нами для этого случая в задаче 11.

*Решение.* Действуя по аналогии с § 5, п. 6) (расчет $\overline{(\Delta N)^2}$), имеем

$$\overline{V} = \gamma' = \frac{\sum\limits_{Vn} V\exp\left\{-\frac{E_n(V)+pV}{\theta}\right\}}{\sum\limits_{Vn}\exp\left\{-\frac{E_n(V)+pV}{\theta}\right\}} = \frac{1}{Z_G}\left(-\theta\frac{\partial Z_G}{\partial p}\right) = -\theta\frac{\partial}{\partial p}\ln Z_G,$$

$$\overline{V^2} = \frac{1}{Z_G}\theta^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}Z_G,$$

откуда следует выражение для дисперсии величины объема

$$\overline{(\Delta V)^2} = \overline{V^2} - (\overline{V})^2 = -\theta \frac{\partial}{\partial p}\left(-\theta \frac{\partial}{\partial p} \ln Z_G\right)_{\theta N} = -\theta\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p}\right)_{\theta N} = N\frac{\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta},$$

где мы положили $\mathcal{V} = Nv$ и учли, что $p = p(\theta, v)$, а также для относительной ее флуктуации (равной ширине распределения по относительной величине $V/\overline{V}$)

$$\delta_V = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}}{\overline{V}} = \sqrt{\frac{\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta}}\,\frac{1}{v\sqrt{N}} \sim N^{-1/2} \to 0. \quad \triangleright$$

**Задача 30.** С помощью канонического распределения $w_{Vn}(\theta, p, N)$ получить явный вид для распределения по величине объема системы, помещенной под подвижный поршень.

*Решение.* Заимствуя формулу для $w_{Vn}$ из задачи 11, имеем, суммируя по $n$ при фиксировании $V$, и выражая эту уже каноническую сумму $Z(\theta, V, N)$ через свободную энергию,

$$w_V = \sum_n e^{\beta(G(\theta,p,N) - E_n(V) - pV)} = \exp\left\{\frac{G(\theta, p, N) - pV - \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\theta}\right\},$$

или, учитывая термодинамическое соотношение $G(\theta, p, N) = \mathcal{F}(\theta, \mathcal{V}, N) + p\mathcal{V}$, где $\mathcal{V} = \overline{V}$, и опуская написание общих аргументов $\theta$ и $N$,

$$w_V = \exp\left\{-\frac{\mathcal{F}(V) - \mathcal{F}(\mathcal{V}) + p(V - \mathcal{V})}{\theta}\right\}.$$

Полагая $V = \mathcal{V} + \Delta V$ и разлагая в ряд по $\Delta V$ свободную энергию $\mathcal{F}(\mathcal{V} + \Delta V)$, получим, учитывая, что $\partial \mathcal{F}(\mathcal{V})/\partial \mathcal{V} = -p$, для $w_V$ гауссово распределение

$$w_V = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta V)^2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(V - \mathcal{V})^2}{\overline{(\Delta V)^2}}\right\}$$

с дисперсией

$$\overline{(\Delta V)^2} = N\frac{\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta},$$

результат для которой уже был получен нами в предыдущей задаче. Получение формул для двумерного гауссовского распределения по $\Delta V$ и $\Delta E$ в случае, когда заданы параметры $(\theta, p, N)$, предоставляются читателю. Приведем только ответы для дисперсий объема и энергии, а также для корреляции $\overline{\Delta E \Delta V}$ в системе с заданными значениями параметров $\theta$, $p$, $N$:

$$\overline{(\Delta V)^2}\big|_{\theta p N} = \frac{\theta N}{(-\partial p/\partial v)_\theta},$$

$$\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta p N} = \theta^2 C_{VN} + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)^2_{\theta N} \overline{(\Delta V)^2},$$

$$\overline{(\Delta E \Delta V)}\big|_{\theta p N} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} \overline{(\Delta V)^2},$$

где величина $(\partial \mathcal{E}/\partial V)_{\theta, N}$ определяется через уравнение состояния $p = p(\theta, v)$ в соответствии со следствием из II начала термодинамики как

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p.$$

$\triangleright$

## § 7. Распределение Максвелла

**Задача 31.** Исходя из распределения Максвелла (см. § 6, п. д))

$$w(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\},$$

где $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, написать распределение по компоненте $v_x$, по модулю скорости $v = |\mathbf{v}|$ и по кинетической энергии частицы $\varepsilon = mv^2/2$. Определить средние значения этих величин, наивероятнейшие их значения, их дисперсии и относительные флуктуации.

*Решение.* Одномерное распределение содержится в трехмерном как один из составляющих его сомножителей:

$$w(\mathbf{v}) = w(v_x)w(v_y)w(v_z), \quad w(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\}.$$

Переходя в трехмерном распределении, записанном в декартовых координатах $v_x$, $v_y$, $v_z$, к сферическим координатам в пространстве скоростей $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, $\vartheta$, $\varphi$ и соответственно преобразуя элемент объема

$$d\mathbf{v} = dv_x\, dv_y\, dv_z \to v^2\, dv \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

получаем

$$w(v, \vartheta, \varphi)\, dv\, d\vartheta\, d\varphi = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{\frac{-mv^2}{2\theta}\right\} v^2\, dv \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Интегрируя по углам (полный телесный угол равен $4\pi$), имеем

$$w(v) = \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi\, w(v, \vartheta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\} 4\pi v^2.$$

Распределение по кинетической энергии получается при подстановке $v^2 = 2\varepsilon/m$; $dv = (2m\varepsilon)^{-1/2}\, d\varepsilon$:

$$w(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi\theta^3}} e^{-\varepsilon/\theta} \varepsilon^{1/2}.$$

Графики этих распределений приведены на рис. 29, *а–в*.

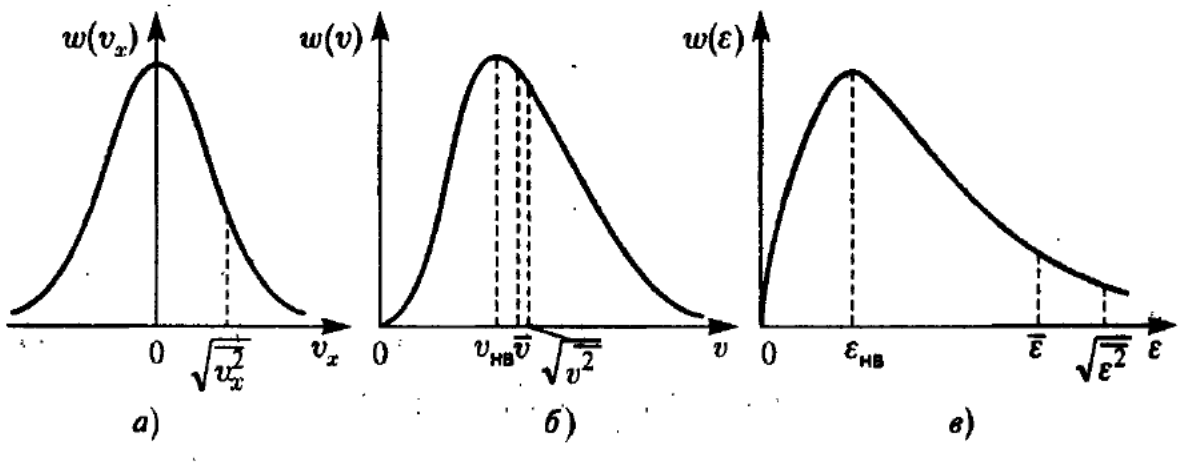



**Рис. 29.** Графики плотностей функций распределения по компоненте скорости $v_x$, по модулю скорости $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ и по кинетической энергии $\varepsilon = mv^2/2$ в классической равновесной системе

Приравнивая нулю производные от $w(v_x)$, $w(v)$ и $w(\varepsilon)$ соответственно по $v_x$, $v$ и $\varepsilon$, получаем наивероятнейшие их значения:

$$(v_x)_{\text{нв}} = 0, \quad v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2\theta}{m}}, \quad \varepsilon_{\text{нв}} = \frac{\theta}{2}.$$

Средние значения рассчитываются с помощью стандартных интегралов пуассоновского типа (см. задачу 1):

$$\overline{v_x} = 0, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}, \quad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}\theta.$$

Так же рассчитываются и средние от квадратов:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\theta}{m}, \quad \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\frac{\theta}{m}, \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4}\theta^2.$$

Интересно сравнить на графиках рис. 29, *б*) и *в*) характерные масштабные величины:

$$\frac{\bar{v}}{v_{\text{нв}}} \cong 1{,}13; \quad \frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{v_{\text{нв}}} \cong 1{,}22; \quad \frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_{\text{нв}}} = 3; \quad \frac{\sqrt{\overline{\varepsilon^2}}}{\varepsilon_{\text{нв}}} \cong 3{,}87.$$

Для дисперсий рассматриваемых величин, характеризующих квадраты ширины соответствующих распределений, и относительных флуктуаций на основе выписанных выше величин получаем

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \overline{v_x^2} - (\overline{v_x})^2 = \frac{\theta}{m}; \qquad \delta_{v_x} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta v_x)^2}}}{\overline{v_x}} = \infty;$$

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{v^2} - (\bar{v})^2 = \frac{\theta}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right); \qquad \delta_v = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta v)^2}}}{\bar{v}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8} - 1} \cong 0{,}424;$$

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2 = \frac{3}{2}\theta^2; \qquad \delta_\varepsilon = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta\varepsilon)^2}}}{\bar{\varepsilon}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cong 0{,}816.$$

Относительные флуктуации этих величин, относящихся к отдельной частице системы, как мы видим, не малы. Некоторые авторы связывают понятие температуры со средней кинетической энергией $\bar{\varepsilon}$. На уровне столетней давности, когда кроме распределения Максвелла ничего другого не было, это еще как-то звучало. Действительно, для классической системы $\bar{\varepsilon} = k\theta$ (для нерелятивистской системы, когда $E_p = p^2/2m$, мы определили, что $k = 3/2$), но в общем случае такой пропорциональности не существует, и попытка построить определение общей характеристики (такой, в частности, как температура $\theta$) на результате для частного случая вряд ли может в настоящее время считаться научной. Далее, если бы мы могли измерять энергию отдельных частиц, помещенных в термостат, то мы получили бы разброс в результатах порядка 80 % (такого разброса в показаниях термометра никто никогда не наблюдал). Но мы построили теорию не для одной частицы, а для системы $N$ тел. Заметим, что в классической системе одинаковых частиц средняя кинетическая их энергия равна

$$\bar{E} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \bar{\varepsilon}_i = N\bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{3}{2}\theta.$$

Ввиду независимости распределений по скоростям отдельных частиц при $i \neq j$ имеем $\overline{\varepsilon_i \varepsilon_j} = \bar{\varepsilon}_i \bar{\varepsilon}_j = (\bar{\varepsilon})^2$, поэтому

$$\overline{E^2} = \sum_i \sum_j \overline{\varepsilon_i \varepsilon_j} = \sum_i \overline{\varepsilon_i^2} + \sum_{i \neq j} \overline{\varepsilon_i \varepsilon_j} = N\overline{\varepsilon^2} + (N^2 - N)(\bar{\varepsilon})^2,$$

откуда для дисперсии энергии системы $N$ частиц и ее относительной флуктуации получаем

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = N\left(\overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2\right) = N\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = N \cdot \frac{3}{2}\theta^2,$$

$$\delta_E = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}{\bar{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{\frac{2}{3}},$$

в связи с чем мы можем говорить, что, измеряя температуру классической системы, мы тем самым измеряем среднюю кинетическую энергию всех $N$ частиц системы (в расчете на одну частицу системы или нет — это уже частное дело), причем теоретический предел погрешности этого измерения ввиду малости относительной флуктуации этой величины ($\delta_E \sim N^{-1/2}$) при $N \gg 1$ чрезвычайно мал. ▷

**Задача 32.** Определить связанное с тепловым движением молекул газа допплеровское уширение линии испускания, если известно, что неподвижная молекула газа испускает свет с частотой $\omega_0$, что температура газа $\theta$ и масса отдельной молекулы $m$.

*Решение.* Если направить ось x от спектрометра к излучающей системе, то максимальный сдвиг частоты, связанный с продольным эффектом Допплера (Ch. Doppler, 1842), равен ($\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$)

$$T = T_0\left(1 + \frac{v_x}{c}\right) \quad \text{или} \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{v_x}{c}.$$

Так как число молекул в газе со скоростями в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$ пропорционально величине $w(v_x)\,dv_x$, то, делая замену $v_x = c\Delta\omega/\omega$, получим для спектрального распределения интенсивности излучаемого света молекулами нерелятивистского ($v_x/c = \Delta\omega/\omega \ll 1$) газа

$$I(\omega)\,d(\Delta\omega) = Cn \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{mc^2}{\theta}\left(\frac{\Delta\omega}{\omega}\right)^2\right\}\frac{1}{\omega}\,d(\Delta\omega),$$

где величина $C$ содержит лишь амплитудные характеристики излучения отдельными молекулами. Определяя величину

$$I_0 = I(\omega)\big|_{\Delta\omega=0} = Cn\frac{1}{\omega_0},$$

получаем для искомого спектрального распределения (т. е. для формы линии) гауссово распределение

$$I(\omega) = I_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{mc^2}{\theta}\left(\frac{\Delta\omega}{\omega}\right)^2\right\}$$

с квадратом относительно ширины

$$\overline{\left(\frac{\Delta\omega}{\omega}\right)^2} = \frac{\theta}{mc^2}.$$

Для проведения оценки возьмем водород $H_2$, $m = 2/N_0$ г, температуру $\theta = T \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг порядка $T \sim 10^3$ K, тогда $\theta/mc^2 \sim T \times 0{,}5 \cdot 10^{-13}$ и относительная ширина составит $(\delta\nu/\nu) \sim 10^{-5}$ (напомним, что $\nu_0 \sim 10^{15}$ с$^{-1}$, так что уширение составит $\delta\nu \sim 10^{10}$ с$^{-1}$, т. е. величину, достаточную для спектрального разрешения). ▷

**Задача 33.** Используя распределение Максвелла, определить давление $p$ газа на стенку, если плотность числа частиц $n$ и температура его $\theta$ заданы.

*Решение.* Так как плотность числа частиц, обладающих скоростями в интервале значений $(v_x, v_x + dv_x)$, равна

$$dn_{v_x} = nw(v_x)\,dv_x,$$

то число таких частиц, падающих за секунду на 1 см$^2$ стенки, перпендикулярной оси $x$ (рис. 30), равно умноженному на $dn_{v_x}$ объему призмы сечением 1 см$^2$ и высотой $v_x$:

$$d\nu_{v_x} = v_x nw(v_x)\,dv_x.$$

Пусть стенка представляет собой идеально отражающую плоскую поверхность. Тогда каждая частица при отражении от нее меняет нормальную составляющую импульса $mv_x$ на обратную $-mv_x$ (т. е. изменение импульса $\Delta p_x = +2mv_x$). Сила давления на стенку, обусловленная потоком частиц, падающих на участок стенки в 1 см$^2$ за секунду и изменяющих

при этом нормальную к поверхности стенки составляющую своего импульса на величину $2mv_x$, будет равна

$$dp_x = 2mv_x v_x n w(v_x)\, dv_x,$$

откуда, интегрируя по всем значениям скорости $v_x$ падающих частиц (т. е. по интервалу $0 \leqslant v_x < \infty$), получаем полное давление газа:

$$p = n \cdot 2 \int_0^\infty m v_x^2 w(v_x)\, dv_x = nm\overline{v_x^2} = n\theta,$$

соответствующее уравнению состояния идеального газа

$$pv = \theta.$$

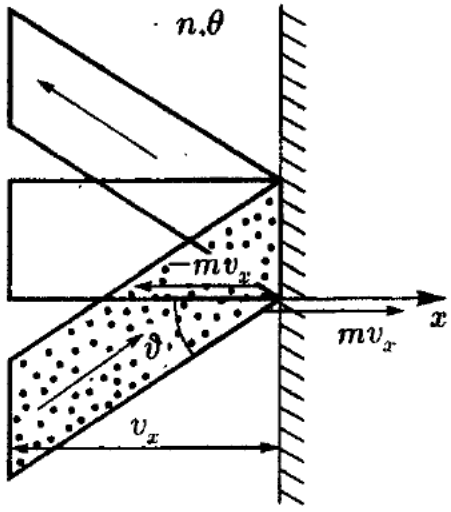



**Рис. 30.** Падение частиц газа на идеально отражающую плоскую стенку

Мы уже отмечали ранее, что идеально гладких и плоских, идеально упругих, никак не влияющих на ударяющиеся о них частицы, совершенно не участвующих в тепловом движении (как бы «вымороженных» до $\theta = 0$) стенок не бывает. Модель идеально упругой стенки — это не реализуемая идеализация. Следовательно, нет и закона идеального отражения частиц от стенки. Однако, имея в виду средние характеристики (т. е. отвлекаясь от флуктуационных явлений), можно утверждать, что в равновесной системе ввиду отсутствия потоков частиц и каких-либо локальных отклонений температуры и плотности от заданных значений, поток падающих на стенку под заданным углом частиц с нормальными составляющими скорости из интервала $(v_x, v_x + dv_x)$ должен компенсироваться точно таким же обратным потоком, который образован, естественно, уже другими частицами, упавшими на данный участок стенки под другими углами и с другими скоростями (рис. 31). Это обстоятельство, кстати, выражено в симметрии равновесного распределения Максвелла относительно замены $\mathbf{v} \to -\mathbf{v}$. Поэтому и полученные нами выражения для $dp_{v_x}$ и давления $p$ сохранят свой вид, что служит еще одной иллюстрацией независимости термодинамических характеристик равновесной системы от природы ограничивающих ее размер стенок. ▷

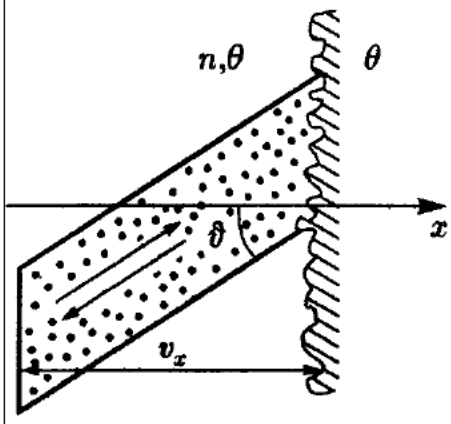



**Рис. 31.** Взаимодействие частиц равновесной системы с реальной стенкой и компенсация средних потоков числа частиц

**Задача 34.** Найти распределение по углам частиц максвелловского газа, вылетающих в вакуум через небольшое отверстие в бесконечно тонкой стенке сосуда.

*Решение.* Направим полярную ось вдоль оси $x$, положим $v_x = v\cos\vartheta$ и воспользуемся трехмерным распределением Максвелла, записанным в сферических координатах (см. задачу 31). Тогда для числа частиц, падающих со стороны газа на некоторую площадку $S$ в единицу времени с абсолютными значениями скоростей в пределах $(v, v + dv)$ под углами $\vartheta$ и $\varphi$ в пределах $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ и $(\varphi, \varphi + d\varphi)$, будем иметь

$$S\, d\nu(v, \vartheta, \varphi) = Sn\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\} v\cos\vartheta v^2\, dv \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Интегрирование по азимутальному углу $\varphi$ дает $2\pi$, по модулю скорости

$$\int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\} v v^2\, dv = \frac{1}{4\pi}\int_0^\infty w(v) v\, dv = \frac{\bar{v}}{4\pi} = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}},$$

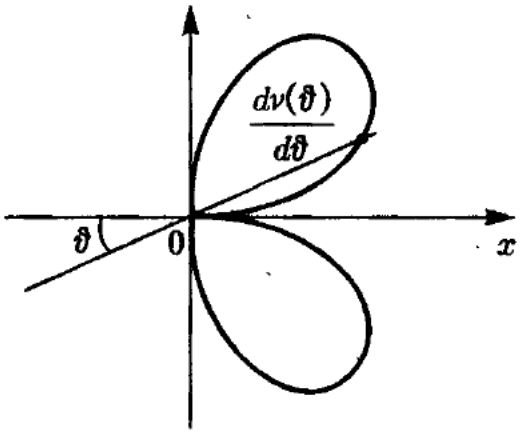



**Рис. 32.** Распределение по полярному углу $\vartheta$ частиц, вылетевших в вакуум через малое отверстие тонкой стенки

поэтому для числа частиц, падающих в секунду на $S$ (или пролетающих в секунду через отверстия с сечением $S$) под углами $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$, получим

$$S\,d\nu(\vartheta) = S\frac{n\bar{v}}{4}\sin 2\vartheta\,d\vartheta = S\nu\sin 2\vartheta\,d\vartheta,$$

где величина

$$\nu = \frac{m\bar{v}}{4}\int_0^{\pi/2}\sin 2\vartheta\,d\vartheta = \frac{n\bar{v}}{4}.$$

есть полное число частиц, падающих на 1 см$^2$ стенки за секунду:

$$\nu = \int_0^{\infty} v_x n w(v_x)\,dv_x = \frac{n}{4}\sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}} = \frac{n\bar{v}}{4}.$$

Заметим, что полученный ответ, графически представленный в полярных координатах на рис. 32, имеет смысл только для случая очень малого отверстия, такого, что вытекание через него газа практически не нарушает состояния термодинамического равновесия в сосуде, а само вытекание еще не может быть интерпретировано с точки зрения механики сплошных сред (т. е. размер отверстия должен быть значительно меньше средней длины свободного пробега молекул газа; см. задачу 37). ▷

**Задача 35.** Подсчитать среднее число частиц идеального газа, падающих за секунду на 1 см$^2$ поверхности стенки со скоростями, нормальные составляющие которых больше $v_0$.

*Решение.* Используя выражение для числа частиц, падающих за секунду на 1 см$^2$ стенки со скоростями $(v_x, v_x + dv_x)$ (см. задачу 31), имеем

$$\nu_{v_x>v_0} = \int_{v_0}^{\infty} d\nu_{v_x} = \int_{v_0}^{\infty} n\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\}v_x\,dv_x = \nu\exp\left\{-\frac{mv_0^2}{2\theta}\right\},$$

где, как и в предыдущей задаче, $\nu = n\bar{v}/4$ $(\bar{v} = \sqrt{8\theta/\pi m})$ — полное число частиц, падающих за секунду на 1 см$^2$ стенки.

Чтобы реально представлять себе масштабы величин, фигурирующих в ответах этой и предыдущей задач, сделаем оценку величины $\nu$ для водорода $(m = 2/N_0$ г) и азота $(m = 28/N_0$ г) для нормальных условий ($p = 1$ ат, $t = 0°$ С, $V_0 = 22{,}4$ л, $n = N_0/V_0$). Для средней скорости $\bar{v} = \sqrt{8\theta/\pi m}$ получаем соответственно 1 692 и 454 м/с, что дает для числа соударений о каждый квадратный сантиметр стенки за секунду впечатляющие цифры: $\nu_{H_2} \sim 11\cdot 10^{23}$, $\nu_{N_2} \sim 3\cdot 10^{23}$ (напомним, что число Авогадро — моль газа — это $N_0 = 6\cdot 10^{23}$).

Если величина $mv_0^2/2$ — высота потенциального барьера, изображающего стенку, то $\nu_{v_x>v_0}$ представляет поток выходящих из системы частиц (если, конечно, этот поток мал настолько, что не вызывает заметного нарушения равновесного состояния газа). Если эти вылетевшие частицы обратно в системы не возвращаются (т. е. все они «отсасываются» от границы каким-либо внешним полем), то полученный результат будет представлять формулу Ричардсона (O. Richardson, 1901) для плотности тока насыщения термоэлектронной эмиссии из катода с работой выхода $mv_0^2/2$ в классической модели электронного газа. ▷

**Задача 36.** Рассчитать среднюю (в расчете на одну вылетающую частицу) энергию частиц максвелловского газа, вылетающих в вакуум из небольшого отверстия в стенке сосуда.

*Решение.* Характер малости отверстия оговорен в задаче 34. Поток вылетающих частиц (в расчете на 1 см$^2$ сечения отверстия) подсчитан нами тоже (см. задачу 34 и 35):

$$\nu_{v_x>0} \equiv \nu = \frac{n\bar{v}}{4}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}.$$

Учитывая, что $w(\mathbf{v}) = w(v_x)w(v_y)w(v_z)$, определим поток энергии, выносимый этими частицами,

$$q = \int\limits_{(v_x>0)} nv_x \left(\frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}\right) w(v_x)w(v_y)w(v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z =$$

$$= n\frac{m}{2}\int\limits_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\} v_x^3\, dv_x + \nu\left(\frac{\overline{mv_y^2}}{2} + \frac{\overline{mv_z^2}}{2}\right).$$

Беря интеграл по $v_x$ в соответствии с задачей 1, получим, что первое слагаемое равно $n\bar{v}\theta/4$, откуда, учитывая, что $\overline{mv_y^2}/2 = \overline{mv_z^2}/2 = \theta/2$, получим

$$q = \nu \cdot 2\theta,$$

т. е. каждая вылетающая частица в среднем уносит энергию

$$\overline{\varepsilon^*} = \frac{q}{\nu} = 2\theta,$$

превышающую на $\theta/2$ среднюю энергию $\bar{\varepsilon} = 3\theta/2$, приходящуюся на каждую частицу системы. Если размер отверстия велик настолько, что газ вытекает как сплошная среда, каждый элемент которой представляет термодинамическую систему с локальными характеристиками, то этот «парадокс» исчезает. ▷

**Задача 37.** Представляя газ в виде упругих шариков диаметром $d$, оценить среднюю длину $\lambda$ и среднее время $\tau$ свободного пробега его частиц, считая температуру и плотность его заданными.

*Решение.* Ограничиваясь учетом только парных соударений частиц, рассмотрим две из них в системе отсчета, в которой одна покоится, а другая падает на нее с относительной скоростью $\mathbf{u} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ (рис. 33). Тогда за время $\Delta t$ все частицы-шарики, имеющие скорость $\mathbf{v}_2$, центры которых попадут в цилиндр высоты $u\Delta t$, имеющий в основаниях полусферы радиусом $d$, столкнутся с частицей 1. Среднее число частиц 2, имеющих относительные скорости в интервале значений $(u, u+du)$, равно $\pi d^2 u\Delta t n w(u)\, du$, где $\pi d^2 = \sigma$ — сечение изображенного на рис. 33 цилиндра. Интегрируя по всем значениям $0 \leqslant u < \infty$ и устремляя $\Delta t \to 0$, получим для среднего числа парных соударений одной частицы системы за секунду

$$\nu_{\text{соуд}} = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{1}{\Delta t}\int\limits_0^\infty du\, \sigma u\Delta t n w(u) = n\sigma\bar{u}.$$

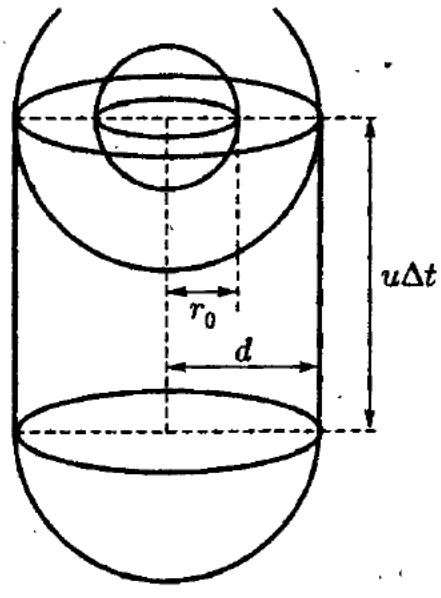



**Рис. 33.** К расчету числа парных соударений упругих шариков диаметром $d = 2r_0$ за время $\Delta t$

Таким образом мы приходим к необходимости определить распределение $w(u)$ по относительной скорости двух частиц. Для этого рассмотрим двухчастичное распределение Максвелла

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^3 \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2}\right)\right\} d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2$$

и перейдем в нем к переменным $\mathbf{V} = (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)/2$ — скорость центра инерции двух частиц, и $\mathbf{u} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ — относительная скорость, т. е. положим

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} - \frac{1}{2}\mathbf{u}, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{V} + \frac{1}{2}\mathbf{u}.$$

Якобиан преобразования $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \to (\mathbf{V}, \mathbf{u})$ равен единице:

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{u})} = \begin{vmatrix} I & -\frac{1}{2}I \\ I & \frac{1}{2}I \end{vmatrix} = 1, \quad \text{где} \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

поэтому преобразование 6-мерного объема скоростей проходит безболезненно, $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{V} d\mathbf{u}$. Далее, введя общую массу двух частиц $M = 2m$ и приведенную массу $\mu = m/2$ (заметим, что $mm = M\mu$), получим

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{MV^2}{2} + \frac{\mu u^2}{2},$$

т. е. исходное двухчастичное распределение Максвелла по скоростям $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ распадается на произведение стандартных максвелловских распределений по скорости центра инерции $\mathbf{V}$ и относительной скорости $\mathbf{u}$:

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 = w(\mathbf{v}_1)\, d\mathbf{v}_1 w(\mathbf{v}_2)\, d\mathbf{v}_2 = w(\mathbf{V})\, d\mathbf{V} w(\mathbf{u})\, d\mathbf{u}.$$

В частности, необходимое нам распределение по относительной скорости имеет вид

$$w(\mathbf{u})\, d\mathbf{u} = \left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\} d\mathbf{u}.$$

Используя результаты задачи 31, имеем поэтому для средней величины модуля относительной скорости

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi\mu}} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}} = \sqrt{2}\bar{v},$$

и мы получаем окончательные формулы для оценки среднего числа парных соударений частицы системы за секунду $\nu_{\text{соуд}}$, среднего времени свободного пробега $\tau$ и средней длины свободного пробега $\lambda$ в виде

$$\nu_{\text{соуд}} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v}, \quad \tau = \frac{1}{\nu_{\text{соуд}}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma\bar{v}}, \quad \lambda = \frac{\bar{v}}{\nu_{\text{соуд}}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

(последняя формула была получена Максвеллом в 1860 г., несколько ранее ее получил Клаузнус, но без фактора $1/\sqrt{2}$). Так как размеры молекул газа, составляющих окружающий нас воздух, имеют порядок нескольких ангстрем ($d \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см), то для нормальных условий ($p = 1$ ат, $t = 0°$ С, $V_0 = 22{,}4$ л) получаем для средней длины свободного пробега $\lambda \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ см (при этом путь, проходимый отдельной частицей за секунду, в среднем равен $\bar{v} \cdot 1 \sim 500$ м $= 5 \cdot 10^4$ см) и для времени свободного пробега $\tau \sim 10^{-10}$ с. Для оценки этих величин в других условиях достаточно прибегнуть к простым формулам пересчета:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n_0}{n} = \lambda_0 \frac{\theta}{\theta_0}\frac{p_0}{p}, \quad \tau = \tau_0 \sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}}\frac{p_0}{p}.$$

Рассчитанные в этой задаче величины являются уже не термодинамическими, а кинетическими характеристиками системы, они входят в коэффициенты переноса и т. д. (см. более подробно, а также и другие задачи подобного типа в томе 3, гл. 5). Для нас же знание этих характерных масштабов важно в свете оценки условности тех приемов рассмотрения, которые мы использовали во всем этом параграфе: свободное движение частиц газа реализуется лишь на расстояниях порядка $10^{-6}$ см (порядка ста диаметров молекул) в течение времени $\tau \sim 10^{-10}$ с (всего лишь в сто раз превышающего время взаимодействия частиц $\sim 10^{-12}$ с). На расстояниях, больших $\lambda$ от стенки, система ее фактически уже не ощущает. Поэтому и к использованию таких масштабов, как квадратный сантиметр и секунда в молекулярных задачах, надо относиться со снисходительностью, как того требует всякая условность. ▷

# § 8. Классический одноатомный газ

**Задача 38.** Используя общую зависимость энергии частицы от ее импульса $E_p = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$, определить термодинамические характеристики идеального газа в нерелятивистском ($\theta \ll mc^2$) и ультрарелятивистском ($\theta \gg mc^2$) случаях.

*Решение.* Представляя согласно § 6, п. ж) основного текста статистический интеграл в виде $Z = [z(\theta, v)]^N$, имеем

$$z(\theta, v) = \frac{ve}{(2\hbar\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}}{\theta}\right\} p^2\, dp.$$

Этот интеграл целиком выражается через функции Бесселя 2-го рода от мнимого аргумента, но от этого мало радости — нам нужны конкретные формулы и оценки. Введем безразмерные величины

$$x = \frac{pc}{mc^2}, \quad \xi = \frac{mc^2}{\theta},$$

тогда

$$z(\theta, v) = \frac{4\pi ve}{(2\hbar\pi)^3} (mc)^3 \int_0^\infty e^{-\xi\sqrt{x^2+1}} x^2\, dx.$$

Рассмотрим сначала случай $\theta \ll mc^2$ ($\xi \gg 1$). Используя идею, давшую в задаче 3 поправочные члены к основной формуле метода перевала, положим

$$x = \xi^{-1/2} y, \quad x^2\, dx = \xi^{-3/2} y^2\, dy.$$

Тогда в показателе экспоненты выделится слагаемое, пропорциональное $y^2$ и не содержащее параметра $\xi$:

$$-\xi\sqrt{x^2+1} = -\xi\sqrt{\frac{1}{\xi}y^2 + 1} = -\xi - \frac{1}{2}y^2 + \frac{1}{8}\frac{1}{\xi}y^4 + \ldots,$$

так что при $\xi \to \infty$ мы получаем, используя табличные интегралы пуасоновского типа (см. задачу 1),

$$z(\theta, v) \overset{\text{as}}{=} \frac{4\pi ve}{(2\hbar\pi)^3} (mc)^3 \frac{1}{\xi^{3/2}} e^{-\xi} \int_0^\infty e^{-y^2/2} \left(1 + \frac{1}{\xi}\cdot\frac{1}{8}y^4 + \ldots\right) y^2\, dy =$$

$$= \frac{4\pi ve}{(2\hbar\pi)^3} (mc)^3 \frac{1}{\xi^{3/2}} e^{-\xi} \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \left(1 + \frac{15}{8}\frac{1}{\xi} + \ldots\right).$$

В случае $\theta \gg mc^2$ ($\xi \ll 1$), чтобы убрать малый параметр из экспоненты, сделаем замену

$$\xi\sqrt{x^2+1} = y, \quad x^2 = \frac{y^2 - \xi^2}{\xi^2}, \quad x = \frac{1}{\sqrt{y^2 - \xi^2}} \frac{y\, dy}{\xi}.$$

Тогда

$$z(\theta, v) = \frac{4\pi ve}{(2\pi\hbar)^3} (mc)^3 \frac{1}{\xi^3} \int_\xi^\infty e^{-y} \left(y^2 - \xi^2\right) y\, dy.$$

Интересуясь только первыми членами разложения интеграла по степеням $\xi^2$, представим подынтегральное выражение в виде

$$y\left(y^2 - \xi^2\right)^{1/2} = y^2 - \frac{1}{2}\xi^2 - \frac{1}{8}\xi^4 \frac{1}{y^2} + \ldots,$$

учтем, что

$$\int_{\xi}^{\infty} e^{-y} y^2\, dy = (\xi^2 + 2\xi + 2)e^{-\xi} = 2 - \frac{\xi^3}{3} + \ldots, \qquad \int_{0}^{\infty} e^{-y}\, dy = e^{-\xi} = 1 - \xi + \ldots$$

Тогда, приведя подобные члены, получим

$$z(\theta, v) = \frac{4\pi e v}{(2\pi\hbar)^3} (mc)^3 \frac{1}{\xi^3} \cdot 2\left(1 - \frac{1}{4}\xi^2 + \ldots\right).$$

Итак, в крайних случаях $\theta \ll mc^2$ и $\theta \gg mc^2$ мы получили (дальнейшие члены разложения читатель может рассчитать самостоятельно)

$$z(\theta, v) = \begin{cases} \dfrac{(2\pi m\theta)^{3/2} v e}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left\{-\dfrac{mc^2}{\theta}\right\}\left(1 + \dfrac{15}{8}\dfrac{\theta}{mc^2} + \ldots\right) & \text{в случае } \dfrac{\theta}{mc^2} \ll 1, \\ \dfrac{8\pi\theta^3 v e}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\left(1 - \dfrac{1}{4}\left(\dfrac{mc^2}{\theta}\right)^2 + \ldots\right) & \text{в случае } \dfrac{\theta}{mc^2} \gg 1. \end{cases}$$

Отсюда уже следует формула для удельной внутренней энергии

$$\varepsilon = \theta^2 \frac{\partial \ln z(\theta, v)}{\partial \theta} = \begin{cases} mc^2 + \dfrac{3}{2}\theta\left(1 + \dfrac{5}{4}\dfrac{\theta}{mc^2} + \ldots\right) & \text{в случае } \theta \ll mc^2, \\ 3\theta\left(1 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{mc^2}{\theta}\right)^2 + \ldots\right) & \text{в случае } \theta \gg mc^2, \end{cases}$$

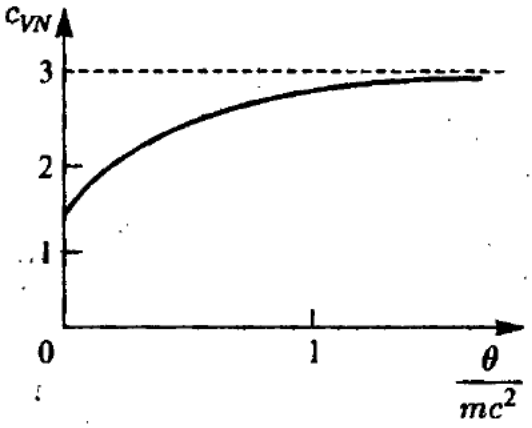



**Рис. 34.** Зависимость удельной теплоемкости одноатомного классического газа от температуры

теплоемкости (калорического уравнения состояния, график см. рис. 34)

$$c_{VN} = \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{3}{2}\left(1 + \dfrac{5}{2}\dfrac{\theta}{mc^2} + \ldots\right) & \text{в случае } \theta \ll mc^2, \\ 3\left(1 - \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{mc^2}{\theta}\right)^2 + \ldots\right) & \text{в случае } \theta \gg mc^2. \end{cases}$$

Ввиду того, что в исходном выражении для $z(\theta, v)$ величина удельного объема $v$ оказалась вне интеграла, включающего учет конкретной зависимости энергии $E_p$ частицы от импульса, для уравнения состояния идеального классического газа получается знакомая формула вне зависимости от того, релятивистский газ или максвелловский:

$$p = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial}{\partial v} \ln z(\theta, v) = \frac{\theta}{v} \quad \text{или} \quad pv = \theta.$$

Одиако если исключить $\theta$, выразив температуру через внутреннюю энергию $\theta = \theta(\varepsilon)$, то мы получим характерные для нерелятивистского и ультрарелятивистского случаев (в нулевом приближении) зависимости давления от плотности энергии:

$$p = \begin{cases} \dfrac{1}{v} \cdot \dfrac{2}{3}(\varepsilon - mc^2)\left(1 - \dfrac{5}{6}\dfrac{\varepsilon - mc^2}{mc^2} + \ldots\right) \cong \dfrac{2}{3}\dfrac{\varepsilon - mc^2}{v} & \text{в случае } \theta \ll mc^2, \\ \dfrac{1}{v} \cdot \dfrac{1}{3}\varepsilon\left(1 - \dfrac{3}{2}\left(\dfrac{mc^2}{\varepsilon}\right)^2 + \ldots\right) \cong \dfrac{1}{3}\dfrac{\varepsilon}{v} & \text{в случае } \theta \gg mc^2 \end{cases}$$

(зависимость для ультрарелятивистского случая нам знакома: для газа фотонов $p = u/3$).

Величина $mc^2$ — это большая величина. В задаче 32 мы подсчитали, что для водорода $\theta/mc^2 \cong T \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-13}$, где $T$ — температура в кельвинах, так что вплоть до тысяч кельвинов (т. е. вплоть до термической диссоциации молекул газа на ионы) релятивистские поправки столь ничтожны, что мы смело можем пользоваться распределением Максвелла, не задумываясь над тем, что, интегрируя до бесконечных значений $p$, мы сознательно делаем ошибку, сохраняя нерелятивистскую форму $p^2/2m$ для энергии частицы. При температурах порядка $10^4$ и выше (т. е. еще задолго до релятивизма) газ уже не может быть назван идеальным: это плазма, система из ионов и электронов. Распределение по импульсам, естественно, сохранится и в этом случае как $\exp\{-\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}/\theta\}$, но учет взаимодействия ионов друг с другом (даже на уровне электростатического взаимодействия) существенно меняет термодинамические характеристики системы (см. гл. 3 данного тома). ▷

**Задача 39.** Найти нормированное распределение $w_n(E)\,dE$ по полной энергии $E$ системы $N$ невзаимодействующих друг с другом частиц и с его помощью определить наивероятнейшее значение энергии, ее среднее значение, дисперсию и относительную флуктуацию.

***Решение.*** Обозначая $E = \sum_{i=1}^{N} mv_i^2/2$, запишем исходное распределение по скоростям всех $N$ частиц

$$w(\mathbf{v}_1, \ldots, \mathbf{v}_N)\,d\mathbf{v}_1 \ldots d\mathbf{v}_N = \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{v}_i)\,d\mathbf{v}_i = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3N/2} e^{-E/\theta}\,d\mathbf{v}_1 \ldots d\mathbf{v}_N.$$

Чтобы получить из этого $3N$-мерного распределения по скоростям распределение по одной величине $E$, зафиксируем сумму квадратов всех скоростей

$$E = \frac{m}{2}\sum_{i=1}^{N}\left((v_i)_x^2 + (v_i)_y^2 + (v_i)_z^2\right) = \frac{m}{2}R^2$$

и проинтегрируем в пространстве $(\mathbf{v}_1, \ldots, \mathbf{v}_N)$ по всем оставшимся $3N-1$ переменным. С геометрической точки зрения мы фиксируем в $3N$-мерном пространстве длину вектора $R$ и интегрируем по всем углам, так что конец вектора описывает сферу в этом пространстве. Это интегрирование можно выполнить непосредственно, однако мы воспользуемся более простым приемом. Запишем результат этого интегрирования в виде

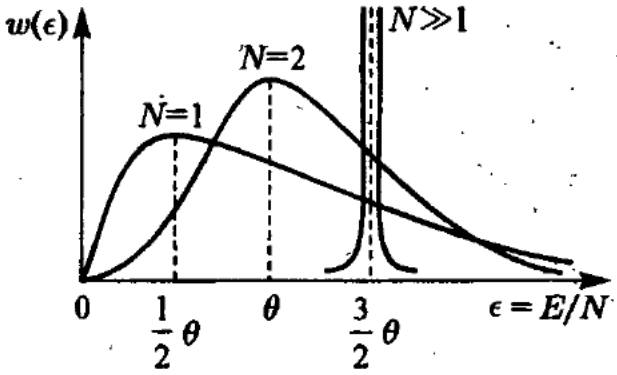



**Рис. 35.** Распределение по энергии в классической нерелятивистской равновесной системе из $N$ не взаимодействующих друг с другом частиц

$$\int\limits_{\left(\sum_i \mathbf{v}_i^2 = R^2\right)} d\mathbf{v}_1 \ldots d\mathbf{v}_N = AR^{3N-1}dR = \frac{A}{2}\left(\frac{2}{m}\right)^{3N/2} E^{3N/2-1}\,dE,$$

где $A$ — пока неизвестная величина, такая, что $AR^{3N-1}$ определяет величину поверхности $3N$-мерной сферы радиусом $R$. Таким образом, зависимость искомого распределения $w(E)$ от $E$ уже выявлена:

$$w_N(E)\,dE = \frac{A}{2}\left(\frac{2}{m}\right)^{3N/2}\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3N/2} E^{3N/2-1}e^{-E/\theta}\,dE.$$

Чтобы представить себе это распределение зрительно (рис. 35), заметим, что

$$w_1(E) \sim E^{1/2}e^{-E/\theta}, \quad w_2(E) \sim E^2 e^{-E/\theta} \quad \text{и т. д.}$$

(с ростом $N$ растет степень касания в точке $E = 0$), что наивероятнейшее значение $E_{\text{нв}}$, определяемое из уравнения $\partial w(E)/\partial E = 0$, равно в относительных единицах для $N = 1, 2, \ldots, \infty$

$$\frac{1}{N}E_{\text{нв}} = \frac{3}{2}\left(1 - \frac{2}{3N}\right)\theta = \frac{2}{\theta};\quad \theta;\quad \ldots;\quad \frac{3}{2}\theta.$$

Чтобы, наконец, выполнить нормировку распределения $w_n(E)$, перейдем к безразмерной переменной интегрирования $x = E/\theta$ и воспользуемся интегральным представлением Г-функции (см. задачу 4), тогда

$$1 = \frac{A}{2}\left(\frac{2}{m}\right)^{3N/2}\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3N/2}\theta^{3N/2}\int_0^\infty x^{3N/2-1}e^{-x}\,dx = \frac{A}{2}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{3N/2}\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right),$$

и мы, исключая $A$, получаем окончательный ответ:

$$w_n(E)\,dE = \frac{1}{\theta^{3N/2}\Gamma(3N/2)}E^{3N/2-1}e^{-E/\theta}dE.$$

Напомним наиболее известные свойства Г-функции, которые нам понадобятся:

$$x\Gamma(x) = \Gamma(x+1),\quad \Gamma(1+n) = n!,\quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},\quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\quad \text{и т.д.}$$

Обратим внимание на структуру средних $\overline{E^n}$, которая сразу выявляется при подстановке $E^n = \theta^n x^n$ под знак нормировочного интеграла:

$$\overline{E} = \frac{1}{\theta^{3N/2}\Gamma(3N/2)}\theta^{3N/2+1}\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{3}{2}N\theta,$$

$$\overline{E^n} = \theta^n\frac{\Gamma(3N/2+n)}{\Gamma(3N/2)} = \theta^n\left(\frac{3N}{2}+n-1\right)\ldots\frac{3}{2}N = (\overline{E})^n\left(1+\frac{n-1}{3N/2}\right)\left(1+\frac{n-2}{3N/2}\right)\ldots 1.$$

Отсюда, в частности, следует нзвестный уже результат для квадратичной дисперсии (см. задачу 31) и относительной флуктуации:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = \frac{3}{2}N\theta^2;\quad \delta_E = \frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Кроме того, введя относительную величину $\epsilon = E/N$, получаем, что функция распределения по этой величине $w(\epsilon)$ обладает при $N \to \infty$ свойством

$$\overline{\epsilon^n} = (\bar{\epsilon})^n\left(1 + \frac{n(n-1)}{3N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right)\right) = (\bar{\epsilon})^n,\quad \text{где}\quad \bar{\epsilon} = \frac{3}{2}\theta.$$

Так как совокупность средних $\overline{\epsilon^n}$, где $n = 1, 2, \ldots,$, определяет функцию распределения, с помощью которой было проведено усреднение, и так как известно, что свойством давать $\bar{\epsilon}^n = (\bar{\epsilon})^n$ при любом конечном $n$ обладает $\delta$-функция $\delta(\epsilon - \bar{\epsilon})$, то мы получаем при $N \gg 1$ еще одно допредельное представление $\delta$-функции:

$$w(\epsilon) = \frac{N^{3N/2}}{\theta^{3N/2}\Gamma(3N/2)}\epsilon^{3N/2-1}e^{-N\epsilon/\theta} \to \delta\left(\epsilon - \frac{3}{2}\theta\right).$$

Сделаем еще одно замечание, которое уже не относится к данной задаче, но окажется полезным в дальнейшем. Используя условие нормнровки для $w_N(E)$, мы определили величину $A$, которая представляет также и самостоятельный интерес. В частности, располагая выражением для $A$, мы сразу можем написать формулы для «площади» поверхности $3N$-мерной сферы радиуса $R$:

$$S_{3N}(R) = AR^{3N-1} = \frac{2(\pi)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}R^{3N-1}$$

и для объема $3N$-мерного шара:

$$V_{3N}(R) = \int_0^R A(R')^{3N-1}\,dR' = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(3N/2+1\right)}R^{3N}$$

(здесь $3N$ уже не обязательно связано с числом частиц, а может принимать значение $3N = 1, 2, 3, \ldots$, так что читатель может проверить эти формулы на известных результатах для одно-, двух- и трехмерных сфер и шаров). Использование формулы для $V_{3N}(R)$ значительно упрощает расчет статистического веса $\Gamma(E)$, который мы произведем в следующей задаче. ▷

**Задача 40.** Для классического идеального газа рассчитать статистический вес $\Gamma(\mathscr{E}, V, N)$, если энергетический слой имеет ширину $\delta\mathscr{E}$, статистический интеграл $Z(\theta, V, N)$ и большой статистический интеграл $\zeta(\theta, V, \mu)$.

*Решение.* Результат, полученный в конце предыдущей задачи, позволяет определить статистический вес $\Gamma$, не прибегая к взятию интегралов. Заметим, что изоэнергетические поверхности $\mathscr{E} = \text{const}$ и $\mathscr{E} - \delta\mathscr{E} = \text{const}$ для идеального газа, когда $E = \sum_i p_i^2/2m$, представляют собой в $3N$-мерной пространстве импульсов $(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ сферы радиуса $\sqrt{2m\mathscr{E}}$ и $\sqrt{2m(\mathscr{E}-\delta\mathscr{E})}$. Сама система имеет объем $V$. Поэтому область фазового пространства $(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$, которую могут занимать точки, соответствующие состояниям классической системы $N$ тел, имеющей энергию $E$ в интервале значений $\mathscr{E} - \delta\mathscr{E} \leqslant E \leqslant \mathscr{E}$, имеет размер $V^N$ в подпространстве $(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ и объем $3N$-мерного слоя, заключенного между указанными изоэнергетическими поверхностями в пространстве импульсов $(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$. Статистический вес $\Gamma$ данного макроскопического состояния — это число квантовомеханических состояний системы (в нашем случае соответствующих трансляционному движению частиц в квазиклассическом приближении), соответствующих заданным значениям макроскопических параметров. Эта величина равна объему указанной выше области фазового пространства, деленному на $(2\pi\hbar)^{3N}$ и (в случае, когда все частицы системы одинаковые) на $N!$:

$$\Gamma(\mathscr{E}, V, N) = \frac{V^N\left[V_{3N}\left(\sqrt{2m\mathscr{E}}\right) - V_{3N}\left(\sqrt{2m(\mathscr{E}-\delta\mathscr{E})}\right)\right]}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{V^N\delta V_{3N}\left(\sqrt{2n\mathscr{E}}\right)}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Воспользуемся полученной в предыдущей задаче формулой для объема $3N$-мерного шара

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!}R^{3N}.$$

Полагая $R = \sqrt{2m\mathscr{E}}$ и варьируя по $\mathscr{E}$, получаем

$$\Gamma(\mathscr{E}, V, N) = \frac{V^N\pi^{3N/2}(2m)^{3N/2}\cdot(3N/2)\mathscr{E}^{3N/2-1}\delta\mathscr{E}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}(3N/2)!} = \frac{V^n(2\pi m)^{3N/2}\mathscr{E}^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}(3N/2)!}\exp\left\{\ln\frac{3}{2}N\frac{\delta\mathscr{E}}{\mathscr{E}}\right\}.$$

В этом выражении мы должны сохранить только главную по $N$ при $N \to \infty$ асимптотику, которая должна иметь вид

$$\Gamma(\mathscr{E}, V, N) \overset{\text{as}}{=} [\gamma(\varepsilon, v)]^N,$$

т. е. сохранить только те сомножители в $\Gamma$, которые не обращаются в единицу в пределе $\lim\limits_{N\to\infty} M^{1/N}$. Используя формулу Стирлинга (см. задачу 4) и сохраняя в ней только показательную асимптотику, получим

$$N! \overset{\text{as}}{=} \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad \left(\frac{3}{2}N\right)! \overset{\text{as}}{=} \left(\frac{3}{2}\right)^{3N/2}\left(\frac{N}{e}\right)^{3N/2}.$$

Отметим, что множитель в формуле для $\Gamma$, зависящий от толщины энергетического слоя $\delta\mathscr{E}$, не конкурирует с основной асимптотикой, так как

$$\left(\exp\left\{\ln\frac{3}{2}N\frac{\delta\mathscr{E}}{\mathscr{E}}\right\}\right)^{1/N} \underset{N\to\infty}{=} \exp\left\{\frac{1}{N}\ln\frac{3}{2}N\frac{\delta\mathscr{E}}{\mathscr{E}}\right\}\Bigg|_{N\to\infty} \to e^0 = 1.$$

Поэтому окончательный ответ для статистического веса идеального классического газа имеет вид

$$\Gamma(\mathscr{E}, V, N) \overset{as}{=} \left\{ \frac{V}{N} \frac{\left(2\pi m \cdot \frac{2}{3}\frac{\mathscr{E}}{N}\right)^{3/2}\frac{e^5}{2}}{(2\pi\hbar)^3} \right\}^N.$$

Получение с помощью этого выражения термодинамических характеристик идеального газа предоставляется читателю.

Отметим интересную особенность зависимости вариации объема $V_{3N}(R)$ по радиусу от размерности пространства $3N$, которая, по существу, и привела к исчезновению зависимости главной асимптотики статистического веса от $\delta\mathscr{E}$:

$$\delta V_{3N}(R) = V_{3N}(R)\frac{3N\delta R}{R} \overset{as}{=} V_{3N}(R),$$

т. е. с увеличением размерности пространства $3N$ объем шара как бы все более «прижимается» к поверхности ограничивающей его сферы.

Статистическая сумма $Z$ в квазиклассическом приближении для идеального газа рассчитывается точно и без труда:

$$Z(\theta, V, N) = \frac{1}{N!}\int \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right\}\frac{d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{N!}\left\{\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}V}{(2\pi\hbar)^3}\right\}^N.$$

Выделяя главную асимптотику для $N! \overset{as}{=} (N/e)^N$, получаем

$$Z(\theta, V, N) \overset{as}{=} \left\{\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}ve}{(2\pi\hbar)^3}\right\}^N.$$

Для большой статистической суммы рассматриваемой системы имеем

$$\zeta(\theta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu/\theta} Z(\theta, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left\{e^{\mu/\theta}\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}V\right\}^N.$$

Замечая, что ряд по $N$ есть разложение экспоненты, имеем

$$\zeta(\theta, V, \mu) = \exp\left\{e^{\mu/\theta}\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}V\right\}.$$

Полученный ответ имеет правильную статистическую асимптотику, соответствующую аддитивной структуре потенциала $\Omega = -\theta \ln \zeta = -pV$. ▷

**Задача 41.** На примере идеального классического газа проиллюстрировать теорему о максимальном слагаемом статистической суммы, записанной как сумма или интеграл по энергиям (см. задачу 24).

*Решение.* Фиксируя значение $E = \sum_i p_i^2/2m$ и интегрируя по всем углам в $3N$-мерном пространстве $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ (см. задачу 39), имеем для статистического интеграла идеального газа

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N}{N!}\int_0^{\infty} dE\, e^{-E/\theta}\int\limits_{\left(\sum_i p_i^2 = 2mE\right)}\frac{d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} =$$

$$= \frac{V^N}{N!}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}(2m)^{3N/2}\int_0^{\infty} e^{E/\theta}E^{3N/2-1}\,dE.$$

Подынтегральное выражение имеет при $N \to \infty$ максимум в точке $E = E_{\text{нв}} = 3\theta N/2$. Оставляя вместо всего интеграла по $'E$ только значение подынтегральной функции в этой точке, имеем, переходя к $N \to \infty$ и используя формулу Стирлинга для $\Gamma(3N/2)$:

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi m\theta)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}},$$

т. е. точную формулу для статистического интеграла идеального классического газа. ▷

**Задача 42.** Идеальный классический газ ($N$ частиц массы $m$) находится в цилиндре (высота $h$, объем $V$) в поле силы тяжести при температуре $\theta$. Определить распределение его давления по высоте, а также внутреннюю энергию, теплоемкость и положение центра тяжести столба газа. Рассмотреть частные случаи $\theta \ll mgh$ и $\theta \gg mgh$.

*Решение.* Для одноатомного классического газа в однородном поле силы тяжести имеем

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + mgz_i \right),$$

$$\mathcal{F} = -\theta \ln Z = -\theta \ln \left\{ \frac{1}{N!} \frac{(2\pi m\theta)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left( \int\limits_{(V)} dr\, e^{-mgz/\theta} \right)^N \right\}$$

или, выделяя в свободной энергии $\mathcal{F}(\theta, V, N)$ часть, зависящую от объема:

$$\mathcal{F}(\theta, V, N) = A(\theta, N) - N\theta \ln \left\{ \int\limits_{(V)} dr e^{-mgz/\theta} \right\}.$$

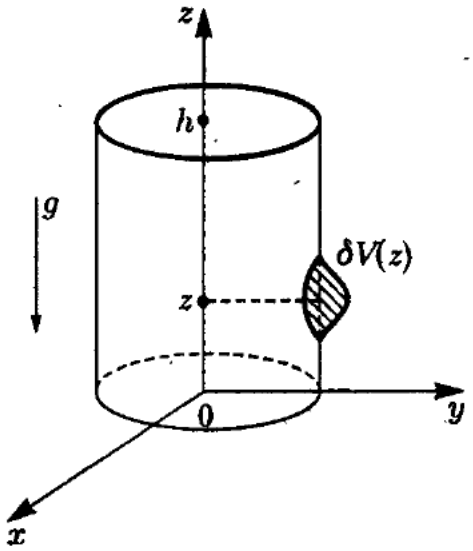



**Рис. 36.** Вариация формы сосуда при определении локальной величины давления находящегося в нем газа

Так как работа газа по «вытягиванию» (хотя бы виртуальному) стенки на высоте $z$ (рис. 36), такому, что объем системы увеличивается на $\delta V(z)$, равна $\delta W(z) = p(z)\delta V(z)$, то в условиях $\theta = \text{const}$

$$p(z) = -\frac{\mathcal{F}(\theta, V + \delta V(z), N) - \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\delta V(z)} = \left( -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V(z)} \right)_\theta =$$

$$= N\theta \frac{e^{-mgz/\theta} \delta V(z)}{\int\limits_{(V)} e^{-mgz/\theta}\, dr\, \delta V(z)} = \frac{N\theta}{V} \frac{e^{-mgz/\theta}}{(1/h) \int\limits_0^h e^{-mgz/\theta}\, dz} = \frac{N\theta}{V} \frac{mgh/\theta}{1 - e^{-mgh/\theta}} e^{-mgz/\theta}.$$

Это известное барометрическое распределение (для сравнения методик его получения см. чисто термодинамический подход к барометрическим распределениям в томе 1).

Внутренняя энергия системы определяется в соответствии с общими формулами:

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z^{1/N}}{\partial \theta} = \frac{3}{2}\theta + \theta \left( 1 - \frac{mgh/\theta}{e^{mgh/\theta} - 1} \right).$$

Так как удельная внутренняя энергия $\varepsilon = \overline{p^2/2m} + \overline{mgz}$, то из сравнения этих двух выражений для $\varepsilon$ сразу получаем для $z$-координаты центра тяжести столба газа

$$\bar{z} = \frac{\theta}{mg} \left( 1 - \frac{mgh/\theta}{e^{mgh/\theta} - 1} \right).$$

Если высота сосуда $h$ невелика по сравнению с величиной $\theta/mg$ (для воздуха, например, при температуре $T \sim 300$ К $\theta/mg \sim 10$ км), т. е. в частном случае $mgh/\theta \ll 1$, имеем

$$\varepsilon \cong \frac{3}{2}\theta, \quad C_{VN} \cong \frac{3}{2}, \quad \bar{z} \cong \frac{h}{2}.$$

В противоположном случае $mgh \gg 1$ (бесконечно высокий сосуд с идеальным газом)

$$\varepsilon \cong \frac{5}{2}\theta, \quad C_{VN} \cong \frac{5}{2}, \quad \bar{z} = \frac{\theta}{mg}. \qquad \triangleright$$

**Задача 43.** Во вращающемся цилиндре (объем $V$, радиус $R$, угловая скорость $\omega$) находится моль идеального газа. Определить его свободную и внутреннюю энергии относительно неподвижной системы координат.

*Решение.* Переходя во вращающуюся систему координат, относительно которой система покоится (а, следовательно, мы можем использовать все стандартные формулы гиббсовской статистики), мы должны ввести внутри сосуда «поле» центробежной силы инерции $U_{\text{цб}}(r)$:

$$F_{\text{цб}} = m\omega^2 r = -\frac{\partial}{\partial r}U_{\text{цб}}, \quad U_{\text{цб}}(r) = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}$$

(константу в $U_{\text{цб}}(r)$ мы опустили). Тогда в соответствии с общими формулами § 6, п. ж) после взятия несложных интегралов получаем, выделяя стандартный результат для случая $\omega = 0$,

$$\mathscr{F} = -\theta \ln Z = \mathscr{F}_0 - N\theta \ln\left[\frac{2\theta}{m\omega^2 R^2}\left(\exp\left\{\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}\right\} - 1\right)\right],$$

$$\mathscr{E} = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} = \mathscr{E}_0 + N\theta\left(1 - \frac{\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}}{1 - \exp\left\{-\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}\right\}}\right).$$

Давление в сосуде на расстоянии $r$ от оси вращения мы можем получить способом, использованным в предыдущей задаче. Разделив его на температуру, получим для распределения плотности числа частиц (для сравнения, см. термодинамический метод рассмотрения этой же задачи в томе 1, задача 20)

$$n(r) = \frac{p(r)}{\theta} = \frac{N}{V}\,\frac{\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}}{\exp\left\{\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}\right\} - 1}\exp\left\{-\frac{m\omega^2 r^2}{2\theta}\right\},$$

Момент количества движения всего газа можно рассчитать непосредственно:

$$M = \int_0^R mr^2\omega n(r)\cdot 2\pi r\,dr = -\frac{2N\theta}{\omega} + \frac{2N\theta}{\omega}\,\frac{\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}}{1 - \exp\left\{-\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}\right\}},$$

а можно было воспользоваться и термодинамическим соотношением, так как обобщенной координате $\omega$ соответствует термодинамическая сила $M = (-\partial\mathscr{F}/\partial\omega)_{\theta N}$.

Внутренняя энергия системы по отношению к невращающемуся наблюдателю будет равна

$$\mathscr{E}_{\text{неподв}} = \mathscr{E} + M\omega = \mathscr{E}_0 + N\theta\left(\frac{\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}}{1 - \exp\left\{-\frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}\right\}} - 1\right),$$

теплоемкость $C_{VN} = \partial\mathscr{E}_{\text{неподв}}/\partial\theta$ и т. д. $\triangleright$

# § 9. Теорема о распределении средней энергии по степеням свободы. Теорема о вириале

**Задача 44.** С помощью канонического распределения вывести теорему о равнораспределении средней энергии по степеням свободы классической статистической системы и, используя эту теорему, определить теплоемкость многоатомного идеального газа и твердого тела.

*Решение.* Пусть система состоит из $N$ частиц, имеющих помимо трансляционных еще по $s$ внутренних степеней свободы, и пусть движение системы описывается уравнениями классической механики. Тогда микроскопическое состояние такой системы фиксируется точкой в $2 \times (3+s)N$-мерном фазовом пространстве импульсов и координат $x = (p, q)$. Пусть $x_k$ — одна из компонент классического вектора состояния $x$ (координата или импульс), такая, для которой гамильтониан $H(x)\big|_{x_k \to \pm\infty} \to +\infty$. Обозначая $(dx)_k = dx_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} \dots dx_{2(3+s)N}$, для среднего по распределению Гиббса $w(x) = Ce^{-H(x)/\theta}$ от величины $x_k \partial H(x)/\partial x_k$, называемой часто вириалом, будем иметь

$$\overline{x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}} = \int (dx)_k \int_{-\infty}^{+\infty} dx_k x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} Ce^{-H/\theta} =$$

$$= \int (dx)_k \left[-\theta x_k Ce^{-H(x)/\theta}\right]_{x_k=-\infty}^{x_k=+\infty} + \theta \int (dx)_k \int_{-\infty}^{+\infty} dx_k Ce^{-H(x)/\theta}.$$

Последний интеграл равен единице в силу нормировки распределения $w(x)$, а подстановка $x_k = \pm\infty$ в первом слагаемом дает нуль, так как экспонента $e^{-H(x)/\theta}$ при $x_k \to \infty$ стремится к нулю быстрее, чем растет первая степень самого $x_k$. Поэтому получаем

$$\overline{x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}} = \theta, \quad \text{или} \quad \overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = \theta, \quad \overline{r_k \frac{\partial H}{\partial r_k}} = \theta.$$

Полученное утверждение по своему содержанию напоминает известную теорему Клаузиуса (R. Clausius, 1870) о вириале для механических систем с потенциальными силами взаимодействия, которая утверждает (в формулировке, приближенной к нашему случаю), что если движение механической системы происходит в ограниченной области координатного пространства (у нас оно ограничено объемом $V$) и с ограниченными скоростями (у нас энергия системы $\mathscr{E}$ не бесконечна), т.е. движение $x(t)$ в фазовом пространстве финитно, то

$$\widetilde{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = \widetilde{r_k \frac{\partial H}{\partial r_k}},$$

где волнистой чертой обозначено среднее по времени, а $r_k$ и $p_k$ — канонически сопряженные координаты и импульс. Для конструкции, в которую входит среднее от $r_k \partial H/\partial r_k$ (см. задачу 46), Клаузиус придумал название *вириал*, которое перешло на саму величину $r_k \partial H/\partial r_k$, а затем проникло в статистическую механику, а для аналогичной конструкции с $p_k \partial H/\partial p_k$ — термин *эргал*, который как-то не привился. Доказательство сформулированной выше теоремы настолько элементарно, что его проще привести, чем комментировать: так как согласно уравнениям движения Гамильтона

$$\frac{d}{dt} p_k r_k = \dot{p}_k r_k + p_k \dot{r}_k = -r_k \frac{\partial H}{\partial r_k} + p_k \frac{\partial H}{\partial p_k},$$

то, обозначая $p_k r_k = f(t)$, имеем для среднего по времени от $\dot{f}(t)$ с учетом конечности величины $f(t)$ при любых $t$

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^\infty \dot{f}(t)\, dt = \frac{f(T) - f(0)}{T}\bigg|_{T\to\infty} = 0,$$

что и доказывает теорему о вириале.

Доказанная нами статистическая теорема отличается от механической не только способом усреднения, но и точно определенной величиной самого среднего, значение которого одинаково для любых $k$.

Так как гамильтониан классической системы

$$H = \sum_k p_k \dot{r}_k - L = \sum_k p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} - (T - U) = T + U,$$

то, представляя полную кинетическую энергию $T$ в виде $T = \sum_k T_k$, имеем для кинетической энергии, соответствующей движению вдоль $k$-й степени свободы,

$$T_k = \frac{1}{2} p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}.$$

Усредняя это выражение по классическому распределению Гиббса, получаем, что *на каждую степень свободы классической статистической системы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $\theta/2$.* Полная средняя кинетическая энергия системы $N$ частиц с $s$ степенями свободы сверх трансляционных равна

$$\overline{T} = \frac{1}{2} \sum_k \overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = N \frac{3+s}{2} \theta.$$

Вторая часть статистической теоремы о вириале, $\overline{r_k \partial H/\partial r_k} = \theta$, имеет более ограниченное применение ввиду сложной в общем случае структуры части гамильтониана $H_1$, включающего взаимодействие частиц друг с другом. Однако один частный случай очень интересен. Пусть в рассматриваемой классической системе имеются колебательные степени свободы. Тогда для каждой из них

$$H_k = \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{m_k \omega_k^2 x_k^2}{2} = \frac{1}{2}\left(p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} + x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}\right),$$

и поэтому средняя потенциальная энергия, приходящаяся на такую степень свободы, равна средней кинетической энергии

$$\overline{\frac{m_k \omega_k^2 x_k^2}{2}} = \overline{\frac{p_k^2}{2m_k}} = \frac{\theta}{2}.$$

В итоге получаем следующее утверждение, называемое *теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы классической равновесной системы: на каждую трансляционную и каждую вращательную степени свободы приходится средняя кинетическая энергия $\theta/2$, на каждую колебательную степень свободы — энергия $\theta/2 + \theta/2 = \theta$.*

Рассмотрим простейшие примеры использования этой теоремы. Если система — идеальный газ, то трансляционное и вращательное движения свободы не сопровождаются изменением их потенциальных энергий. Пусть газ состоит из $n$-атомных молекул, не лежащих на одной прямой ($n \geqslant 3$). Полное число степеней свободы молекул равно $3n$, из них 3 трансляционных (умножаем на $\theta/2$), 3 вращательных (умножаем на $\theta/2$) и оставшихся $(3n-6)$ колебательных (умножаем на $\theta$), откуда для удельной внутренней энергии $\varepsilon = \mathscr{E}/N$ такого газа и его теплоемкости $c_{VN} = \partial\varepsilon/\partial\theta$ имеем

$$\varepsilon = 3(n-1)\theta, \quad c_{VN} = 3(n-1).$$

Если же $n$ атомов образуют линейную цепочку ($n \geqslant 2$), то расклад чисел степеней свободы будет иным: 3 трансляционных (по $\theta/2$), 2 независимых вращения (по $\theta/2$) и $(3n-5)$ собственных колебаний (по $\theta$), в итоге будем иметь

$$\varepsilon = 3\left(n - \frac{5}{6}\right)\theta, \quad c_{VN} = 3\left(n - \frac{5}{6}\right).$$

Наконец, рассматривая твердое тело как классическую систему $N$ упруго связанных атомов (как макроскопическую $N$-атомную молекулу), для его внутренней энергии сразу получим

$$\mathscr{E} = 3(N-1)\theta \overset{as}{=} 3N\theta, \quad \varepsilon = \frac{\mathscr{E}}{N} = 3\theta.$$

Удельная теплоемкость такого классического кристалла будет равна $c = \partial\varepsilon/\partial\theta = 3$ (в пересчете температуры на градусы Кельвина соответствующая молярная теплоемкость равна $C_{\text{моль}} = N_0 \cdot 3k \cong 6$ кал/моль·град). Это известный закон Дюлонга и Пти (P. Dulong, F. Petit, 1819).

Пример использования теоремы при рассмотрении равновесного электромагнитного излучения см. гл. 2 данного тома. ▷

**Задача 45.** Для классической системы, взаимодействие частиц которой не зависит от их скоростей, а зависимость гамильтониана от импульсов частиц определяется как $T = \sum_{i=1}^{N} E(p_i)$, где

$$E(p) = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4},$$

определить среднее значение $\overline{p_\alpha^2/2M}$, $(\alpha = x, y, z)$ и $\overline{p^2/2M}$, где в соответствии с релятивистской механикой $M = m/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ и $p_\alpha = Mv_\alpha$.

*Решение.* Так как в нашем случае

$$\frac{\partial H}{(\partial p_i)_\alpha} = \frac{\partial T}{(\partial p_i)_\alpha} = \frac{\partial E(p_i)}{(\partial p_i)_\alpha},$$

то, опуская индекс частицы, имеем, используя $p^2 = M^2v^2$,

$$p_\alpha \frac{\partial E(p)}{\partial p_\alpha} = \frac{c^2p_\alpha^2}{\sqrt{c^2m^2v^2 + m^2c^4}} = \frac{p_\alpha^2\sqrt{1 - v^2/c^2}}{m},$$

откуда после усреднения и использования результата задачи 44 получаем

$$\frac{\overline{p_\alpha^2}}{2M} = \frac{\overline{Mv_\alpha^2}}{2} = \frac{\theta}{2}, \quad \frac{\overline{p^2}}{2M} = \frac{\overline{Mv^2}}{2} = \frac{3}{2}\theta. \qquad ▷$$

**Задача 46.** Показать, что полный вириал системы $C$ (обозначение — от имени Clausius)

$$C = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \overline{\mathbf{F}_i\mathbf{r}_i}$$

(в отличие от вириала Клаузиуса усреднение в нем проводится не по времени, а по классическому каноническому распределению Гиббса), где $\mathbf{F}_i$ — сила, действующая на $i$-ю частицу, $\mathbf{r}_i$ — ее координата, в случае потенциальности сил $\mathbf{F}_i$ равен средней кинетической энергии всех частиц системы

$$C = \overline{T} = N \cdot \frac{3}{2}\theta.$$

*Решение.* Так как сила, действующая на $i$-ю частицу, равна $\mathbf{F}_i = -\partial H/\partial \mathbf{r}_i$, и все средние от $r_k\partial H/\partial r_k$ одинаковы, то

$$C = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \overline{\mathbf{r}_i\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}} = \frac{1}{2}N\left(\overline{x_i\frac{\partial H}{\partial x_i}} + \overline{y_i\frac{\partial H}{\partial y_i}} + \overline{z_i\frac{\partial H}{\partial z_i}}\right) = N \cdot \frac{3}{2}\theta,$$

и теорема Клаузиуса о вириале доказана.

С практической точки зрения эта теорема мало что дает по уже указанным ранее причинам. Если наша система — идеальный газ (т. е. $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$), то в гамильтониане кроме $T$ остается только взаимодействие частиц с внешним полем $U = \sum_i U(\mathbf{r}_i)$. Поле $U(\mathbf{r})$ может быть любым, включая потенциал непроницаемой стенки (см. гл. 1, § 6, п. е)). Но мы

сейчас рассмотрим частный случай, когда система помещена в поле $U(r) = Ar^k$ ($k$ — степень однородности функции $U(r)$, $U(\lambda r) = \lambda^k U(r)$). Тогда согласно теореме о вириале

$$\overline{T} = N \cdot \frac{3}{2}\theta = \frac{k}{2}\overline{U},$$

откуда для внутренней энергии системы

$$\mathscr{E} = \overline{T} + \overline{U} = \frac{k+2}{k}\overline{T} = N\frac{k+2}{k} \cdot \frac{3}{2}\theta.$$

Если поле $U(r)$ — это трехмерная осцилляторная яма, в которой находится вся наша система, то $k = 2$ и внутренняя энергия газа равна $\mathscr{E} = N \cdot 3\theta$ (как для классического кристалла, так как результат не зависит от величин собственных частот осцилляторов).

Интересен случай, когда $k = -1$, т. е. поле $U(r) = -A/r$ — это поле гравитирующего центра или электрического заряда. Результаты вроде бы получаются сразу, и с точки зрения чистой механики они естественны, так как для кругового движения классического электрона около ядра (или планеты около солнца) согласно школьным формулам

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r},$$

и усреднение этого точного соотношения вроде бы ничего не должно изменить. Однако это впечатление обманчиво: теорема, доказанная в задаче 44, для этого случая не применима, так как вопреки ее условию $e^{-H/\theta}|_{r\to\infty} \neq 0$. Об этом же свидетельствует и тот факт, что поле $-A/r$ не может удержать статистическую систему от ее рассеивания, не может служить «стенками», как, например, поле $U = ar^2$, так как нормировочный интеграл больцмановского распределения

$$4\pi \int_0^\infty \exp\left\{\frac{mM\gamma}{r\theta}\right\} r^2\, dr \to \infty$$

расходится на верхнем пределе как $4\pi R^3/3$ (эту расходимость можно пресечь, только введя непроницаемый барьер, т. е. по существу поставить стенку, препятствующую частицам улетать из системы) и на нижнем пределе ввиду $e^{1/r} \to \infty$ при $r \to 0$ (эту расходимость можно остановить, введя конечный радиус $R_0$ гравитирующей массы или иона, т. е. тоже поставить стенку, мешающую частицам падать на центр). Физическая причина этой утечки частиц достаточно очевидна (даже если поступиться принципом и отказаться от столкновения частиц друг с другом): в статистической системе, характеризуемой определенным значением температуры, частицы в поле $-A/r$ не ходят по кругу, их скорости распределены хотя и по Максвеллу, но в диапазоне $-\infty < p_\alpha < +\infty$, т. е. помимо замкнутых траекторий всегда будут и гиперболические (об этом позаботится термостат, обеспечивающий температурное состояние газа — случай $\theta = 0$ у нас исключен).

Кстати, однородное поле силы тяжести Земли $U = mgz$ может удержать статистическую систему, как мы убедились в этом, решая задачу 42, и удовлетворяет условию теоремы, доказанной в задаче 44: величина $z\frac{\partial H}{\partial z}\exp\{-H/\theta\}$ обращается в нуль и при $z = +\infty$, и при $z = 0$. Рассматривая задачу как одномерную, имеем для коэффициента однородности $k = 1$, поэтому согласно теореме о вириале

$$N\frac{\overline{p_z^2}}{2m} = N\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}N\overline{mgz},$$

откуда сразу следует $\bar{z} = \theta/mg$ и выражение для удельной внутренней энергии (сразу учтем еще две степени свободы — свободной движение вдоль осей $x$ и $y$)

$$\varepsilon = 2\frac{\theta}{2} + \frac{1+2}{k}\frac{\theta}{2} = \frac{5}{2}\theta$$

и т. д. ▷

**Задача 47.** Для системы с центральным взаимодействием частиц друг с другом

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i|) + V_{\text{ст}}$$

выделить в полном вириале $C$ часть, учитывающую взаимодействие газа со стенками, и связать уравнение состояния системы со средним «вириалом» потенциала взаимодействия частиц друг с другом.

*Решение.* Рассмотрим какие-либо две частицы системы $i$ и $j$. Так как по третьему закону Ньютона $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$, то вклад в вириал $C$ от этой пары частиц будет иметь вид

$$-\frac{1}{2}(\mathbf{r}_i\mathbf{F}_{ij} + \mathbf{r}_j\mathbf{F}_{ji}) = \frac{1}{2}\frac{\partial\Phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2}r_{ij}\frac{\partial\Phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}},$$

где обозначено $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Число таких пар в системе $N$ частиц равно $N(N-1)/2 \cong N^2/2$, а после усреднения вклады от них все равны друг другу.

Далее, со стороны площадки $d\Sigma$ оболочки, в которую заключен газ, на систему действует сила $-p\mathbf{n}\,d\Sigma$, где $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к элементу поверхности $d\Sigma$, $p$ — давление, поэтому полный вклад в вириал $C$ от силы, обусловленной действием на газ ограничивающей его оболочки, будет равен

$$C_{\text{ст}} = \frac{1}{2}p\int\limits_{(\Sigma)} \mathbf{n}\mathbf{r}\,d\Sigma = \frac{1}{2}p\int\limits_{(V)} \operatorname{div}\mathbf{r}\,d\mathbf{r} = \frac{3}{2}pV,$$

где мы, переходя от интегрирования по поверхности $\Sigma$ к интегрированию по объему $V$, воспользовались известной теоремой Гаусса, а также учли, что $\operatorname{div}\mathbf{r} = 3$. Таким образом, собирая все вместе, получаем еще одну запись теоремы о вириале:

$$C = N\frac{3}{2}\theta = \frac{3}{2}pV + \frac{1}{2}\frac{N(N-1)}{2}\overline{r_{12}\frac{\partial\Phi(r_{12})}{\partial r_{12}}},$$

откуда следует уравнение состояния

$$pv = \theta - \frac{1}{6}N\overline{\left(r_{12}\frac{\partial\Phi(r_{12})}{\partial r_{12}}\right)}.$$

Расчет второго слагаемого в правой части — это одна из основных проблем теории неидеальных классических систем (см. гл. 3 данного тома), которая обычно решается в каком-либо приближении.

Здесь же мы рассмотрим простую ситуацию, когда потенциал взаимодействия частиц является однородной функцией $k$-й степени, $\Phi(r) = Ar^k$. Тогда сразу

$$pv = \theta - \frac{1}{6}kN\overline{\Phi(r)} = \theta - \frac{1}{3}k\frac{\overline{H_1}}{N},$$

где $\overline{H_1} = \mathcal{E} - 3N\theta/2$ — средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом. В гл. 3 мы увидим, что эта формула имеет место для классической нерелятивистской плазмы ($k = -1$), в которой кулоновское взаимодействие подправлено на малых и больших расстояниях (учтена конечность размеров ионов, а также экранировка за счет существования зарядов с противоположными знаками). ▷

**Задача 48.** Полагая, что в разреженном газе с короткодействием, таком, что $R_0 \ll a = \sqrt[3]{V/N}$, где $R_0$ — радиус взаимодействия частиц друг с другом (т. е. $\Phi(R) = 0$ при $R > R_0$), вероятность одной частице находиться на расстоянии $R$ от другой определяется больцмановской экспонентой

$$w(R) = Ce^{-\Phi(R)/\theta},$$

определить поправку на неидеальность в общем уравнении состояния, полученном в предыдущей задаче.

*Решение.* Прежде всего необходимо определить нормировочную константу $C$. Так как $e^{-\Phi(R)/\theta} \neq 1$ только при $R < R_0$, то, выделяя эту область интегрирования, имеем для макроскопической системы

$$1 = C \int\limits_{(V)} e^{-\Phi(R)/\theta}\, d\mathbf{R} = C\left(V + \frac{4}{3}\pi R_0^3 A\right) \overset{\text{as}}{=} CV,$$

где мы учли, что интеграл

$$\int\limits_0^\infty \left(e^{-\Phi(R)/\theta} - 1\right) 4\pi R^2\, dR = \int\limits_0^{R_0} \left(e^{-\Phi(R)/\theta} - 1\right) 4\pi R^2\, dR = \frac{4}{3}\pi R_0^3 A$$

является конечной и неаддитивной величиной, откуда

$$w(R) \overset{\text{as}}{=} \frac{1}{V} e^{-\Phi(R)/\theta},$$

и мы имеем, записывая среднее от $r_{12}\, \partial\Phi(r_{12})/\partial r_{12}$ в явном виде,

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{1}{6}\frac{1}{\theta}\frac{N}{V} \int\limits_0^\infty R\Phi'(R) e^{-\Phi(R)/\theta} 4\pi R^2\, dR,$$

где штрих означает взятие производной по $R$. Если ввести функцию

$$f(R) = e^{-\Phi(R)/\theta} - e^{-\Phi(R)/\theta}\big|_{R\to\infty} = e^{-\Phi(R)/\theta} - 1$$

(так называемая функция Майера, более подробно см. гл. 3 данного тома), то второе слагаемое в уравнении состоянии можно преобразовать к более удобному виду:

$$\frac{pv}{\theta} = 1 + \frac{2\pi}{3v} \int\limits_0^\infty R^3 f'(R)\, dR = 1 - \frac{1}{2v} \int\limits_0^\infty f(R) 4\pi R^2\, dR = 1 - \frac{1}{2v}\beta_1(\theta),$$

где

$$\beta_1(\theta) = \int f(R)\, d\mathbf{R}$$

— так называемый первый неприводимый интеграл Майера. Более подробное исследование этого приближения и рассмотрение следствий из уже полученного результата см. в гл. 3 данного тома. Сейчас же только отметим, что полученная с помощью теоремы о вириале в самом грубом приближении поправка к уравнению состояния идеального газа пропорциональна малому параметру $\frac{4}{3}\pi R_0^3/v$ ($\frac{4}{3}\pi R_0^3$ — фактическая область интегрирования в $\beta_1(\theta)$), а так как $1/v = n$, то мы на самом деле получили первый член разложения по плотности. Приближение можно улучшать, появятся члены $\sim n^2$ и т. д., и это разложение по степеням плотности (или по степеням $1/v$) стали называть вириальным (по его первоначальному происхождению) даже тогда, когда способ его получения никак с теоремой о вириале не связан. ▷

## § 10. Закон соответственных состояний

В томе 1, гл. 1, задаче 53 мы на макроскопическом уровне сформулировали закон соответственных состояний для систем, феноменологические уравнения состояния которых $p = p(\theta, v)$ включают два параметра, индивидуализирующих данную систему (например, в уравнениях Ван дер Ваальса или Дитеричи — это параметры $a$ и $b$). В классической статистической механике мы можем обосновать существование такого закона подобия, не используя при этом готовых уравнения состояния, масштабов критического состояния и даже не рассчитывая статистического интеграла.

**Задача 49.** Полагая, что потенциал взаимодействия двух частиц классической системы имеет вид $\Phi(R) = U_0\Psi(R/d)$, например предложенный в гл. 1, § 1 (см. рис. 1) обобщенный потенциал Ленарда-Джонса

$$\Phi(R) = U_0\frac{m}{m-n}\left(\frac{n}{m}\right)^{n/(m-1)}\left[\left(\frac{d}{R}\right)^m - \left(\frac{d}{R}\right)^n\right],$$

где $m > n$, $U_0$ — максимальная глубина ямы притяжения, $d$ — эффективный размер молекулы (при $R < d$ — интенсивное отталкивание частиц), показать, что уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ и $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$ можно записать в форме, не содержащей ни $U_0$, ни $d$, т. е. показать, что все системы с одним типом взаимодействия $\Psi$ (по разным значениям $U_0$ и $d$) описываются одними и теми же уравнениями состояния.

*Решение.* Полагая

$$H = \sum_{1\leqslant i\leqslant N}\frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = H_0 + H_1,$$

имеем для интеграла состояний $Z = Z_0Q$ где конфигурационный интеграл можно записать, переходя к переменной интегрирования $\rho = \mathbf{r}/d$ и обозначая $\tau = \theta/U_0$, в виде

$$Q(\theta, V, N) = \frac{1}{V^N}\int e^{-H_1/\theta}\,d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N = \left(\frac{d^3}{V}\right)^N\int\exp\left\{-\frac{U_0}{\theta}\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\Psi(\rho_{ij})\right\}d\rho_1\ldots d\rho_N =$$

$$= Q\left(\tau, \frac{V}{d^3}, N|\Psi\right) \overset{\text{as}}{=} [q(\tau, \varphi|\Psi)]^N,$$

где мы обозначили безразмерный объем $\varphi = v/d^3$, а функциональную зависимость от вида функции $\Psi$ поставили после черты.

Напишем теперь уравнение состояния

$$p = \theta\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{\theta}{v} + \theta\frac{\partial \ln q}{\partial\varphi}\,\frac{1}{d^3}.$$

Обозначив безразмерное давление $\pi = pd^3/U_0$, получаем

$$\pi = \frac{\tau}{\varphi}\left(1 + \varphi\frac{\partial \ln q(\tau, \varphi|\Psi)}{\partial\varphi}\right) = \pi(\tau, \varphi|\Psi).$$

Так как внутренняя энергия $\mathscr{E} = \theta^2\partial \ln Z/\partial\theta$, то для удельной теплоемкости $c_{VN} = \partial\varepsilon/\partial\theta$ получаем

$$C_{VN} = \frac{3}{2} + \frac{\partial}{\partial\tau}\tau^2\frac{\partial \ln q(\tau, \varphi|\Psi)}{\partial\tau} = C_{VN}(\tau, \varphi|\Psi).$$

Таким образом, мы приходим к микроскопической формулировке закона соответственных состояний (или закона подобия): *если для ряда классических систем потенциалы взаимодействия частиц друг с другом подобны* (т. е. определяются одной и той же функцией $\Psi$, но разными значениями $U_0$ и $d$), *то зависимость термодинамических характеристик, выраженная в безразмерных единицах* $\tau = \theta/U_0$, $\varphi = v/d^3$ (при этом безразмерное давление $\pi = pd^3/U_0$), *имеет один и тот же вид, и поэтому, будучи определенной* (например, экспериментально) *для одной из них, может быть перенесена на другие, для которых это определение по каким-либо причинам затруднено.*

Необходимо сделать несколько замечаний. Во-первых, установленный закон действует только в рамках классического приближения. В общем случае он не имеет места.

Во-вторых, сформулированное положение доказано для одноатомного классического газа. Если дополнительно существуют внутренние степени свободы, то возникает несколько безразмерных комбинаций, например, для температуры $\tau$, в то время как в приведенной выкладке существенно было наличие только двух параметров $U_0$ и $d$.

Наконец, в третьих. Пусть внутренние движения происходят независимо от трансляционного. Тогда статистический интеграл распадается на произведения $Z = Z_{\text{трансл}} \cdot Z_{\text{внутр}}$, причем в случае, когда отдельные виды внутренних движений (вращения, колебания и т. д.) не зависят друг от друга (см. гл. 2, § 3 данного тома), это распадение на сомножители продолжится, $Z_{\text{внутр}} = Z_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{колеб}} \cdot \ldots$, а все термодинамические величины, связанные с $\ln Z$, будут представлены в виде суммы независимых частей. Для трансляционной части, как мы видели, закон соответственных состояний установить можно, причем так как при сделанных выше предположениях объем $V$ входит только в $Z_{\text{трансл}}$, а давление $p = \theta \partial \ln Z / \partial V$, то уравнение состояния $\pi = \pi(\tau, \varphi)$ будет нечувствительно к наличию внутренних движений в молекулах. Для теплоемкости будет по-другому, к трансляционной части $c_{VN}(\theta, \varphi)$ прибавятся $c_{\text{вращ}}$, $c_{\text{колеб}}$ и т. д., причем ввиду самой структуры статистической суммы (классической или квантовой — здесь это уже не существенно) $\sum_n e^{-E_n/\theta}$ по квантовым числам, соответствующим внутренним состояниям молекул, эти выражения будет определяться только конструкцией молекулы (т. е. видом спектра $E_n$) и только одним безразмерным параметром $\tau_{\text{внутр}}$. Таким образом, для каждого независимого внутреннего движения (каждого колебания, каждого вращения и т. д.) существует в своем масштабе температуры $\tau = \theta/\theta_{\text{внутр}}$ свой индивидуальный закон подобия для соответствующей части $c_{\text{внутр}} = c_{\text{внутр}}(\tau)$ общего калорического уравнения состояния. ▷

# Глава 2

# Идеальные системы в статистической механике

Следуя традиции, мы назвали в гл. 1, § 6 идеальным газом систему, гамильтониан которой не содержал членов, описывающих взаимодействие частиц друг с другом. В то же время, как мы отмечали в гл. 1, § 3, системы $N$ тел, рассматриваемые в статистической физике, идеальными не могут быть в принципе: исключение взаимодействия частиц друг с другом, исключение релаксационных механизмов, в своей основе связанных с переходами системы из одних микроскопических состояний в другие, превращают эти системы в нетермодинамические.

Однако при рассмотрении полностью равновесных систем мы нашли в гл. 1 возможность описывать их микроскопические состояния (в форме смешанных квантовомеханических состояний) с помощью гиббсовской функции распределения $w_n = e^{-E_n/\theta}$, которая вообще не содержит никакой информации об этих переходах. Мы знаем, что переходы $n \to n'$, динамическая причина которых $\delta H$ не учтена в определяющем рассматриваемую систему гамильтониане $H$, существуют обязательно, так как именно они все время (в рамках квазистатической в термодинамическом понимании теории) поддерживают гиббсовскую структуру смешанного состояния. В кинетической части курса (см. том 3) мы более подробно обсудим этот вопрос, а сейчас только заметим, что при стремлении системы к равновесному состоянию роль этих переходов в формировании такого состояния, несмотря на присутствие $\delta H$ (т. е. генератора этих переходов), постепенно сходит на нет. В предельном случае статистического равновесия этих переходов как будто нет совсем, т. е. система чистых состояний $n$, описываемых собственными функциями оператора Гамильтона, $H\psi_n = E_n\psi_n$, образует в этом смысле идеальную систему. (Напомним только, что в большинстве физически интересных случаев эти состояния, к сожалению, нам точно не известны.) Так как распределение $w_n$ через нормировочную сумму $Z$ (или через свободную энергию $\mathscr{F} = -\theta \ln Z$) определяет всю термодинамику системы, то присутствие этих релаксационных процессов вообще не отразится и на макроскопических характеристиках равновесной системы.

Таким образом, мы видим, что сама возможность использования представлений об идеальных системах вполне допускается структурой гиббсовской теории: всякая модель, для которой уравнение $H\psi_n = E_n\psi_n$ точно решается (напомним, что в этом случае $E_n$ — действительные величины и $\psi_n$ — стационарные состояния с бесконечным временем жизни), с формальной точки зрения может быть представлена как идеальная система «невзаимодействующих» собственных состояний (или собственных колебаний, независимых «мод», резонансов и т. п.).

В общем случае, конечно, невозможно сформулировать рецепт, как смоделировать реальную физическую систему, т. е. какую структуру гамильтониана $H$ надо выбрать для ее микроскопической конкретизации (выбор гамильтониана — это исходный момент статистического рассмотрения), так чтобы, с одной стороны, он учитывал те микроскопические особенности системы, которые через сосчитанную с помощью его собственных значений $E_n$ статистическую сумму $Z$ объяснили бы характерные ее макроскопические свойства, а с другой — чтобы неучтенная в модели $H$

часть $\delta H$ при включении ее в стационарную задачу не давала бы дополнительного существенного вклада в $Z$, заметно искажающего результаты, полученные без учета $\delta H$.

Вопрос о моделировании реальной физической системы — это вообще один из самых тонких вопросов любой теории. При моделировании же идеальной системы мы дополнительно должны удовлетворить еще и формальному требованию: сам смысл привлечения к рассмотрению идеальной системы требует, чтобы эта модель допускала точное рассмотрение вплоть до расчета суммы $Z$. Примеров таких моделей в статистической механике, к сожалению, очень немного. Самая простая возможность образовать идеальную систему — опустить взаимодействие частиц друг с другом, как это мы сделали в гл. 1 на примере классического газа. При этом интеграл $Z_0$ у нас без особого труда рассчитался до конца, и вся задача сыграла роль неплохого показательного примера. Однако ограничение роли взаимодействия частиц только функциями организатора равновесного состояния идеального газа — это, вообще говоря, роскошь, оправданная лишь при рассмотрении достаточно разреженных систем. Для более плотных сред роль этих взаимодействий становится уже существенной, и их учет перерастает в основную проблему всей равновесной статистической теории.

Итак, краткое резюме и несколько общих соображений в защиту идеальных систем.

1. Идеальные системы в статистической теории — это условное понятие, использование которого в равновесной теории стало возможным благодаря тому, что равновесные статистические распределения не содержат никакой информации о механизмах достижения системой равновесного состояния и поддержания его во время любых квазистатистических процессов.

2. Рассмотрение идеальных систем — это не только показательные примеры, иллюстрирующие применение общих формул. Рассмотрение точно решаемых систем во всех разделах теоретической физики помогает понять некоторые общие вопросы, связанные со структурой теории в целом, с трудностями какого-либо подхода, особенностями характерных величин и т. д.

3. Идеальная система может быть использована в качестве простейшей модели равновесной системы типа газа. Однако формальное условие идеальности — малость энергии взаимодействия частиц друг с другом $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ по сравнению с их кинетической энергией — реально не осуществляется: кинетическая энергия меняется в пределах $0 \leqslant p^2/2m < \infty$, а величина $\Phi(R)$ для реалистического взаимодействия (см. гл. 1, § 1) — в пределах $-U_0 \leqslant \Phi(R) < \infty$. Можно выдвинуть физический критерий идеальности газа

$$R_0 \leqslant \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = a,$$

где $R_0$ — радиус взаимодействия частиц друг с другом, $a$ — среднее расстояние между ними. Тогда носителями энергии в системе будут в основном свободно летающие частицы, а не сжатые, как пружины, на короткий миг соударения молекулы, т. е. в среднем это выглядит как критерий $\overline{p^2/2m} \gg \overline{\Phi(R)}$, который без знака среднего, как мы видели, не реализуется. С микроскопической точки зрения это приближение связано с пренебрежением в общем гамильтониане частью $H_1$:

$$H = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} H_i + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi_{ij} = H_0 + H_1 \to H_0 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} H_i.$$

4. Идеальный газ — это нулевое приближение в любой теории, связанной с учетом члена $H_1$, в частности, в теории возмущений и ее модификациях. Необходимым моментом таких теорий является естественное условие, чтобы возможность точного аналитического расчета реализовалась не только по отношению к нулевому приближению, т. е. к расчету $Z_0$ и свободной энергии $\mathscr{F}_0 = -\theta \ln Z_0$, но и по отношению к поправкам, представляющим собой средние значения по гиббсовскому распределению для идеальной системы, характеризуемой гамильтонианом $H_0$.

5. Наконец, в некоторых системах, не являющихся идеальными ни в каком приближении, тепловое движение можно представить как движение отдельных возбуждений типа свободно распространяющихся волн, которые (в случае, когда они достаточно долго живут или, что то же, слабо затухают) называют квазичастицами. Если эти коллективные возбуждения (или собственные колебания) слабо рассеиваются друг на друге, то их совокупность образует своеобразный идеальный газ, берущий на себя функции обеспечения теплового движения в равновесной системе. Идея такого подхода в известной степени спровоцирована успехом статистической теории равновесного электромагнитного излучения (см. § 4), блестяще завершенной Максом Планком, — системы, в которой роль частиц играют осцилляторы свободного электромагнитного поля, которые мы называем фотонами, они же — плоские волны, число которых в том непрерывном пространстве, к которому мы привыкли, не ограничено (длина волны может доходить до нуля), и которые реально образуют идеальную систему, так как то взаимодействие фотонов друг с другом, которое индуцируется другими квантовыми полями, не может служить релаксационным механизмом установления в системе состояния термодинамического равновесия (см. том 1, гл. 1, § 5) в тех условиях, которые доступны нам (если не для создания, то хотя бы для наблюдения) в настоящее время.

## § 1. Идеальные газы. Общее рассмотрение

В этом параграфе мы не будем ограничивать себя условием вырожденности или невырожденности системы, т. е. температура может быть любой по отношению к величине $\theta_{\text{выр}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$. Мы будем полагать, что все $N$ частиц системы одинаковы (обобщение элементарно: несколькокомпонентный идеальный газ — это вложенные друг в друга химически нейтральные газы, имеющие одинаковую температуру). Микроскопическое состояние каждой частицы будем обозначать как $p_i$ — набор квантовых чисел, определяющих состояние $i$-й частицы. Например, если «частица» — это одноатомная молекула, то $p_i = (\mathbf{p}_i, \sigma_i)$, где $\mathbf{p}_i$ — импульс частицы, каждая компонента которого принимает значения (см. гл. 1, § 2)

$$(p_i)_n^{(\alpha)} = \frac{\hbar\pi}{L} n_i^{(\alpha)}, \quad n_i^{(\alpha)} = 1, 2, \ldots, \quad \alpha = (x, y, z),$$

а $\sigma_i$ — проекция ее спина, принимающая $2s+1$ значений $\sigma_i = -s, -s+1, \ldots, +s$. Собственные значения оператора $H_i$ обозначим как $E_{p_i}$. Для одноатомного нерелятивистского газа — это $E_{p_i} = p_i^2/(2m)$ (если нет внешних полей).

### а) Представление чисел заполнения

Пусть все допустимые значения квантовых чисел $p$ расположены в каком-либо заранее условленном порядке (например, импульс $p^{(\alpha)}$ — в порядке возрастания числа $n^{(\alpha)}$, спин — в порядке возрастания $\sigma$ и т. д.) на некоторой условной оси значений $p$ (рис. 37). Пусть квантовомеханическое $N$-частичное состояние идеальной

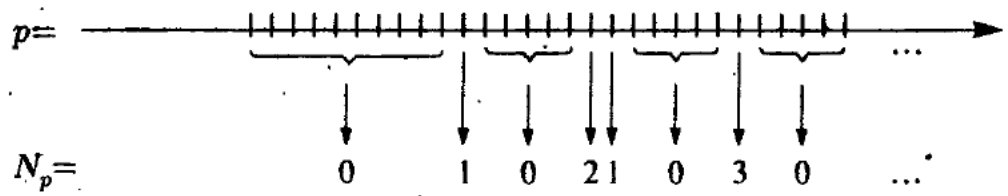



**Рис. 37.** Схема введения чисел заполнения. Вверху — ось значений $p$, под ней — число аргументов волновой функции, равных каждому из $p$

системы характеризуется волновой функцией $\psi = \psi(p_1, p_2, \ldots, p_N)$, $N$ аргументов которой $p_i$ упорядочены в смысле их расположения вдоль оси значений $p$ (условно $p_1 \leqslant p_2 \leqslant \ldots \leqslant p_N$). Такое упорядочение аргументов в волновой функции системы одинаковых частиц можно произвести всегда, так как их перестановка местами не изменяет состояния системы (см. п. в).

Сопоставим теперь каждому из допустимых значений $p$ целое неотрицательное число $N_p$, указывающее, сколько раз данное $p$ фигурирует в качестве аргумента рассматриваемой волновой функции $\psi(p_1, p_2, \ldots, p_N)$. Числа $N_p$ называются *числами заполнения*. Так как мы рассматриваем $N$-частичные состояния системы ($N$ аргументов $p$ в функции $\psi$), то набор этих чисел должен удовлетворять условию

$$\sum_p N_p = N.$$

Квантовомеханические состояния системы теперь можно фиксировать набором чисел заполнения $\{N_p\}$ (бесконечное множество нулей, единиц и т. д., подчиненное условию $\sum N_p = N$) вместо набора $\{p_i\} = (p_1, p_2, \ldots, p_N)$ (конечного при заданном $N$ множества значений), так как по данному набору $\{N_p\}$ можно однозначно воспроизвести функцию $\psi(p_1, p_2, \ldots, p_N)$, в которой мы заранее условились упорядочивать расположение аргументов (мы не выписываем саму конструкцию $N$-частичной $\psi$-функции, хорошо известно, например, что для одноатомного газа — это соответствующим образом упорядоченное произведение плоских волн, но нам это пока не нужно), т. е. теперь можно использовать набор $\{N_p\}$ в качестве общего индекса микроскопического состояния $n$.

Такое представление микроскопического состояния системы называется представлением чисел заполнения. Запишем гамильтониан идеальной системы в этом представлении. Мы имели в $p$-представлении

$$\psi_{\{p_i\}} = \psi(p_1, \ldots, p_N); \quad H = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} E_{p_i},$$

теперь же

$$\psi_{\{N_p\}} = |\ldots, N_p, \ldots\rangle; \quad H = \sum_p E_p N_p = E_{\{N_p\}}.$$

Несмотря на то, что во втором варианте сумма по $p$ имеет бесконечное число членов, все отличные от нуля ее слагаемые последовательно совпадают со слагаемыми или группами одинаковых слагаемых конечной суммы по индексу $i$.

### б) Каноническая и большая каноническая суммы

Исходное выражение для канонической суммы (мы опускаем ради простоты параметры $a$) имеет вид

$$Z(\theta, V, N) = \sum_n e^{-E_n/\theta} = \sum_{\{N_p\}:\, \sum N_p = N} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_p E_p N_p\right\}.$$

Учет обязательного дополнительного условия $N$-частичности системы $\sum_p N_p = N$ приводит к тому, что сумма по всем различным наборам чисел заполнения $\{N_p\}$ не распадается на произведение независимых сумм по каждому из чисел $N_p$. Снимем это условие, введя под знак суммы кронекеровскую $\Delta$-функцию

$$\Delta\left(N - \sum_p N_p\right) = \begin{cases} 1 & - \text{ набор } \{N_p\} \text{ таков, что } \sum_p N_p = N, \\ 0 & - \text{ во всех других случаях.} \end{cases}$$

Тогда суммирование по наборам чисел заполнения $\{N_p\}$ будет производиться без всяких ограничений, но зато выражение под знаком суммы уже само не распадается на произведение сомножителей, зависящих только от одного из $N_p$. Можно, конечно, использовать какое-либо представление для функции $\Delta$ и рассчитать $Z$ с помощью, например, метода перевала в пределе больших $N$, как это сделано в задаче 1. Однако эта процедура все же слишком громоздка. Основной момент в возникновении этой трудности — точная фиксация числа частиц $N$, от которой можно отказаться. Для этого надо лишь воспользоваться большим каноническим формализмом Гиббса.

Действительно, так как большая статистическая сумма связана с $Z$ соотношением

$$\zeta(\theta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(\theta, V, N) e^{\mu N/\theta},$$

то, подставляя в него полученную ранее формулу для $Z$ и учитывая, что при условии $N = \sum_p N_p$ экспоненту $e^{\mu N/\theta}$ можно разбить на отдельные сомножители $e^{\mu N_p/\theta}$, имеем

$$\zeta(\theta, V, \mu) = \sum_{\{N_p\}} \sum_{N=0}^{\infty} \Delta\left(N - \sum_p N_p\right) \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_p (E_p - \mu) N_p\right\}.$$

Так как при любом наборе чисел $\{N_p\}$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \Delta\left(N - \sum_p N_p\right) = 1,$$

то большая статистическая сумма $\zeta$ распадается на произведение бесконечного числа независимых сумм по каждому из чисел заполнения $N_p$:

$$\zeta(\theta, V, \mu) = \sum_{N_{p_1}} \sum_{N_{p_2}} \ldots \exp\left\{-\frac{E_{p_1} - \mu}{\theta} N_{p_1}\right\} \exp\left\{-\frac{E_{p_2} - \mu}{\theta} N_{p_2}\right\} \ldots = \prod_p \zeta_p,$$

где однократная сумма по числу $N_p$ имеет вид

$$\zeta_p = \sum_{N_p} \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p\right\}.$$

Таким образом, вся проблема расчета большой статистической суммы $\zeta$ свелась к расчету $\zeta_p$, который мы произведем точно и без особого труда, как только выясним вопрос о допустимых значениях чисел $N_p$.

Выпишем теперь еще несколько общих формул, связанных с суммой $\zeta_p$. Так как взятый произвольно набор чисел заполнения $\{N_p\}$ фиксирует и число $N = \sum_p N_p$,

и микроскопическое состояние уже $N$-частичной системы, то, взятый без дополнительного условия $N$-частичности, он играет роль индекса состояния $(N, n(N))$, который мы использовали при рассмотрении большого канонического распределения в общем случае. Теперь для идеальной системы в представлении чисел заполнения оно будет иметь вид

$$w_{\{N_p\}}(\theta, V, \mu) = \frac{1}{\zeta} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(\sum_p E_p N_p - \mu \sum_p N_p\right)\right\} = \prod_p \frac{1}{\zeta_p} \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p\right\}.$$

Рассчитаем с его помощью среднюю величину числа заполнения $N_p$. Имеем, выделяя сомножители, содержащие это число заполнения,

$$n_p = \overline{N_p} = \sum_{\{N_{p'}\}} N_p w_{\{N_{p'}\}}(\theta, V, \mu) = \frac{\sum\limits_{N_p} N_p \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta} N_p\right\} \prod\limits_{p' \neq p} \zeta_{p'}}{\sum\limits_{N_p} \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta} N_p\right\} \prod\limits_{p' \neq p} \zeta_{p'}} = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta_p,$$

т. е. средние числа заполнения выражаются тоже через сумму $\zeta_p$.

Выразим теперь через эту сумму $\zeta_p$ и средние числа заполнения $n_p$ основные термодинамические величины идеальной системы. Для термодинамического потенциала получаем

$$\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \ln \zeta = -\theta \sum_p \ln \zeta_p,$$

для термодинамического числа частиц в системе $\mathcal{N} = \overline{N}$ согласно общим формулам

$$\mathcal{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_p \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta_p = \sum_p n_p$$

(этот результат совершенно естествен, так как следует из точного соотношения $N = \sum\limits_p N_p$ после взятия среднего по большому каноническому распределению). Далее, так как

$$\ln \zeta_p = f\left(\frac{\mu - E_p}{\theta}\right), \quad n_p = \theta \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \mu} = f',$$

то производная от $\ln \zeta_p$ по температуре также выражается через средние числа заполнения $n_p$:

$$\theta^2 \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \theta} = -\theta^2 f' \frac{\mu - E_p}{\theta^2} = (E_p - \mu) n_p.$$

Поэтому для термодинамической величины $\widetilde{\mathscr{E}} = \mathscr{E} - \mu \mathcal{N}$ имеем сразу

$$\widetilde{\mathscr{E}} = \mathscr{E} - \mu \mathcal{N} = \theta^2 \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \theta} = \sum_p \theta^2 \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \theta} = \sum_p E_p n_p - \mu \sum_p n_p,$$

т. е. внутренняя энергия системы $\mathscr{E}$ равна

$$\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p$$

(тоже достаточно очевидный результат, так как точное соотношение для энергии $E = \sum E_p N_p$ после взятия среднего определяет внутреннюю энергию системы $\mathscr{E}$).

Таким образом, мы приходим к возможности построить исследование идеальной системы по следующему плану:

1) расчет суммы $\zeta_p$ и величин $n_p = \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial(\mu/\theta)}$ — этот расчет производится точно;

2) расчет термодинамических величин

$$\mathscr{E}(\theta, V, \mu) = \sum_p E_p n_p; \quad \mathscr{F}(\theta, V, \mu) = \Omega + \mu \sum_p n_p, \text{ и т. д.;}$$

3) использование условия

$$\mathscr{N} = \mathscr{N}(\theta, V, \mu) = \sum_p n_p$$

для определения химического потенциала $\mu = \mu(\theta, V, \mathscr{N})$ с тем, чтобы исключить его из результатов, полученных в п. 2); этот пересчет производится уже приближенно, так как трансцендентные уравнения для $\mu$ не допускают получения точных решений в аналитической форме.

## в) Числа заполнения в системах одинаковых частиц

Вопрос, который мы рассмотрим в этом пункте, относится не только к случаю идеальных систем, это вопрос более общего плана. Мы говорим, что система состоит из $N$ неразличимых частиц, подразумевая при этом совершенно определенное свойство всех динамических величин (т. е. всех операторов), характеризующих всю систему $N$ тел, граничных условий, начальных условий и т. д., быть инвариантными по отношению к любым перестановкам индексов частиц. В статистической механике главный оператор — это гамильтониан $H$, и его свойство не реагировать на перестановку, например, двух индексов $i$ и $j$ можно записать как

$$P_{ij}H = HP_{ij} \quad \text{или} \quad P_{ij}H - HP_{ij} = 0$$

(любая более сложная перестановка $P$ всегда может быть представлена как последовательность парных перестановок, т. е. $P = \Pi P_{ij}$).

Но операторы в квантовой механике существуют не сами по себе, они действуют на волновые функции. Напишем уравнение Шредингера, подействуем на левую и правую его части оператором $P_{12}$, используем свойство коммутативности операторов $P_{12}$ и $H$ и сравним получающиеся результаты:

$$H\psi = E_n\psi \to \left\{ \begin{array}{l} P_{12}H\psi = HP_{12}\psi \\ P_{12}H\psi = E_nP_{12}\psi \end{array} \right\} \to HP_{12}\psi = E_nP_{12}\psi.$$

Мы видим, что функции $\psi$ и $\psi' = P_{12}\psi$ удовлетворяют одному и тому же уравнению Шредингера, одним и тем же дополнительным условиям и т. д., а следовательно, они описывают одно и то же состояние системы. А это в свою очередь означает, что волновые функции $\psi$ и $\psi'$ могут отличаться только фазовым множителем $\lambda$, модуль которого равен единице (т. е. $\lambda = e^{i\alpha}$):

$$\psi' = P_{12}\psi = \lambda\psi.$$

Определим теперь собственные значения оператора $P_{12}$. Подействуем на написанное выше уравнение еще раз оператором $P_{12}$, учтем, что, с одной стороны, $P_{12}P_{12}$ — это тождественное преобразование, а с другой — что каждое действие оператора $P_{12}$ на волновую функцию дает множитель $\lambda$:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{12}P_{12}\psi = 1 \cdot \psi, \\ P_{12}P_{12}\psi = \lambda P_{12}\psi = \lambda^2\psi, \end{array} \right.$$

откуда следует, что $\lambda^2 = 1$, т. е. собственных значений у оператора перестановки двух индексов частиц только два: либо $\lambda = +1$, т. е.

$$P_{ij}\psi = \psi = \psi_S,$$

и состояния системы $N$ частиц описываются симметричными по отношению к перестановкам индексов частиц волновыми функциями, либо $\lambda = -1$, т. е.

$$P_{ij}\psi = -\psi = -\psi_{AS}$$

и состояния системы описываются антисимметричными волновыми функциями, и никаких других или смешанных возможностей нет, причем ввиду $[H, P_{12}]_- = 0$ отмеченное выше свойство симметрии волновой функции является постоянным свойством данной рассматриваемой системы. Те из них, состояния которых описываются функциями $\psi_S$, называются бозе-системами (системами из бозе-частиц, или, еще проще, из бозонов), а те, которые описываются функциями типа $\psi_{AS}$, — ферми-системами (системами из ферми-частиц, или фермионов).

Нам пришлось вспомнить эту известную теорему квантовой механики только для того, чтобы выяснить, существуют ли общие ограничения на значения чисел заполнения $N_p$. В бозе-случае таких ограничений нет, может совпадать любое число аргументов функции $\psi(p_1, \ldots, p_N)$, т. е.

$$\text{если } \psi = \psi_S(p_1, \ldots, p_N), \text{ то } N_p = 0, 1, 2, \ldots, N.$$

В ферми-случае двух одинаковых аргументов у функции $\psi(p_1, \ldots, p_N)$ быть не может, они все должны быть разными, т. е. числа $N_p$ могут принимать только два значения:

$$\text{если } \psi = \psi_{AS}(p_1, \ldots, p_N), \text{ то } N_p = 0, 1.$$

Действительно, пусть, например, $p_2 = p_1$ (т. е. $N_{p_1} = 2$). Тогда оператор $P_{12}$, с одной стороны, переставляя одинаковые аргументы $p_1$ и $p_2 = p_1$, вообще не меняет $\psi$-функции, а с другой — изменяет ее знак на противоположный, и мы получаем, что

$$\psi_{AS}(p_1, p_1, p_3, \ldots, p_N) = -\psi_{AS}(p_1, p_1, p_3, \ldots, p_N),$$

что возможно только в случае $\psi_{AS}(p_1, p_2, p_3, \ldots, p_N) = 0$, а это означает, что таких состояний для ферми-систем вообще не существует.

Выявленное нами ограничение на числа заполнения для ферми-систем $N_p = 0, 1$ (или ни одного, или один) — это знаменитый принцип запрета Паули (W. Pauli, 1925). Существует теорема о связи спина и статистики, доказанная для свободных квантовых полей (W. Pauli, 1940): системы частиц с полуцелым спином ($1/2, 3/2, \ldots$) описываются $\psi_{AS}$-функциями, с целым ($0, 1, 2, \ldots$) — $\psi_S$-функциями. В первом случае говорят о статистике Ферми—Дирака, во втором — о статистике Бозе—Эйнштейна. Доказательство теоремы исходит из общерелятивистских представлений квантовой теории поля и существенно выходит за рамки нашего курса, поэтому мы принимаем ее как дополнительную (уже не статистическую) аксиому. Примерами ферми-частиц являются электроны, протоны, нейтроны, $\mu$-мезоны, нейтрино, все виды кварков, $He^3$ и т. д. Примерами бозе-частиц — фотоны, $\pi$-мезоны, глюоны всех цветов, $He^4$ и т. д.

## г) Статистика Бозе—Эйнштейна. Идеальный бозе-газ

Рассмотрим случай, когда ограничений на числа заполнения $N_p$ нет, т. е. $N_p = 0, 1, 2, 3, \ldots$ (Sh. Bose, A. Einstein, 1924). Тогда

$$\zeta_p = \sum_{N_p=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p\right\} = 1 + e^{-(E_p-\mu)/\theta} + \left(e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right)^2 + \ldots = \frac{1}{1 - e^{-(E_p-\mu)/\theta}}.$$

Чтобы этот ряд сходился при любых $p$, необходимо, чтобы знаменатель написанной выше геометрической прогрессии был меньше единицы, т. е. $E_p - \mu > 0$ для всех $p$ (если бы ряд расходился, то не существовало бы ни статистической суммы $\zeta$, ни потенциала $\Omega$ и т. д., т. е. у системы не было бы равновесного термодинамического состояния). Обозначив $E_0$ — минимальное значение из всех возможных $E_p$, будем иметь

$$E_p = E_0 + \varepsilon_p, \quad \varepsilon_p \geqslant 0,$$

и условие существования статистической суммы (условие термодинамичности рассматриваемой системы) запишется как

$$\mu - E_0 < 0$$

(если вести отсчет энергии от уровня $E_0$, то, положив в написанных формулах $E_0 = 0$, получим более простые неравенства $E_p > 0$, $\mu < 0$).

Выпишем в соответствии с общими формулами выражения для $\Omega$, $n_p$, $\mathscr{E}$ и $\mathscr{N}$ в бозе-случае. Имеем

$$\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = \theta \sum_p \ln \left(1 - e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right),$$

для средних чисел заполнения

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta_p = -\theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 - e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right) = \frac{e^{-(E_p-\mu)/\theta}}{1 - e^{-(E_p-\mu)/\theta}},$$

или окончательно

$$n_p = \frac{1}{e^{(E_p-\mu)/\theta} - 1}.$$

Эту формулу для средних чисел заполнения обычно называют распределением Бозе—Эйнштейна. Выражения для внутренней энергии и термодинамического числа частиц имеют стандартный вид (но с бозевской формой для $n_p$):

$$\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p, \quad \mathscr{N} = \sum_p n_p.$$

### д) Статистика Ферми—Дирака. Идеальный ферми-газ

Теперь рассмотрим случай, когда числа $N_p$ ограничены двумя значениями $N_p = 0, 1$ (E. Fermi, P. Dirac, 1926). Имеем при любом значении химического потенциала $\mu$

$$\zeta_p = \sum_{N_p=0}^{1} \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p\right\} = 1 + e^{-(E_p-\mu)/\theta},$$

откуда

$$\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = -\theta \sum_p \ln \left(1 + e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right).$$

Для средних чисел заполнения получаем

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right) = \frac{e^{-(E_p-\mu)/\theta}}{1 + e^{-(E_p-\mu)/\theta}},$$

и окончательно

$$n_p = \frac{1}{e^{(E_p-\mu)/\theta} + 1}.$$

Эту формулу для средних чисел заполнения обычно называют распределением Ферми—Дирака. Формулы для внутренней энергии и числа частиц — те же:

$$\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p, \quad \mathscr{N} = \sum_p n_p,$$

но с фермиевской формой для $n_p$.

Формулы пп. г) и д) внешне очень похожи друг на друга, и когда их пишут совместно, то ставят перемигивающие знаки $\pm$ или $\mp$, относя верхний знак к бозе-, а нижний — к ферми-случаю.

### е) Статистика Больцмана. Идеальный классический газ

Этот случай, уже рассмотренный нами в гл. 1, § 6 данного тома (L. Boltzmann, 1871), является в данном варианте изложения предельным, когда

$$e^{(\mu - E_p)/\theta} \leqslant e^{(\mu - E_0)/\theta} \ll 1$$

(т. е. когда $\mu - E_0 < 0$ и $|\mu - E_0|/\theta \gg 1$). Используя эту экспоненту в качестве малого параметра, имеем для средних чисел заполнения

$$n_p = e^{(\mu - E_p)/\theta} \frac{1}{1 \mp e^{(\mu - E_p)/\theta}} = e^{\mu/\theta}\, e^{-E_p/\theta}\left(1 \pm e^{(\mu - E_p)/\theta} + e^{2(\mu - E_p)/\theta} \pm \ldots\right).$$

В этой формуле выделился множитель $e^{-E_p/\theta}$ — больцмановская экспонента, величина $e^{\mu/\theta}$ играет роль нормировочного множителя, единица в скобках представляет основной, классический результат, остальные слагаемые — квантовые поправки к нему.

Мы сформулировали условие перехода квантового газа в больцмановский чисто формально, но зато в общем виде. В следующем параграфе мы покажем, что условие $e^{(\mu - E_0)/\theta} \ll 1$ при наличии одного трансляционного движения частиц полностью эквивалентно введенному нами в гл. 1, § 6 данного тома условию статистической невырожденности $\theta \gg \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$.

Проследим, откуда появляется статистика Больцмана с точки зрения микроскопических представлений, какие пункты наших рассуждений существенны для появления классической или одной из квантовых статистик. Вернемся к формулам для статистической суммы и ее квазиклассического предела

$$Z = \sum_{\{N_p\},\ \sum_p N_p = N} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_p E_p N_p\right\} \to Z_{\text{кл}} = \frac{1}{N!}\widetilde{Z},$$

где $Z$ — сумма по всем различным в квантовом смысле $N$-частичным состояниям системы, $\widetilde{Z}$ — сумма по всем различным в классическом смысле микроскопическим состояниям. С точки зрения квантовой механики набор $\{N_p\}$ — это одно состояние системы, но если мы отнесемся к частицам как к классическим объектам, и в связи с этим перенумеруем их, то классическое микроскопическое состояние определится не только набором чисел $\{N_p\}$, как в случае безымянных частиц, но еще и расположением номеров на самих частицах. Сумма по этим расположениям для каждого из наборов $\{N_p\}$ дает комбинаторный фактор $N!/\left(\prod_p N_p!\right)$. Поэтому, суммируя в $\widetilde{Z}$ по всем различным в классическом смысле микроскопическим состояниям

системы $N$ одинаковых частиц, мы получаем

$$Z_{кл}(\theta, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{\{N_p\},\ \sum_p N_p = N} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_p E_p N_p\right\} \frac{N!}{\prod_p N_p!}.$$

Чтобы избавиться от условия $\sum_p N_p = N$, перейдем к расчету большой статистической суммы (с точки зрения рецептуры этого перехода мы должны заменить $E_p \to E_p - \mu$ и снять условие $\sum_p N_p = N$). Тогда

$$\zeta_{кл}(\theta, V, \mu) = \prod_p \sum_{N_p=0}^{\infty} \frac{1}{N_p!}\left(e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right)^{N_p} = \prod_p \zeta_p,$$

где

$$\zeta_p = \exp\left\{e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right\},$$

откуда для средних чисел заполнения следует

$$n_p = \theta\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\zeta_p = \theta\frac{\partial}{\partial\mu}e^{-(E_p-\mu)/\theta} = e^{\mu/\theta}e^{-E_p/\theta},$$

что в точности соответствует нулевому приближению для $n_p$, полученному в общем случае в пределе $e^{(\mu-E_0)/\theta} \ll 1$.

Таким образом, для того чтобы перейти к чисто классическому описанию идеального газа, необходимо:

1) снять ограничения на значения чисел заполнения;
2) отказаться от квантового понимания принципа тождественности частиц (т. е. просто перенумеровать их).

Исследование невырожденного идеального газа можно продолжить в общем случае. Прежде всего рассчитаем химической потенциал $\mu$. Имеем

$$N = \sum_p n_p = e^{\mu/\theta}\sum_p e^{-E_p/\theta} \pm \left(e^{\mu/\theta}\right)^2 \sum_p e^{-2E_p/\theta} + \ldots.$$

Обозначим

$$I(\theta) = \frac{1}{N}\sum_p e^{-E_p/\theta},$$

тогда, оставляя только первую поправку к классическому результату,

$$1 = e^{\mu/\theta} I(\theta)\left(1 \pm e^{\mu/\theta}\,\frac{I(\theta/2)}{I(\theta)} + \ldots\right)$$

или

$$e^{\mu/\theta} = \frac{1}{I(\theta)}\left(1 \mp e^{\mu/\theta}\,\frac{I(\theta/2)}{I(\theta)} + \ldots\right).$$

Отсюда следует в нулевом приближении (классическом)

$$\left(e^{\mu/\theta}\right)_{кл} = \frac{1}{I(\theta)},$$

в первом приближении (т. е. с первой квантовой поправкой)

$$e^{\mu/\theta} = \frac{1}{I(\theta)}\left(1 \mp \frac{I(\theta/2)}{I^2(\theta)} + \dots\right),$$

и т. д. Аналогичным образом рассмотрим теперь внутреннюю энергию

$$\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p = e^{\mu/\theta}\sum_p E_p e^{-E_p/\theta} \pm \left(e^{\mu/\theta}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}\sum_p 2E_p e^{-2E_p/\theta} + \dots .$$

Обозначим фигурирующую в этом разложении сумму как

$$I_1(\theta) = \frac{1}{N}\sum_p E_p e^{-E_p/\theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} I(\theta).$$

Тогда

$$\mathscr{E} = N e^{\mu/\theta}\theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} I(\theta) \pm N\left(e^{\mu/\theta}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}\theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} I\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots .$$

Чтобы рассчитать внутреннюю энергию в переменных $(\theta, V, N)$ с точностью до первой квантовой поправки, мы должны при исключении химического потенциала подставить в первое слагаемое правой части $e^{\mu/\theta}$ с учетом первого же приближения, а во второе слагаемое — $e^{\mu/\theta}$ в нулевом приближении. Это дает

$$\varepsilon = \frac{\mathscr{E}}{N} = \frac{1}{I(\theta)}\theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} I(\theta) \mp \frac{I(\theta/2)}{I^3(\theta)}\theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} I(\theta) \pm \frac{1}{2}\frac{1}{I^2(\theta)}\theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} I\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots,$$

или окончательно

$$\varepsilon(\theta, v) = \theta^2 \frac{\partial \ln I(\theta)}{\partial\theta} \pm \frac{\theta^2}{2}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{I(\theta/2)}{I^2(\theta)}\right) + \dots .$$

Таким образом, вся проблема определения характеристик почти классического идеального газа сводится к расчету суммы $I(\theta)$, имеющей структуру нормировочного интеграла для максвелловского распределения (в следующие поправочные члены для $e^{\mu/\theta}$, $\varepsilon(\theta, v)$ и т. д. помимо $I(\theta)$ и $I(\theta/2)$ войдут суммы $I(\theta/3)$ и т. д.). В следующем параграфе мы вычислим эту сумму для случая идеального одноатомного газа.

## § 2. Одноатомные квантовые газы

### а) Общие формулы

Будем считать, что на систему $N$ одинаковых одноатомных частиц не действуют внешние поля, что частицы двигаются как свободные, и их «внутреннее» движение может проявиться лишь как изменение проекции их спинов на некоторое направление. Тогда в этом, несомненно, самом простом из всех возможных случаев

$$p = (\mathbf{p}, \sigma), \quad E_p = \frac{p^2}{2m}.$$

В общих формулах предыдущего параграфа у нас фигурируют суммы вида

$$\sum_p \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \sum_{\sigma=-s}^{+s}\sum_{\mathbf{p}} \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) = (2s+1)\sum_{\mathbf{p}} \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right),$$

где последняя сумма по $\mathbf{p}$ — трехмерная сумма по $p_x, p_y, p_z$ — выражается в предельном статистическом случае через трехмерный интеграл по импульсу $\mathbf{p}$. Напомним процедуру перехода от суммирования к интегрированию, намеченную нами в гл. 1, § 2, п. в).

Рассмотрим сначала одномерный случай, когда $p_n = (\pi\hbar/L)\,n$, $n = 1, 2, \ldots$. Используя главный член формулы Эйлера—Маклорена (см. гл. 1, задача 7), в которой надо учесть, что $\Delta p = (\pi\hbar/L)\Delta n = \pi\hbar/L$, имеем в пределе $L \to \infty$ для симметричных по отношению к переменной $p_x$ функций $\varphi(p_x)$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varphi(p_n) \to \int_{\pi\hbar/L}^{\infty} \varphi(p)\frac{dp}{\Delta p} = \frac{L}{\pi\hbar}\int_{\pi\hbar/L}^{\infty} \varphi(p)\,d\mathbf{p} = \frac{L}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x)\,dp_x.$$

Обобщая эту процедуру на трехмерный случай, полагая $L_x L_y L_z = V$ и обозначая, как и раньше, $2s + 1 = \gamma$, получаем следующее правило перехода от суммирования по $p$ к интегрированию:

$$\sum_{p} \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \gamma \sum_{\mathbf{p}} \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3}\int \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) d\mathbf{p} = \frac{\gamma \cdot 4\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^{\infty} \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) p^2\,dp.$$

Наконец, переходя от интегрирования по модулю импульса $p$ к интегралу по переменной $\varepsilon = p^2/2m$, учитывая, что $dp = d\varepsilon \cdot \sqrt{2m}/(2\sqrt{\varepsilon})$, получаем

$$\sum_{p} \Phi\left(\frac{p^2}{2m}\right) = V\frac{\gamma m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty} \Phi(\varepsilon)\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = Vg\int_0^{\infty} \Phi(\varepsilon)\varepsilon^{1/2}d\varepsilon,$$

где $g = \gamma m^{3/2}/\left(\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\right)$. Все три варианта интегралов (трехмерный по $\mathbf{p}$, одномерные по $p = |\mathbf{p}|$ и по $\varepsilon = p^2/(2m)$) будут использоваться нами в равной степени.

Основные формулы § 1 можно теперь записать в интегральном виде, например, в виде интегралов по $\varepsilon$:

$$\mathscr{E} = \sum_{p} E_p n_p = \frac{\gamma m^{3/2} V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2}\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} \mp 1}\,d\varepsilon = VgI_{3/2},$$

$$\mathscr{N} = \sum_{p} n_p = \frac{\gamma m^{3/2} V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2}\frac{1}{e^{\varepsilon-\mu/\theta} \mp 1}\,d\varepsilon = VgI_{1/2},$$

где мы обозначили

$$I_\nu = \int_0^{\infty} \varepsilon^\nu n(\varepsilon)\,d\varepsilon, \quad n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} \mp 1}.$$

Покажем, что с помощью интеграла $I_\nu$ можно выразить и термодинамический потенциал $\Omega$. Запишем его сначала в виде интеграла по переменной $\varepsilon$ и затем

возьмем его по частям:

$$\Omega = \pm\theta \sum_p \ln\left(1 \mp e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right) = \pm\theta g V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln\left(1 \mp e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}\right) =$$

$$= \pm\theta g V \left\{ \frac{2}{3}\varepsilon^{3/2} \ln\left(1 \mp e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}\right)\Big|_{\varepsilon=0}^{\infty} - \frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\left(\pm e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}\right)}{1 \mp e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}} \left(-\frac{1}{\theta}\right) d\varepsilon \right\}.$$

Первое слагаемое в фигурных скобках равно нулю, так как при $\varepsilon \to \infty$ имеем $\varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/\theta} \to 0$, а при $\varepsilon \to 0$ — $\varepsilon^{3/2} \to 0$. Поэтому мы получаем

$$\Omega = -\frac{2}{3} g V \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} \mp 1} = -\frac{2}{3}\mathscr{E}.$$

Таким образом, для нерелятивистского идеального газа $\left(E_p = p^2/2m\right)$ достаточно исследовать выражения для $\mathscr{E}$ и $\mathscr{N}$, так как потенциал $\Omega$ (а следовательно, и уравнение состояния) простейшим образом связан с внутренней энергией газа $\mathscr{E}$:

$$pV = -\Omega = \frac{2}{3}\mathscr{E}.$$

Аналогичный результат имеет место для случая $E_p = pc$ ($pV = \mathscr{E}/3$, см. задачу 4).

### б) Невырожденный идеальный одноатомный газ

Завершим сюжет, начатый в § 1 п. е) расчетом величины $I(\theta)$ для случая одноатомного газа. Имеем

$$I(\theta) = \frac{1}{N}\sum_p e^{-p^2/(2m\theta)} = \frac{V}{N}\frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-p^2/(2m\theta)}\, d\mathbf{p} = \frac{\gamma v}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2} = a\theta^{3/2},$$

$$I\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} I(\theta).$$

В первом приближении для химического потенциала тогда получаем ($E_0 = 0$ в модели $E_p = p^2/(2m)$)

$$e^{-\mu/\theta} = I(\theta) \pm \frac{I(\theta/2)}{I(\theta)} + \ldots = a\theta^{3/2} \pm \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} + \ldots \gg 1.$$

Так как $(1/2)^{3/2} \cong 0{,}35$, то, пренебрегая этой величиной по сравнению с $a\theta^{3/2}$, получаем, возводя в степень $2/3$, условие статистической невырожденности газа в виде условия на его температуру:

$$\theta \gg \left(\frac{1}{a}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}\frac{4\pi}{\gamma^{2/3}} \cong \theta_{\text{выр}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

которое полностью соответствует полученному в гл. 1, § 6 критерию статистической невырожденности по отношению к трансляционному движению. Таким образом, поправки на невырожденность газа имеют характер высокотемпературных (или низкоплотностных) квантовых поправок. Подсчитаем эти поправки к нулевому больцмановскому приближению. Имеем

$$\theta^2 \frac{\partial \ln I(\theta)}{\partial\theta} = \frac{3}{2}\theta, \quad \frac{I(\theta/2)}{I^2(\theta)} = \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2}\frac{1}{a}\theta^{-3/2}, \quad \frac{\partial}{\partial\theta}\frac{I(\theta/2)}{I^2(\theta)} = -\frac{3}{2}\left(\frac{1}{2}\right)^{3/2}\frac{1}{a}\theta^{-5/2},$$

поэтому согласно § 1, п. е)

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\theta \mp \frac{3}{2}\theta \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\right)^{3/2}\frac{1}{a}\theta^{-3/2} + \dots,$$

или окончательно для удельной внутренней энергии

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\theta\left(1 \mp \frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{2\gamma v(m\theta)^{3/2}} + \dots\right),$$

для теплоемкости (калорического уравнения состояния)

$$c_{vN} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} = \frac{3}{2}\left(1 \pm \frac{1}{2}\,\frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{2\gamma v(m\theta)^{3/2}} + \dots\right)$$

и для отклонения изотерм от изотерм идеального классического газа

$$\frac{pv}{\theta} = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{\theta} = 1 \mp \frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{2\gamma v(m\theta)^{3/2}} + \dots .$$

Графики двух последних величин приведены на рис. 38.

Интересно отметить, что поправочный член имеет структуру $\left(\overline{\lambda}/a\right)^3$ с коэффициентом порядка единицы, где $a = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ — среднее расстояние между частицами, а $\overline{\lambda} = \overline{\left(\frac{\hbar}{p}\right)} \cong \frac{\hbar}{\sqrt{m\theta}}$ — средняя длина дебройлевской волны, и малость этих поправок полностью согласуется с использованной в гл. 1, § 6 идеологией, согласно которой при $\overline{\lambda} \ll a$ происходит распадение квантовомеханического волнового поля на пространственно локализованные волновые пакеты, интерпретируемые уже как отдельные частицы рассматриваемой системы.

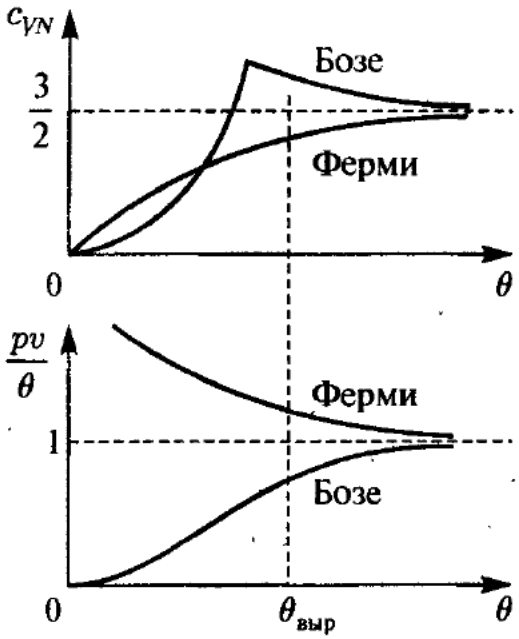



**Рис. 38.** Графики теплоемкости $c_{vN}$ и величины $pv/\theta$ для бозе- и ферми-газов. Пунктиром обозначены графики тех же величин для классического идеального газа

В области значений $\theta$ и $v$, в которой идеальный газ является вырожденным, совместное рассмотрение бозе- и ферми-случаев нецелесообразно, так как каждый из газов отличается своей спецификой (это хорошо заметно на рис. 38). Мы начнем с ферми-газа не только потому, что с формальной точки зрения этот случай оказывается более простым, но и вследствие того, что этот пример имеет довольно широкую область практического использования.

### в) Вырожденный нерелятивистский ферми-газ

Прежде всего, чтобы оправдать только что сделанную заявку, укажем, какие традиционные физические системы могут претендовать на описание их (конечно, приближенное) с помощью модели нерелятивистского идеального ферми-газа:

1) электроны проводимости в металлах (пример вырожденной системы; вопрос об ее идеальности требует специального рассмотрения);

2) электронный газ в полупроводниках (слабо вырожденный или невырожденный газ);

3) нуклоны в ядре, ядерная материя, $He^3$ и т. д. — системы из фермионов с достаточно сильным взаимодействием, так что сопоставление их с идеальной системой можно считать условным (для проведения оценок и т. п.).

В основном мы будем ориентироваться на электронный газ в металлах как на наиболее специфический и часто используемый пример вырожденной ферми-системы.

**1. Случай $\theta = 0$.** Это случай полностью вырожденной системы. Нам предстоит, по существу, рассмотреть квантовомеханическую задачу о системе $N$ ферми-частиц, находящихся в объеме $V$, т. е. выяснить структуру и энергетические характеристики основного состояния системы, а также простейшего типа возбужденных ее состояний. (Заметим, что при $\theta = 0$ в смешанном состоянии $w_n$ для любой статистической системы остается только одно основное состояние, и все статистические средние по $w_n$ превращаются в средние по этому основному состоянию.)

Воспользуемся готовым ферми-распределением $n_p$ (см. § 1, п. д)), в котором в нашем случае $E_p = p^2/(2m)$, и сделаем в нем переход $\theta \to 0$, обозначая буквой $\mu_0$ химический потенциал газа при $\theta = 0$:

$$n_p = n_{\mathbf{p}\sigma} = \left.\frac{1}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}\right\} + 1}\right|_{\theta\to 0} = \begin{cases} 1, & \text{если } |\mathbf{p}| < \sqrt{2m\mu_0} = p_F, \\ 0, & \text{если } |\mathbf{p}| > \sqrt{2m\mu_0} = p_F, \end{cases}$$

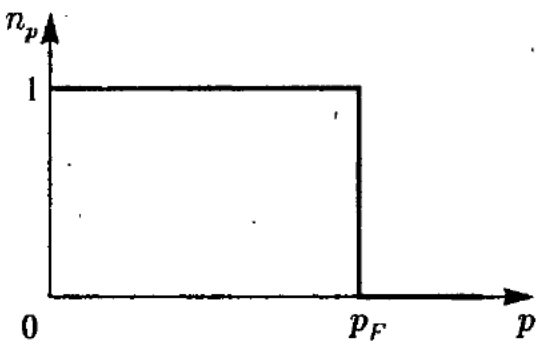



**Рис. 39.** Распределение чисел заполнения для идеальной ферми-системы при равной нулю температуре

т. е. распределение Ферми при $\theta \to 0$ вырождается в характерную единичную ступеньку (рис. 39). Мы будем называть ее граничный импульс $p_F$ импульсом Ферми, граничную энергию $\varepsilon_F = p_F^2/(2m) = \mu_0$ (она же химический потенциал при $\theta = 0$) — энергией Ферми.

Основное состояние системы, таким образом, представляется в импульсном пространстве $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ как заполненная сфера Ферми: все состояния с $|\mathbf{p}| < p_F$ заняты ($n_p = 1$), все состояния с $|\mathbf{p}| > p_F$ свободны ($n_p = 0$). Подобная структура основного состояния является прямым следствием принципа Паули. Так, с минимально возможной энергией $p^2/(2m) = 0$ в системе могут находиться максимум две частицы с противоположными спинами. Добавляя последовательно в систему все новые частицы, мы увидим, что, занимая наинизшие по уровню энергии оставшиеся вакантными состояния, они будут группироваться вокруг уже занятых, образуя в силу симметрии функции $p^2/(2m)$ все разрастающуюся сферу, пока не израсходуются все $N$ частиц. Последний из заполненных энергетических уровней есть уровень Ферми $\varepsilon_F = p_F^2/(2m)$, а далее уже следуют незаполненные состояния.

Выразим теперь величину $p_F$ (а также $\mu_0 = \varepsilon_F$) через макроскопическую величину $N/V$. Для электронного газа ($s = 1/2$) фактор $\gamma = 2s + 1 = 2$, и мы имеем при $\theta = 0$

$$N = \sum_p n_p = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty n_p 4\pi p^2 dp = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^{p_F} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{3\pi^2\hbar^3}p_F^3,$$

откуда

$$p_F = \hbar k_F = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Сразу обратим внимание, что граничная энергия Ферми (система при $\theta = 0$) оказалась по порядку величины равной температуре вырождения квантового газа $\theta_{\text{выр}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$. Энергия основного состояния системы (т. е. внутренняя энергия газа при $\theta = 0$) рассчитывается столь же элементарно (мы представим ее в масштабе характерной энергетической единицы $\varepsilon_F$):

$$\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^3}{3} \cdot \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} = N \cdot \frac{3}{5} \varepsilon_F.$$

Приведем ради ориентации в порядках полученных величин численные значения $\varepsilon_F$, $p_F$ и т. д. для электронного газа в металлах. Полагая $m \cong 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ г, $\hbar \cong 1 \cdot 10^{-27}$ эрг/с, $\frac{N}{V} \sim 10^{22}-10^{23}$ см$^{-3}$, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, получим для энергии Ферми (она же, как мы видели, температура вырождения) $\varepsilon_F \sim 10^5$ К ($\sim$5 эВ), для скорости частицы, находящейся на уровне Ферми $v_F = \frac{p_F}{m} \sim 10^3$ км/с, для давления электронного газа $p = \frac{2}{3}\frac{\mathscr{E}}{V} \sim 10^5$ ат и т. д. Таким образом, несмотря на то, что $\theta = 0$ и система находится в основном состоянии, никакого «покоя» (с обывательской точки зрения) в системе нет. Граничные электроны двигаются с такими скоростями, что их энергия имеет порядок $10^5$ К, а это значит, что при комнатных температурах ($T \sim 300$ К) и даже еще более высоких электронный газ существенно вырожден, и мы имеем дело с квантовой системой, причем результат, полученный для случая $\theta = 0$, является основным, в то время как температурные эффекты уже относятся к поправкам, пропорциональным степеням малого параметра $\theta/\varepsilon_F$.

Рассмотрим теперь низко лежащие возбужденные состояния системы. Возбуждение основного состояния в простейшем случае связано с «выходом» одной частицы из сферы Ферми наружу, причем все это — в импульсном пространстве (рис. 40) (более сложные возбуждения связаны с комбинациями таких переходов, мы их не будем рассматривать). При этом, как это хорошо видно на рис. 40, возникает пара: частица вне заполненной сферы Ферми и вакантное место внутри нее, которая на фоне отрицательно заряженных электронов, заполняющих сферу Ферми, ведет себя как положительная частица с противоположно направленным спином (по отношению к вылетевшей частице) и которая называется дыркой (не будем придавать этому установившемуся термину обидного значения). В отличие от релятивистской теории Дирака (P. Dirac, 1928–1930), откуда мы заимствовали терминологию, между частичными и дырочными состояниями (в теории Дирака — между электронами и позитронами) нет энергетического барьера $2mc^2$, и дырочные состояния не простираются до минус бесконечности по энергиям, но вблизи поверхности Ферми ситуация с образованием

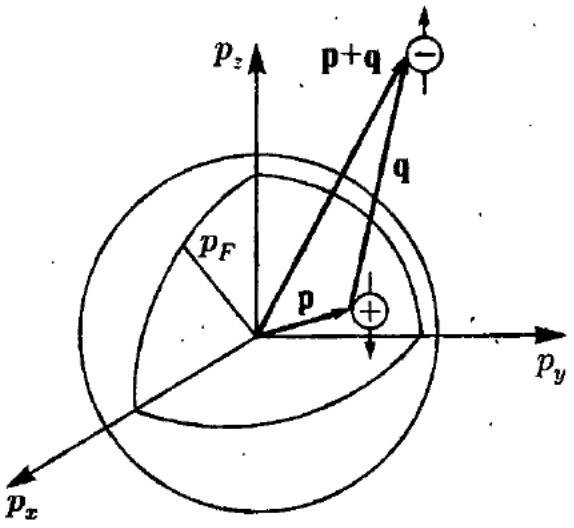



**Рис. 40.** Схема образования возбужденного состояния идеального ферми-газа при выходе частицы с импульсом **p** из заполненной сферы Ферми наружу с образованием пары из частицы с импульсом **p** + **q** и дырки с импульсом **p** и спином, противоположным спину вышедшей частицы

возбуждений в виде пар частиц похожа на дираковскую концепцию до родственности (напомним, что мы рассматриваем случай, когда таких пар из частиц и дырок мало или даже только одна).

Выясним теперь, чему равна энергия электрон-дырочного возбуждения, когда в процессе возбуждения системе сообщается импульс $\mathbf{q}$. Имеем сразу

$$E_{pq} = \frac{(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = \frac{\mathbf{pq}}{m} + \frac{q^2}{2m}, \quad \text{где} \quad |\mathbf{p}+\mathbf{q}| > p_F, \quad p = |\mathbf{p}| < p_F.$$

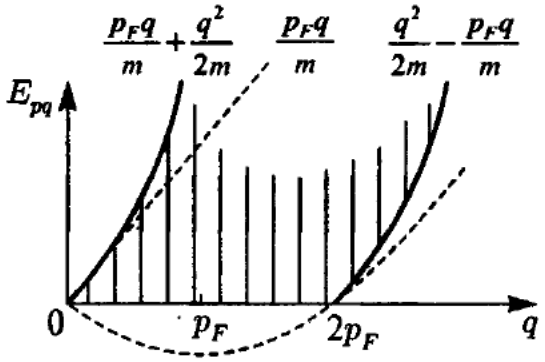



**Рис. 41.** Область допустимых значений энергии возбуждения типа электрон — дырка для идеальной ферми-системы

Мы видим, что однозначной зависимости этой энергии от импульса $\mathbf{q}$ нет (за исключением тривиального случая, тогда $p_F \to 0$, т. е. в системе имеется только частица с $p = 0$, и $E_q = q^2/(2m)$), так как разные частицы с разными импульсами $\mathbf{p}$ могут в результате такого возбуждения покидать заполненную сферу Ферми. Поэтому определим область возможных значений $E_{pq}$, для чего зафиксируем $q$ и определим максимальное и минимальное значения $E_{pq}$ по отношению к $\mathbf{p}$. Эта процедура элементарна: сначала максимум или минимум по $\cos\vartheta = \mathbf{pq}/(pq)$ (т. е. $\cos\vartheta = +1$, $\cos\vartheta = -1$), потом максимум по модулю $p$ (т. е. $p = p_F$). Имеем

$$\left(\frac{\mathbf{pq}}{m} + \frac{q^2}{2m}\right)_{\max} = p_F\frac{q}{m} + \frac{q^2}{2m}, \quad \text{для любых } q,$$

$$\left(\frac{\mathbf{pq}}{m} + \frac{q^2}{2m}\right)_{\min} = \begin{cases} -p_F\dfrac{q}{m} + \dfrac{q^2}{2m}, & \text{для } q \geqslant 2p_F, \\ 0, & \text{для } 0 \leqslant q \leqslant 2p_F \end{cases}$$

(последнее условие возникает из требования $E_{pq} \geqslant 0$). Получающаяся область непрерывного спектра возбуждений типа частица — дырка для идеального ферми-газа изображена на рис. 41. Так как импульс Ферми — это большая величина, то практически почти всегда достаточно ограничиться областью $q/p_F \ll 1$, где $(E_{pq})_{\max} \cong p_F q/m$, т. е. граница непрерывного спектра линейна по $q$.

**2. Случай $\theta \ll \varepsilon_F$.** Как мы выяснили в предыдущем пункте, для электронного газа в металлах это реальная ситуация, так как $\varepsilon_F \sim 10^5$ K, а $\theta \sim 10^2$ K. В случае $\theta \neq 0$ интегралы $I_\nu$ уже не берутся точно, и нужно развивать приближенные методы для их расчета. Обратим внимание, что при $\theta \ll \varepsilon_F$ функция

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} + 1}$$

изменяется по сравнению с единичной ступенькой, характерной для случая $\theta = 0$, только в узкой области ширины $\theta$ вблизи границы Ферми (рис. 42). Иными словами, лишь относительно небольшая часть электронов, располагающихся в узком слое около поверхности Ферми, участвует в тепловом движении системы.

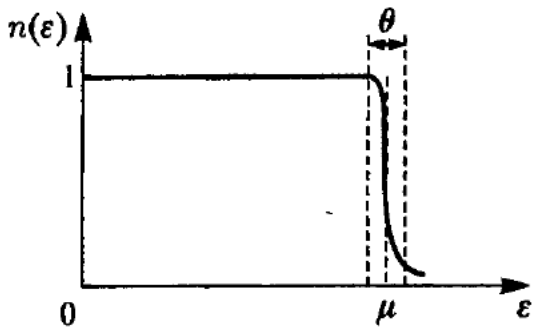



**Рис. 42.** Характер температурного размытия ферми-распределения при $\frac{\theta}{\mu} \ll 1$

Используем это характерное обстоятельство (узость области температурного размытия ферми-ступеньки) при оценке интегралов $I_\nu$. Если взять интеграл $I_\nu$ по частям

$$I_\nu = \int_0^\infty \varepsilon^\nu n(\varepsilon)\, d\varepsilon = n(\varepsilon)\,\frac{\varepsilon^\nu + 1}{\nu + 1}\Big|_{\varepsilon=0}^{\infty} + \frac{1}{\nu+1}\int_0^\infty \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)\varepsilon^{\nu+1}\, d\varepsilon,$$

то слагаемое с подстановками $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon = +\infty$ обратится в нуль, а под знаком интеграла по $\varepsilon$ появится допредельная $\delta$-функция от аргумента $(\varepsilon - \mu)$ (т. е. острый пик, сужающийся при $\theta \to 0$, но постоянно ограничивающий единичную площадь), умноженная на регулярную часть $\varepsilon^{\nu+1}$ (рис. 43). Введем безразмерную переменную интегрирования $x = (\varepsilon - \mu)/\theta$, означающую не только сдвиг начала отсчета, но и значительную при $\theta/\mu \ll 1$ растяжку. Тогда

$$-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon = -\frac{\partial n}{\partial x}\, dx = \frac{\partial}{\partial x}\,\frac{1}{e^x + 1}\, dx = \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, dx = g(x)\, dx,$$

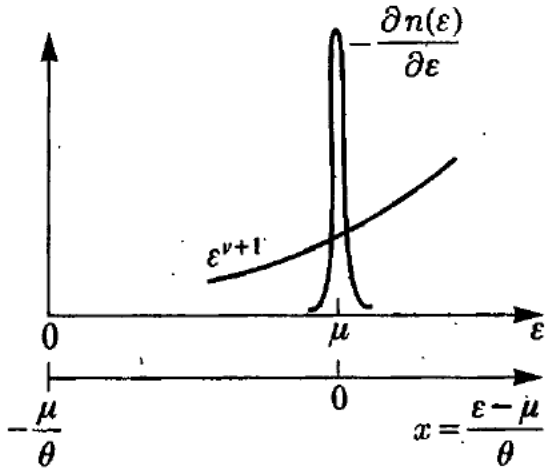



**Рис. 43.** Зависимость от $\varepsilon$ функций, стоящих под знаком интеграла в модифицированном фермиевском интеграле $I_\nu$

где

$$g(x) = \left(\frac{1}{e^{x/2} + e^{-x/2}}\right)^2 = \left(\frac{1}{2\,\mathrm{ch}\,(x/2)}\right)^2 = g(-x)$$

— симметричная функция, ограничивающая единичную площадь, и запишем фермиевский интеграл $I_\nu$ в этих обозначениях

$$I_\nu = \frac{1}{\nu+1}\int_{-\mu/\theta}^{\infty} (\mu + \theta x)^{\nu+1} g(x)\, dx.$$

Разложим теперь бином $(\mu + \theta x)^{\nu+1}$ в ряд по степеням $\theta x/\mu$, учитывая, что функция $g(x)$ ограничивает область интегрирования по $x$ как экспонента $e^{-|x|}$. Тогда

$$I_\nu = \frac{1}{\nu+1}\int_{-\mu/\theta}^{\infty} \mu^{\nu+1}\left(1 + (\nu+1)\frac{\theta}{\mu}x + \frac{\nu(\nu+1)}{2}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 x^2 + \ldots\right) g(x)\, dx.$$

Если мы хотим в низкотемпературной аппроксимации интеграла $I_\nu$ удержать только степенное разложение по $\theta/\mu$, то мы вправе распространить интегрирование по $x$ до $-\infty$, так как вклады от этой дополнительной области интегрирования будут иметь экспоненциально малую величину, пропорциональную $e^{-\mu/\theta}$, которая никак не может составить конкуренции конечной степени параметра $\theta/\mu$ ввиду $e^{-\mu/\theta} \ll (\theta/\mu)^n$. Действительно, так как в области $-\infty < x \leqslant -\mu/\theta$, мы имеем $e^x \ll 1$, то

$$\int_{-\infty}^{-\mu/\theta} \frac{(\mu+\theta x)^{\nu+1}}{\nu+1}\,\frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, dx = \int_{-\infty}^{-\mu/\theta} \frac{(\mu+\theta x)^{\nu+1}}{\nu+1}\left(e^x - 2e^{2x} + 3e^{3x} - \ldots\right) dx,$$

и при замене переменной интегрирования $x \to x - \mu/\theta$ в каждом из слагаемых упомянутая экспонента сразу появляется на свет (да еще в степени $n = 1, 2, 3, \ldots$):

$$\int_{-\infty}^{-\mu/\theta} \frac{(\mu+\theta x)^{\nu+1}}{\nu+1} e^{nx}\,dx = e^{-n\mu/\theta}\frac{\theta^{\nu+1}}{\nu+1}\int_{-\infty}^{0} x^{\nu+1}e^{nx}\,dx.$$

Таким образом, для аппроксимации интеграла $I_\nu$ степенным рядом по $\theta/\mu$ нам остается только рассчитать числовые коэффициенты, представленные в виде определенных интегралов (уже в симметричных пределах):

$$J_k = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k g(x)\,dx.$$

Ввиду симметрии функции $g(x) = g(-x)$ все нечетные степени $\theta/\mu$ в этой аппроксимации пропадут, так как

$$J_{2n+1} = 0.$$

Чтобы сразу определить все коэффициенты при четных степенях температуры в разложении $I_\nu$, рассмотрим производящий интеграл вида

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\alpha x} g(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty}\left(1 + \alpha x + \frac{1}{2}\alpha^2 x^2 + \ldots\right) g(x)\,dx = J_0 + \frac{\alpha^2}{2}J_2 + \ldots.$$

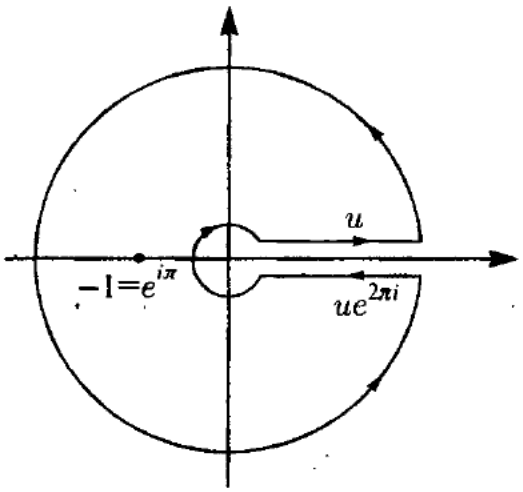



**Рис. 44.** Контур интегрирования на комплексной $u$-плоскости, выбираемый при расчете интеграла $J(\alpha)$

Он сходится при $|\alpha| < 1$ и достаточно просто берется. Действительно, вводя переменную интегрирования $u = e^x$, получаем

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\alpha x}e^x\,dx}{(e^x+1)^2} = \int_0^\infty \frac{u^\alpha\,du}{(u+1)^2}.$$

Подынтегральная функция на комплексной плоскости $u$ имеет точку ветвления в нуле и полюс второго порядка в точке $u = -1 = e^{i\pi}$. Рассматривая представленный на рис. 44 замкнутый контур интегрирования с разрезом вдоль действительной оси $u$, мы замечаем, что интеграл по верхнему его берегу от центра к периферии дает искомый интеграл $J(\alpha)$, по нижнему берегу разреза (от периферии к центру) — величину $-e^{2\pi i\alpha}\cdot J(\alpha)$, интегралы по малой и большой окружностям при сжатии первой и удалении второй на бесконечность стремятся к нулю, а вычет в полюсе второго порядка (единственная особенность внутри контура) равен

$$2\pi i\,\frac{\partial}{\partial u}\,u^\alpha\Big|_{u=e^{i\pi}} = 2\pi i\,\alpha u^{\alpha-1}\Big|_{u=e^{i\pi}} = -2i\pi\,\alpha e^{\pi i\alpha}.$$

Таким образом, собирая все части интеграла по замкнутому контуру, получаем

$$\left(1 - e^{2\pi i\alpha}\right)J(\alpha) = -2ie^{\pi i\alpha}\sin\pi\alpha\cdot J(\alpha) = -2i\pi\alpha e^{\pi i\alpha},$$

или, вспоминая, что нам нужен не сам интеграл $J(\alpha)$, а коэффициенты его разложения по степеням $\alpha$ (только четным), получаем

$$J(\alpha) = \frac{\pi\alpha}{\sin \pi\alpha} = \frac{1}{1 - \frac{1}{6}(\pi\alpha)^2 + \ldots} = 1 + \frac{1}{6}\pi^2\alpha^2 + \frac{7\pi^4}{360}\alpha^4 + \frac{31\pi^6}{15\,120}\alpha^6 + \frac{127\pi^8}{604\,800}\alpha^8 + \ldots$$

(члены, начиная с третьего, написаны, естественно, ради куража), откуда

$$J_0 = 1, \quad J_2 = \frac{\pi^2}{3}, \quad \text{и т. д.}$$

Подставляя значения этих интегралов в разложение для $I_\nu$, получаем рабочую формулу (следующие поправки читатель может рассчитать самостоятельно)

$$I_\nu = \int_0^\infty \varepsilon^\nu n(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1}\left(1 + (\nu+1)\nu\,\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right).$$

Обратим внимание на довольно характерную ситуацию, встречающуюся довольно часто в статистической механике при проведении оценок типа разложения по малому параметру: полученный для интеграла $I_\nu$ ряд по степеням $(\theta/\mu)^2$ является *асимптотическим*, т. е. конечное число его членов достаточно хорошо аппроксимирует температурную зависимость исследуемой величины $I_\nu$, а весь ряд (если бы мы его выписали в виде бесконечной суммы) к величине $I_\nu$ не сходится, так как в зависимости величины $I_\nu$ от температуры имеются части, не представимые в виде ряда по целым степеням $\theta/\mu$ (у нас, например, выявились члены, пропорциональные $e^{-n\mu/\theta}$, в других случаях это могут быть дробные степени малого параметра, комбинации с его логарифмом и т. п.). Это обстоятельство особенно хорошо заметно для случаев $\nu = 0$ и $\nu = 1$, когда этого ряда вообще нет (одна константа) или в нем только два члена, а вся основная зависимость от $\theta$ изображается функциями от $e^{-\mu/\theta}$ (см. задачу 19).

Продолжим теперь наше исследование вырожденного ферми-газа и подставим полученную аппроксимацию для $I_\nu$ в формулы для числа частиц $\mathcal{N}$ и внутренней энергии $\mathscr{E}$. Получим

$$\mathcal{N} = gVI_{1/2} = gV \cdot \frac{2}{3}\mu^{3/2}\left[1 + \frac{1}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right],$$

$$\mathscr{E} = gVI_{3/2} = gV \cdot \frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right].$$

Так как при $\theta = 0$

$$\mathcal{N} = gV \cdot \frac{2}{3}\mu_0^{3/2}, \quad \mu_0 = \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{\mathcal{N}}{V}\right)^{2/3},$$

то первое соотношение можно записать, исключая $\mathcal{N}$, как

$$1 = \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2}\left[1 + \frac{1}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right]$$

или

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} = 1 - \frac{1}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots,$$

откуда, возводя в степень 2/3 обе части равенства и считая плотность газа $\mathcal{N}/V$ заданной (т. е. заданной величину $\varepsilon_F = \mu_0$), можно получить окончательное выражение для химического потенциала вырожденного газа $\mu$ в переменных $\theta$, $V$, $\mathcal{N}$:

$$\mu(\theta, V, \mathcal{N}) = \mu_0\left(1 - \frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right) = \mu_0\left(1 - \frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right)$$

(мы учли, что в поправочный член, пропорциональный $(\theta/\mu)^2$, можно подставить нулевое приближение $\mu = \mu_0$). Исключим теперь химический потенциал из выражения для удельной внутренней энергии $\varepsilon = \mathcal{E}/\mathcal{N}$. Имеем

$$\varepsilon = \frac{3}{2\mu_0^{3/2}} \cdot \frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right] =$$

$$= \frac{3}{5}\mu_0\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right)^{5/2}\left(1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right) =$$

$$= \frac{3}{5}\mu_0\left(1 - \frac{5}{24}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \frac{5}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right) = \frac{3}{5}\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right).$$

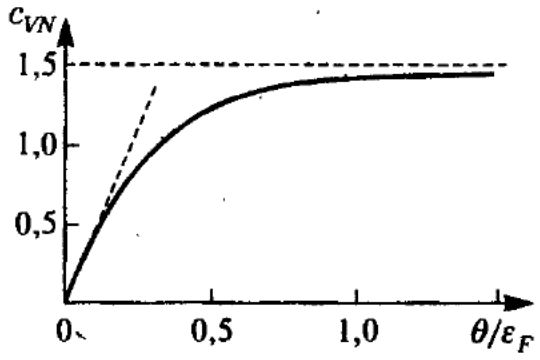



**Рис. 45.** Температурная зависимость удельной теплоемкости идеального ферми-газа

Отсюда сразу следует уравнение состояния

$$pv = \frac{2}{3}\varepsilon = \frac{2}{5}\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right)$$

(т. е. величина $pv/\theta$, равная единице для классического идеального газа, начинает вести себя как $\varepsilon_F/\theta$; см. рис. 38) и калорическое уравнение состояния

$$c_{VN} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} = \frac{\pi^2}{2}\frac{\theta}{\varepsilon_F}\left(1 + O\left(\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right)\right).$$

Причину стремления давления к постоянному значению, не равному нулю, мы уже выяснили в п. в). Обратим теперь внимание на полученную для теплоемкости $c_{VN}$ характерную линейную зависимость от $\theta$ (рис. 45). Это тоже квантовый эффект, являющийся следствием структуры основного состояния системы и ее возбуждений (типа частица — дырка) и представляющий собой макроскопическое проявление действия принципа Паули.

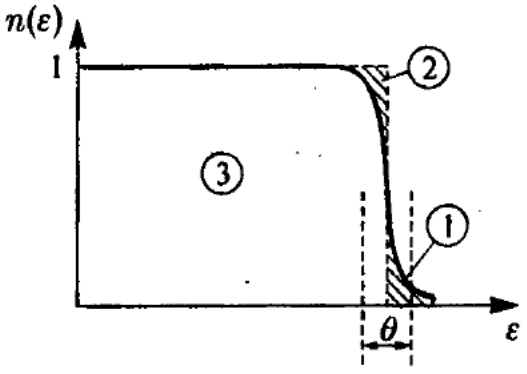



**Рис. 46.** К интерпретации линейной зависимости теплоемкости идеального ферми-газа от температуры: 1 — газ частиц; 2 — газ дырок; 3 — частицы, фактически не принимающие участия в тепловом движении

Рассмотрим, используя чисто качественные соображения, как появляется этот эффект с микроскопической точки зрения. Образование единичных возбужденных состояний, связанных с выходом отдельных частиц из заполненной сферы Ферми наружу (т. е. рождение пар частица — дырка), температурного состояния системы $N$ тел не создает, для этого необходимо, чтобы над поверхностью Ферми появился газ частиц, а под ней — газ дырок, только тогда появится и отличная от нуля температура, и температурное размытие сферы Ферми (рис. 46), фиксирующее ту относительную

часть всех частиц (малую, но конечную при $N \to \infty$), которая участвует в тепловом движении системы и определяет данную температуру $\theta$. Число этих частиц, лежащих в тонком слое $\Delta\varepsilon \sim \theta \ll \varepsilon_F$, оценить довольно просто:

$$\mathcal{N} \cong Vg \cdot \frac{2}{3}\varepsilon_F^{3/2} \to \Delta\mathcal{N} \cong \mathcal{N} \cdot \frac{3}{2}\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_F}.$$

Полагая при самой грубой оценке ширину размытия сферы Ферми $\Delta\varepsilon \sim \theta$, среднюю энергию возбужденной частицы порядка $3\theta/2$, получим, что зависимость от температуры удельной внутренней энергии такой системы и удельной теплоемкости будет иметь следующий характер:

$$\varepsilon(\theta) \cong \varepsilon(0) + \frac{3}{2}\frac{\theta}{\varepsilon_F} \cdot \frac{3}{2}\theta, \quad c_{VN} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \cong \frac{9}{2} \cdot \frac{\theta}{\varepsilon_F}.$$

В этом результате должно удивлять не совпадение коэффициента (9/2 вместо $\pi^2/2$ в точной формуле — это результат откровенной подгонки), а именно появление линейной зависимости $c_{VN} \sim \theta$, являющейся следствием структуры основного состояния (со ступенькой), обеспечивающей возможность образования возбужденных состояний в виде свободных частиц и свободных дырок (т. е. идеальных газов частиц и дырок).

**3. О применении модели идеального ферми-газа к электронному газу в металлах.** Мы обсудим здесь только этот частный вопрос, так как сопоставление идеального ферми-газа с электронным газом используется наиболее часто. При этом, естественно, мы выявим и некоторые общие особенности подобных сопоставлений.

С качественной точки зрения полученный выше результат для $c_{VN}$, если не считать небольшого несовпадения коэффициента, соответствует экспериментальным данным: выделение из общей теплоемкости металла части, связанной с электронным газом, дает $c_{эл} \sim \theta$. Это, несомненно, успех теории. Однако, рассматривая более внимательно электронный газ в металлах, мы обнаруживаем ряд обстоятельств, не отраженных в модели идеального ферми-газа. Рассмотрим на чисто качественном уровне основные из них.

**1.** Электроны проводимости в металлах не свободны, они двигаются (в лучшем случае) в периодическом поле ионной решетки. Из квантовой механики известно, что движение частицы в периодическом поле описывается не плоской волной $e^{i\mathbf{pr}/\hbar}$, а блоховской функцией $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ (F. Bloch, 1928), обладающей специфическим свойством периодичности, таким что зависимость энергии частицы от импульса $E_p$ — это не простая формула $p^2/(2m)$, а довольно сложная неизотропная зависимость $E(\mathbf{p})$, которая только в простейших случаях и в ограниченном диапазоне значений $\mathbf{p}$ может быть записана как $p^2/(2m^*)$ с некоторой эффективной массой $m^*$ (для случая эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей нужны уже три эффективные массы). Однако такие небольшие изменения формы изоэнергетических поверхностей и, в частности, поверхности Ферми на практике представляют довольно редкие случаи. Чтобы не рисовать сложных трехмерных изображений, рассмотрим какую-либо одну ось, например ось $x$. Пусть $a$ — период ионной решетки вдоль $x$ (т. е. частица двигается в периодическом поле $U(x+a) = U(x)$). Эта периодичность в координатном пространстве $x$ в пространстве волнового числа $k_x = p_x/\hbar$ проявится как периодичность с шагом, равным $2\pi/a$, — это прямое следствие фурье-преобразования от $x$-представления к $k_x$-представлению. Таким образом, любая картинка, нарисованная в импульсном пространстве в интервале $-\pi/a < k_x x < \pi/a$ (в нашем упрощенном для наглядности одномерном варианте — это полоса (рис. 47)), будет периодически повторяться влево

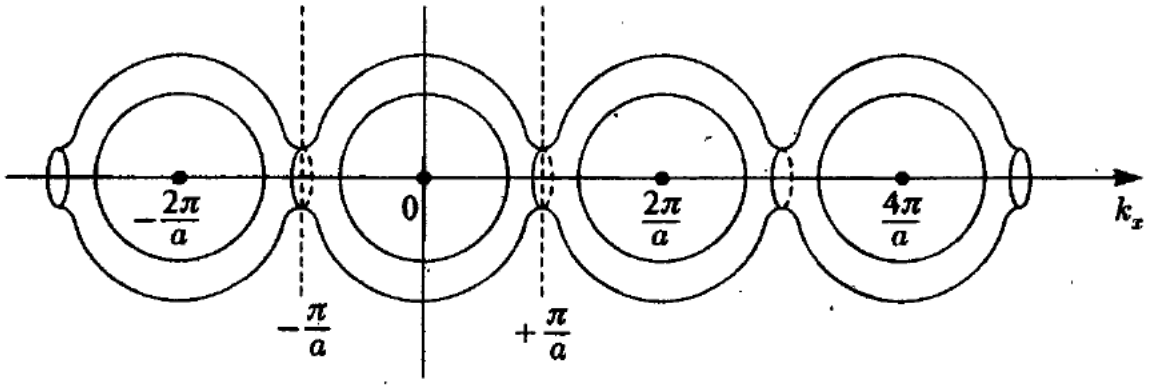



**Рис. 47. Пример образования сложной поверхности Ферми в случае, когда граничный импульс Ферми достигает размера первой зоны Бриллюена**

и вправо до бесконечности. Этот интервал значений $k_x$ (или $p_x = \hbar k_x$) называется первой зоной Бриллюена (L. Brillouin, 1928) (в трехмерном случае это уже не полоса, а, в зависимости от типа кристаллической решетки, более или менее сложный многогранник). Если граничный импульс Ферми $p_F$ меньше $2\pi\hbar/a$, то вся поверхность Ферми расположится внутри первой зоны Бриллюена, и наличие периодического поля скажется на деформации ее первоначально сферической формы. Но на практике такая ситуация — редкий случай. Плотность электронного газа $N/V$ обычно столь высока, что импульс Ферми достигает размеров первой зоны Бриллюена, тогда между поверхностями Ферми из разных зон образуются перемычки (см. рис. 47, на котором изображен лишь простейший случай такого слипания, когда образуется поверхность типа гофрированной трубки) и образуются сложные многосвязные и открытые на границах зоны Бриллюена (не только в направлении оси $x$, как это показано на рис. 47, но и по другим направлениям) поверхности Ферми.

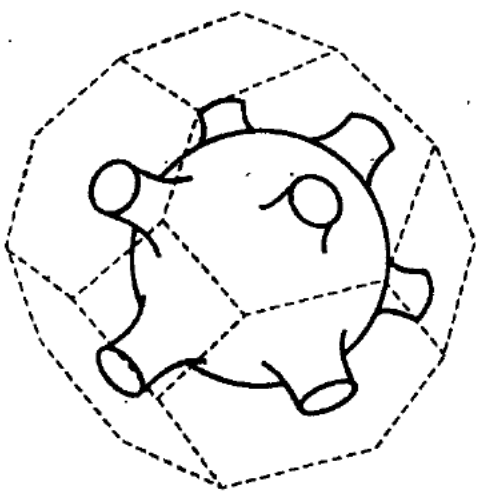


**Рис. 48. Зона Бриллюена для гранецентрированной кубической решетки меди (многогранник, изображенный пунктиром) и не помещающаяся в ней поверхность Ферми $E(\mathbf{p}) = \varepsilon_F$, образующая восемь открытых горловин, соединяющих ее с продолжениями этой поверхности в соседних зонах Бриллюена**

В качестве простого и наиболее изученного примера на рис. 48 изображена первая зона Бриллюена для гранецентрированной кубической решетки меди со вписанной в нее поверхностью Ферми $E(\mathbf{p}) = \varepsilon_F$, имеющей восемь горловин, соединяющих ее с периодическим продолжением этой поверхности в соседние зоны Бриллюена. Определение геометрической формы поверхностей Ферми для разных металлов, а также графита производится из общих соображений (учет структуры кристаллической решетки и ее «отражения» в импульсное пространство, число свободных электронов и т. д.) плюс косвенные экспериментальные данные и их расшифровка. В частности, при включении магнитного поля, ориентировку которого можно произвольно менять, перпендикулярные полю круговые орбиты конца вектора $\mathbf{p}$ на поверхности $|\mathbf{p}| = p_F$ в изотропном случае $E(\mathbf{p}) = p^2/(2m)$ будут не только иными, но и могут существенно изменяться при поворотах поля, например, оставаясь замкнутыми, заходить в другие зоны Бриллюена и даже оставаться вообще незамкнутыми, что существенно сказывается на магнитных свойствах системы.

Таким образом, мы видим, что учет реально существующего периодического поля кристаллической решетки существенно изменяет всю «геометрию» рассмотрен-

ной нами идеальной ферми-системы. Однако основные идеи, касающиеся структуры основного состояния системы и ее возбуждений, — все это остается, поэтому в реальных случаях, когда $\theta \ll \varepsilon_F$, системы ферми-частиц, помещенные в периодическое поле идеальной кристаллической решетки, сохраняют характерные для ферми-газа особенности своих термодинамических свойств, в частности, температурную зависимость $c_{эл} \sim \theta$ и т. д.

**2.** Электроны взаимодействуют друг с другом по закону Кулона. Использование для их описания модели идеального газа вполне допустимо, если средняя энергия их взаимодействия $e^2/\overline{R}$ значительно меньше средней кинетической энергии (физический критерий идеальности), т. е.

$$\frac{\overline{\varepsilon_{кул}}}{\overline{\varepsilon_{кин}}} \cong \frac{e^2/\overline{R}}{\frac{3}{5}\varepsilon_F} = \frac{e^2}{\sqrt[3]{\frac{V}{N}}} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}} \cdot \frac{5}{3} \ll 1$$

(мы учли, что $\overline{R} = \sqrt[3]{V/N}$). Обратим внимание, что эта формула по-своему необыкновенна: так как $\overline{\varepsilon_{кул}}/\overline{\varepsilon_{кин}} \sim (V/N)^{1/3} = n^{-1/3}$ (еще одно проявление действия принципа Паули), то получается, что чем плотнее ферми-газ, тем он идеальнее — эффект, который с позиций классической теории совершенно необъясним. Используя данные из таблиц физических величин, легко показать, что плотность реального электронного газа недостаточна для его идеальности: для большинства металлов это отношение имеет величину порядка 1,2 (т. е. даже больше единицы), и даже в лучших случаях (Be — 0,41; Al — 0,45; Ge — 0,46; Mg — 0,58) приведенному выше интегральному критерию идеальности можно удовлетворить с откровенной натяжкой. Если еще учесть, что помимо прямого взаимодействия друг с другом электроны рассеиваются на дефектах кристаллической решетки (на строго периодическом поле они не рассеиваются), взаимодействуют с ее колебаниями и т. д., то престиж идеальной системы падает катастрофически, и у нас возникает естественная потребность выяснить, почему же, несмотря на неидеальность (в приведенном выше интегральном понимании) реального электронного газа, его термодинамические особенности так хорошо укладываются в рамки идеальной модели.

**3.** Специфика вырожденной идеальной ферми-системы связана с характерным строением элементарных возбуждений типа рождения частицы и дырки. Если в системе имеется взаимодействие, то оно будет мешать длительному существованию таких возбуждений (это в лучшем случае; вообще же оно может сделать их просто невозможными), т. е. они будут затухать. Оценим этот эффект, используя качественные соображения, заимствуя их из квантовой механики.

Если в системе нет затухания, то волновая функция свободной частицы стационарна:

$$\psi_p(t) = C \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_p t\right\}, \quad W_p(t) = |\psi_p(t)|^2 = W_p(0) = \text{const}.$$

Иными словами, в идеальном газе частица вне сферы Ферми ($p > p_F$) живет бесконечно долго. То же самое относится и к дырке ($p < p_F$), но в нашем качественном рассмотрении мы сэкономим на формулах, рассматривая только частицу с $p > p_F$. Если имеется затухание, т. е. отличная от нуля вероятность перехода частицы с импульсом $\mathbf{p}$ за секунду в какое-либо другое состояние вследствие взаимодействия ее с другими частицами $w_p \neq 0$, то вероятность обнаружить частицу в этом состоянии $W_p(t)$ удовлетворяет, грубо говоря (как в полуфеноменологической теории $\alpha$-распада, Г. А. Гамов, 1928), уравнению

$$\frac{\partial W_p}{\partial t} = -w_p W_p,$$

откуда

$$W_p(t) = W_p(0)e^{-w_p t},$$

$$\psi_p(t) = \psi_p(0)\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_p t - \frac{w_p}{2}t\right\} = \psi_p(0)\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_p - i\Gamma_p)t\right\}$$

(мы ввели квазистационарный уровень $E_p - i\Gamma_p$ с затуханием $\Gamma_p = \hbar w_p/2$), и мы говорим, что возбуждение $\psi_p$ существует как квазистационарное квантовомеханическое состояние в том случае, если его затухание мало (или соответствующее время жизни велико по сравнению с характерным квантовомеханическим периодом $\hbar/E_p = 1/\omega_p = T_p/(2\pi)$):

$$\Gamma_p \ll E_p, \quad \tau_p = \frac{\hbar}{\Gamma} \gg \frac{\hbar}{E_p}.$$

Оценим теперь величину $w_p$. Пусть $p > p_F$, но близко $p_F$. Пусть $\theta = 0$, и мы можем пользоваться стандартной теорией квантовых переходов. Взаимодействие частицы с импульсом $\mathbf{p}$ с частицей с импульсом $\mathbf{k}$ (при этом $k = |\mathbf{k}| < p_F$, так как иных частиц в системе нет) может привести только к такому изменению их состояний, когда в результате их взаимодействия, описываемого потенциалом $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, первая частица вытолкнет вторую из заполненной сферы Ферми (другие возможности запрещены принципом Паули). Суммируя известную формулу борновского приближения для вероятности перехода $(\mathbf{p}, \mathbf{k}) \to (\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q})$ с учетом $|\mathbf{p}-\mathbf{q}| > p_F$ и $|\mathbf{k}+\mathbf{q}| > p_F$ по всем начальным состояниям $\mathbf{k}$ ($\mathbf{p}$ задано) и конечным $(\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q})$ (т. е. по $\mathbf{q}$), получим для вероятности перейти рассматриваемой частице с импульсом $\mathbf{p}$ за секунду в любое другое состояние формулу

$$w_p = \sum_{kq} \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle \mathbf{p}, \mathbf{k}|\Phi|\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle\right|^2 \delta\left(E_\mathbf{p} + E_\mathbf{k} - E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right) \times n_\mathbf{k}\left(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right)\left(1 - n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}\right),$$

где $n_\mathbf{k}$, $n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ и $n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}$ — ферми-ступеньки, ограничивающие в соответствии с принципом Паули области возможных значений импульсов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$. Матричный элемент перехода, связанный с взаимодействием частиц $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, рассчитывается по нормированным в объеме $V$ плоским волнам $e^{i\mathbf{pr}/\hbar}/\sqrt{V}$:

$$\langle \mathbf{p}, \mathbf{k}|\Phi|\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle = \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \frac{1}{V^2}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{pr}_1 + \mathbf{kr}_2)\right\}\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \times$$

$$\times \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{pr}_1 - \mathbf{qr}_1 + \mathbf{kr}_2 + \mathbf{qr}_2)\right\} =$$

$$= \frac{1}{V^2}\int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\,\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right\}.$$

Вводя переменные интегрирования $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_1$ вместо $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ (якобиан такого преобразования равен единице) и интегрируя по $\mathbf{r}_1$ (этот интеграл дает $V$), получаем, что написанный матричный элемент равен фурье-образу потенциала взаимодействия

$$\langle \mathbf{p}, \mathbf{k}|\Phi|\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{V}\int d\mathbf{R}\,\Phi(R)\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\,\mathbf{qR}\right\} = \frac{1}{V}\,\nu(q).$$

Если заменить эту величину на некоторое эффективное значение $\bar{\nu}/V$, не зависящее от $q$, то суммы по импульсам (которые, естественно, записываются как интегралы по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$), определяющие величину вероятности $w_p$, рассчитываются точно. Оставляя эту чисто математическую задачу для любителей (см. задачу 9), произведем

несложную оценку этих сумм, заведомо завышая их значение. Заметим (рис. 49), что вследствие принципа Паули электрон $\mathbf{p}$ не может по энергии опуститься ниже уровня $\varepsilon_F$, т. е. он всегда остается в шаровом слое, прилегающем к поверхности Ферми и имеющем объем в импульсном пространстве, равный $4\pi p_F^2(p-p_F)$. Поэтому максимальное число возможных конечных состояний для него при переходе $\mathbf{p} \to \mathbf{p}-\mathbf{q}$ (т. е. максимальное число слагаемых в сумме по $\mathbf{q}$) имеет порядок

$$\Delta\Gamma_p = \frac{V \cdot 4\pi p_F^2 (p-p_F)}{(2\pi\hbar)^3}.$$

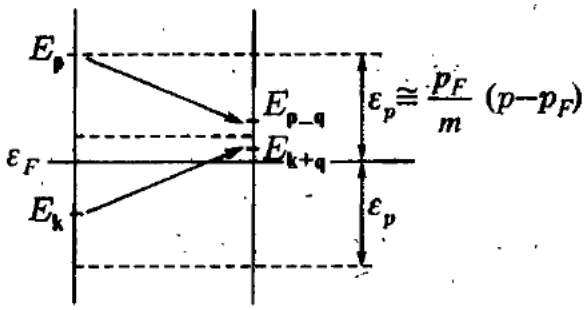



**Рис. 49.** Схема квантового перехода $(\mathbf{p}, \mathbf{k}) \to (p-q, k+q)$ с указанием энергетических состояний частиц, таких, что $E_{\mathbf{p}} + E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} + E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$, и допустимой по энергии области начальных значений $E_{\mathbf{k}}$ и конечных значений $E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}$

Так как изменение энергии этого электрона не может превышать энергии его возбуждения над заполненной сферой Ферми

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \cong \frac{p_F}{m}(p-p_F),$$

то он может возбудить только такой электрон из-под сферы Ферми, который находится вблизи ее поверхности в слое толщин не более $(p-p_F)$. Число таких возможностей (т. е. оценка максимально возможного числа слагаемых в сумме по $\mathbf{k}$) по порядку тоже равно

$$\Delta\Gamma_k = \frac{V \cdot 4\pi p_F^2 (p-p_F)}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Это максимальные оценки. На самом деле, ферми-факторы $n_{\mathbf{k}}(1-n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})(1-n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})$ в сочетании с $\delta(E_{\mathbf{pkq}})$, где $E_{\mathbf{pkq}} = E_{\mathbf{p}} + E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$, вырезают в пространствах $\mathbf{k}$ и $\mathbf{p}-\mathbf{q}$ не тонкие шаровые слои, а тонкие сферические луночки, целиком умещающиеся внутри указанных выше слоев. Учтем, наконец, что $\delta$-функция имеет размерность: так как $\delta(ax) = \delta(x)/a$, то

$$\delta(E_{\mathbf{pkq}}) = \frac{2m}{p_F^2}\,\delta\left(\frac{E_{\mathbf{pkq}}}{\varepsilon_F}\right).$$

Таким образом, производя явно завышенную оценку, получаем для величины $w_p$

$$w_p = C\frac{m\tilde{\nu}^2 p_F^2}{\pi^3\hbar^7}(p-p_F)^2 = C\,\frac{m^3\tilde{\nu}^2}{\pi^3\hbar^7}\,\varepsilon_p^2$$

(у нас получилось $C=1$, точный расчет, произведенный в задаче 9, дает $C=1/8$), т. е. затухание возбуждения $\Gamma_p = \hbar w_p/2$ пропорционально $(p-p_F)^2$ и при приближении к границе Ферми $p \to p_F$ исчезает вообще (это опять следствие принципа Паули, который, пересиливая динамическое взаимодействие, превращает систему вблизи $p=p_F$ в идеальную).

Исследуем теперь вопрос о том, сохранится ли частично-дырочный характер элементарных возбуждений неидеальной ферми-системы в области всего температурного размытия сферы Ферми. Если да, то использование модели идеального газа будет оправдано полностью (несмотря на то, что $\overline{\varepsilon_{вз}}/\overline{\varepsilon_{кин}} \sim 1$), так как ее оправдание в этой области оправдывает ее и целиком: как мы видели, термодинамика ферми-

системы определяется ее микроскопической структурой только вблизи поверхности Ферми и совершенно не зависит от того, что делается за пределами $\theta$-размытия. Итак, положим энергию $\varepsilon_p$ равной максимальной величине

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \sim \theta,$$

для эффективной величины $\tilde{\nu}$ напишем

$$\tilde{\nu} \sim \int \Phi(R)\, d\mathbf{R} - \sim \tilde{\Phi}\tilde{r}^3,$$

где $\tilde{\Phi}$ — средняя эффективная энергия взаимодействия частиц, $\tilde{r}$ — эффективный радиус взаимодействия. Тогда

$$\frac{\Gamma_p}{\varepsilon_p} \sim \frac{1}{\theta}\,\frac{\hbar}{2}\,\frac{m^3\tilde{\Phi}^2\tilde{r}^6}{8\pi^2\hbar^7}\,\theta^2 = \frac{\theta}{\varepsilon_F}\left(\frac{\tilde{\Phi}}{\varepsilon_p}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{m\tilde{r}^2\varepsilon_F}{2\pi\hbar^2}\right)^3.$$

Как мы указывали в п. 2), для реальных систем $\tilde{\Phi}/\varepsilon_F \sim 1$; множитель $1/2$ оставляем без внимания; подставляя во вторую скобку значения $m \sim 10^{-27}$ г, $\hbar \sim 10^{-27}$ эрг · с, $\varepsilon_F \approx 10^{-11}$ эрг $\sim 10^5$ К и $\tilde{r} \sim 10^{-8}$ см (единственный параметр, который мы берем взаймы до его оправдания в гл. 3, § 1, п. д)–1), убеждаемся, что то, что надо возвести в куб, есть величина, близкая к единице. Таким образом, для реального электронного гава в металлах

$$\frac{\Gamma_p}{\varepsilon_p} \sim \frac{\theta}{\varepsilon_F} \sim 10^{-3}\text{–}10^{-4} \ll 1,$$

а это очень большой запас «малости», позволяющий нам смело использовать модель идеального ферми-газа, учитывая при необходимости лишь более сложную геометрию ферми-поверхности или просто определяя эффективную массу $m^*$ в «сферическом» варианте $E_p = p^2/(2m^*)$ по экспериментально измерениому коэффициенту при температуре $\theta$ в выражении для теплоемкости $c_{VN}$:

$$(c_{VN})_{\text{эксп}} = \frac{\pi^2}{2}\,\frac{2m^*}{\hbar^2}\,\frac{1}{(3\pi^2 N/V)^{2/3}}\,\theta.$$

Приведенная таблица этих значений показывает, что для большинства металлов (в таблицу включен также и $He^3$, являющийся в жидком состоянии вырожденной ферми-системой) эффективная масса $m^*$ порядка электронной (крайние случаи приведены для демонстрации максимально возможных отклонений).

| Металл | Ga | Be | Cd | Ca | Cs | Rb | Zn | K | Na | Ag | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Число валентных электронов | 3 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $m/m^*$ | 0,4 | 0,46 | 0,75 | 0,8 | 0,83 | 0,89 | 0,9 | 0,93 | 0,98 | 1,01 | 1,09 |

| Металл | Tl | Sn | In | Mg | Li | Cu | Al | Hg | Pb | $He^3$ | La |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Число валентных электронов | 3 | 4 | 3 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 4 | 0 | 3 |
| $m/m^*$ | 1,15 | 1,2 | 1,3 | 1,33 | 1,45 | 1,5 | 1,6 | 2,0 | 2,1 | 2,8 | 4,3 |

Рассмотренная нами ситуация — это так называемый случай нормальных ферми-систем, когда при $\theta = 0$ взаимодействие частиц не разрушает сферы Ферми как

характерной особенности основного состояния системы, т. е. функция $n(\varepsilon)$ может быть при $\varepsilon \lesssim \varepsilon_F$ несколько понижена по сравнению с единицей, а при $\varepsilon \gtrsim \varepsilon_F$ — повышена над осью $\varepsilon = 0$, но сама ступенька при $\varepsilon = \varepsilon_F$ сохраняется, а следовательно, сохраняется и тип возбужденных состояний (пары частица — дырка). Однако это не всегда так. Многие металлы при понижении температуры становятся сверхпроводниками. Это состояние возникает вследствие сильных корреляций электронных пар с противоположно направленными спинами и импульсами, которые перестраивают и основное состояние системы (пропадает скачок функции $n(\varepsilon)$ при $\varepsilon = \varepsilon_F$), и возбужденные ее состояния (это уже возбуждения квазисвязанных пар электронов), энергия которых отделена от энергии основного состояния энергетической щелью $\Delta$. Объяснение этой микроскопической перестройки системы — это одна из красивейших задач квантовой статистики, решенной в 1957–1958 гг. у нас академиком Н. Н. Боголюбовым и Бардиным, Купером и Шриффером (J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer) за рубежом. Она выходит за рамки возможностей нашего курса. Для нас же должно быть ясно, что при такой перестройке пропадает линейная зависимость $c \sim \theta$ (для систем, у которых энергия возбужденных состояний отделена от основного щелью $\Delta$, статистическая сумма имеет вид $Z = 1 + Z' e^{-\Delta/\theta}$, где $Z'$ — сумма только по возбужденным состояниям с отсчетом энергии от уровня $\Delta$, а поэтому при $\theta \ll \Delta$ теплоемкость $c \sim e^{-\Delta/\theta}$, т. е. стремится к нулю при $\theta \to 0$ значительно быстрее, чем $c \sim \theta^1$); (рис. 50) и т. д., и модель идеального газа ни в каком приближении не соответствует этой существенно неидеальной ферми-системе.

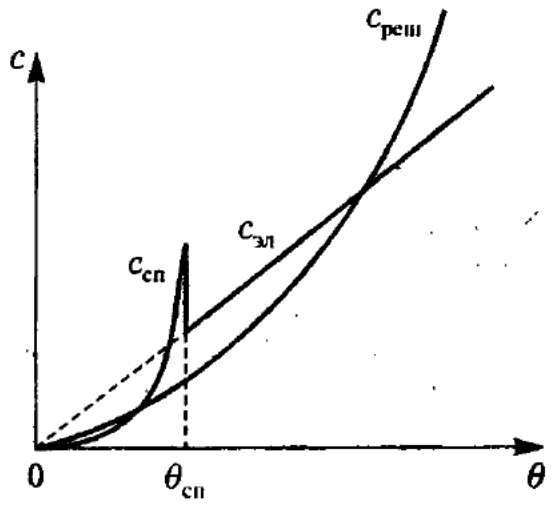



**Рис. 50.** Характер температурного поведения теплоемкости металла в области низких температур. Теплоемкость кристаллической решетки $c_{реш} \sim \theta^3$; теплоемкость электронного газа в нормальном состоянии (при $\theta > \theta_{сп}$) $\theta_{эл} \sim \theta$; теплоемкость электронного газа в сверхпроводящем состоянии (при $\theta < \theta_{сп}$) $c_{сп} \sim e^{-\Delta/\theta}$. В точке $\theta = \theta_{сп}$ конечный скачок теплоемкости и фазовый переход 2-го рода

## г) Идеальный нерелятивистский бозе-газ

Рассмотрим сначала чисто формально модель нерелятивистского бозе-газа из частиц с нулевым спином, откладывая вопрос о физической интерпретации такой модели до пункта обсуждений.

**1. Случай $\theta = 0$.** Исследуем структуру основного состояния и элементарных возбуждений системы. Так как принципа запрета нет, то при $\theta = 0$ все частицы находятся на низшем для каждой из них энергетическом уровне, образовав так называемый конденсат — точку $p = 0$ в импульсном пространстве:

$$n_p = \begin{cases} N, & p = 0, \\ 0, & p \neq 0; \end{cases} \qquad \mathscr{E}_0 = \sum_p E_p n_p = 0.$$

Простейшее возбуждение системы — это выход одной частицы из конденсата, энергия такого возбужденного состояния равна

$$E_p = \frac{p^2}{2m}.$$

Рассмотрим, как этот естественный с общей точки зрения результат связан с процедурой $\theta \to 0$ в общих формулах для идеального бозе-газа. Обозначим $\lambda = -\mu > 0$. Тогда для любого $p$, включая $p = 0$,

$$n_p = \left.\frac{1}{\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\lambda}{\theta}\right\} - 1}\right|_{\theta \to 0} \to 0.$$

Спасти положение можно, если предположить, что при $\theta \to 0$

$$\left.\frac{\lambda}{\theta}\right|_{\theta \to 0} \to \frac{1}{N}.$$

Тогда при $p \neq 0$ все $n_p \to 0$, а для $p = 0$

$$n_0 = \frac{1}{e^{1/N} - 1} \to N,$$

и здравый смысл восстанавливается. Заметим сразу, что зависимость $\lambda = -\mu = \theta/N$ с точки зрения предельной статистической процедуры означает, что при $\theta \to 0$ главная статистическая асимптотика в химическом потенциале равна нулю, $\mu_{\text{тд}} = 0$, так что $\mu = -\theta/N$ — это просто формальное соотношение.

Далее, если, учитывая даже первую неисчезающую асимптоматику в параметре $\lambda$, написать соотношение для полного числа частиц $N$, являющееся по традиции уравнением для $\mu = \mu(\theta, v)$, в привычном для нас интегральном виде

$$N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty n_p 4\pi p^2 \, dp,$$

то при $\theta \to 0$ справа после перехода к интегрированию мы получим ноль, так как множитель $4\pi p^2$ зарезает нулевое слагаемое $n_0$, чему бы оно ни равнялось. Это рассогласование, возникающее при переходе от суммирования по $\mathbf{p}$ к интегралу, можно было предвидеть заранее, так как величина интеграла по $\mathbf{p}$ вообще не зависит от величины $n_0$, т. е.

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty n_p \cdot 4\pi p^2 \, dp = \sum_{p \neq 0} n_p.$$

Когда первое (или какое-либо другое) слагаемое в сумме по $p$ имеет одинаковый с другими слагаемыми статистический порядок $N^0 = 1$, его выпадение из суммы не меняет ее величины в пределе $N \to \infty$, когда сумма переходит в интеграл, — это выкалывание в нем одной точки. Но если это слагаемое порядка $N$, т. е. отдельно само по себе имеет порядок, совпадающий с порядком по $N$ всей суммы, то переход от суммирования к интегрированию необходимо уточнить, выделив это слагаемое отдельно, т. е. мы должны написать

$$N = n_0 + \sum_{p \neq 0} n_p.$$

В знак того, что число заполнения $n_p$ при $p = 0$ может принимать макроскопическое значение порядка $N$, мы будем обозначать его большой буквой $N_0$, а малой буквой $n_0$ по аналогии с $n = N/V$ будем обозначать плотность частиц конденсата $N_0/V = n_0$ (в интегральном варианте такое выделение отдельного слагаемого выражается появлением в соответствующем месте (у нас — при $p = 0$) $\delta$-функции с некоторым коэффициентом).

**2. Случай $\theta > 0$.** Исследуем написанное выше условие в предельном случае $N \to \infty$, $V/N = v = \text{const}$. Полагая $x = p^2/(2m\theta)$, имеем

$$N = \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi p^2\, dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} + \frac{\lambda}{\theta}\right\} - 1} = \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} + V \frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\lambda/\theta} - 1}.$$

Из трех членов этого соотношения два (левая часть $N$ и второе слагаемое правой части $\sim V$) имеют аддитивную асимптотику по $N$ (т. е. $\sim N^1$), так что в отношении аддитивной природы $N_0$ — первого слагаемого в правой части — у нас остается только альтернативный выбор: либо $N_0 \sim N$ (как в случае $\theta = 0$, когда $N_0 = N$), либо $N_0 \sim N^0 = 1$.

1-*й случай — вырожденный газ*: все три слагаемых имеют одинаковую аддитивную асимптотику, т. е.

$$N_0 = \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} = N\varphi(\theta, v),$$

или

$$e^{\lambda/\theta} = 1 + \frac{1}{N\varphi}, \quad \frac{\lambda}{\theta} \cong \frac{1}{N\varphi(\theta, v)}.$$

Тогда в пределе $N \to \infty$ получаем (учтя, что $e^0 = 1$)

$$N = N\varphi + V \frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}.$$

Интеграл по $x$ в рациональных величинах не берется, он связан с интегральным представлением $\zeta$-функции Римана

$$\int_0^\infty \frac{x^{p-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(p)\zeta(p),$$

которая протабулирована. В частности, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\zeta(3/2) = 2{,}612\ldots$, и мы получаем уравнение для функции $\varphi(\theta, v)$ в окончательном виде:

$$1 = \varphi(\theta, v) + v \frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2{,}612\ldots.$$

Выясним область существования такого решения. Пусть величина $v$ фиксирована (т. е. задана плотность $n = 1/v$). При $\theta = 0$, $N_0 = N$ и $\varphi = 1$. С ростом температуры второе слагаемое правой части увеличивается как $\theta^{3/2}$, величина $\varphi$ все время уменьшается, так что верхняя граница для существования такого решения определяется соотношением $\varphi(\theta_0, v) = 0$:

$$1 = v \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \theta_0^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

и мы получаем, что первый случай реализуется в низкотемпературной области:

$$0 \leqslant \theta \leqslant \theta_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{v}\right)^{2/3} \frac{4\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} = \frac{3{,}31\ldots\hbar^2}{mv^{2/3}} \sim \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \theta_{\text{выр}}.$$

Если мы зафиксируем температуру $\theta$, то верхняя граница существования решения по удельному объему определится соотношением $\varphi(\theta, v_0) = 0$, т. е. вырожденный случай реализуется при

$$0 \leqslant v \leqslant v_0 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{\theta^{3/2}\zeta(3/2)} = \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{3/2} \frac{6{,}02}{\theta^{3/2}}.$$

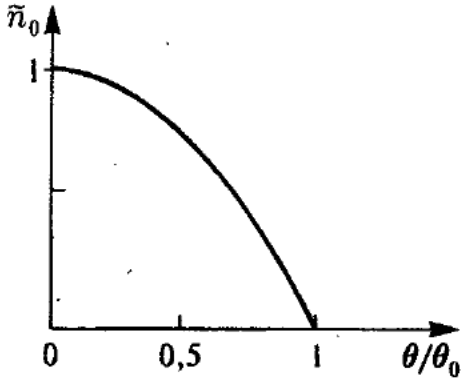



**Рис. 51.** Зависимость от температуры доли $\tilde{n}_0 = N_0/N$ сконденсированных частиц в вырожденном бозе-газе

Отметим полезное соотношение

$$\frac{v}{v_0} = \frac{v\theta^{3/2}\zeta(3/2)}{(2\pi\hbar^2/m)^{3/2}} = \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}.$$

Величину $\theta_0$, называемую *температурой бозе-конденсации*, можно использовать в качестве масштабной единицы энергии, однозначно связанной с плотностью числа частиц в системе (аналогично тому, как мы использовали величину $\varepsilon_F$ в ферми-случае). Тогда для среднего числа частиц $N_0$, не участвующих в тепловом движении системы, получаем достаточно элегантное выражение

$$N_0 = N\varphi = N\left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}\right)$$

(см. график этой функции на рис. 51), и для средних чисел заполнения с $p \neq 0$ в вырожденном случае, когда $\mu = 0$, — стандартное бозе-распределение без химического потенциала (см. рис. 52)

$$n_p = \frac{1}{e^{p^2/2m\theta} - 1}, \quad p \neq 0.$$

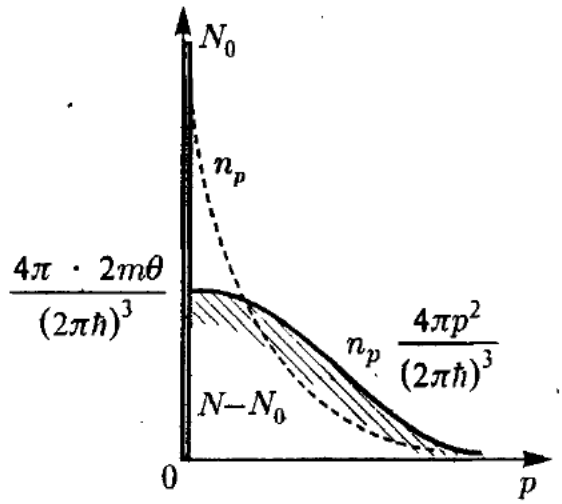



**Рис. 52.** Зависимость от импульса средних чисел заполнения в вырожденном идеальном бозе-газе; $n_p$ — пунктирная линия; $n_p \cdot 4\pi p^2/(2\pi\hbar)^3$ — сплошная линия; величина $N_0$ — число частиц в конденсате, обозначена условно высоким столбиком в начале координат. Площадь, ограниченная сверху сплошной линией, равна числу частиц, участвующих в тепловом движении

Таким образом, мы видим, что при $\theta < \theta_0$ (или $v < v_0$) и $\mu = 0$ возникает своеобразное «двухфазное» состояние (очень условно, так как «фазы» пространственно не разделены — нет поверхностного натяжения в идеальных системах, не разделены они и по частицам, известна лишь их доля $N_0$, образующая этот бозе-конденсат — существенно квантовый эффект, являющийся следствием специфической бозевской кинематики). Частицы, составляющие конденсат, не участвуют в тепловом движении системы, образуют своеобразный резерв, который с повышением температуры постепенно истощается. Так как эти частицы неподвижны, то энергия этой части $\varepsilon_{\text{конд}} = 0$, создаваемое ими давление $p_{\text{конд}} = 0$, энтропия $s_{\text{конд}} = 0$ (как энтропия системы при $\theta = 0$), и становится понятным, почему система в целом характеризуется нулевым значением химического потенциала: так как $\mu_{\text{конд}} = \varepsilon - \theta s + pv = 0$, то вследствие общего условия термодинамического равновесия и для несконденсированной «фазы» он тоже равен нулю, т. е. $\mu_{\text{сист}} = 0$.

*2-й случай — невырожденный газ*: все слагаемые в сумме $\sum_p n_p$ имеют одинаковый статистический порядок $n_p \sim N^0 = 1$, включая $N_0$, а значит, $\lambda/\theta \sim N^0$, и химический потенциал $\mu = -\lambda \neq 0$. В этом случае реализуются привычные для нас формулы (но бозевского типа)

$$n_p = \frac{1}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} + \frac{\lambda}{\theta}\right\} - 1}, \quad \text{для всех } p,$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x+\lambda/\theta} - 1} \quad \text{— уравнение для } \lambda = -\mu.$$

Характер зависимости средних чисел заполнения от импульса теперь уже иной (рис. 53), теперь конденсата нет, и все частицы газа участвуют в тепловом движении. Область существования такой возможности по температуре установить несложно: так как $\exp\{\lambda/\theta\} \geqslant 1$, то

$$\frac{1}{v}\,\frac{(2\pi\hbar)^3}{2\pi(2m\theta)^{3/2}} = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x+\lambda/\theta} - 1} \leqslant \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x - 1} = \frac{1}{v}\,\frac{(2\pi\hbar)^3}{2\pi(2m\theta_0)^{3/2}},$$

откуда сразу же получаем

$$\theta \geqslant \theta_0.$$

т. е. для идеального бозе-газа область состояний с $\mu \neq 0$ совпадает с областью невырожденных состояний.

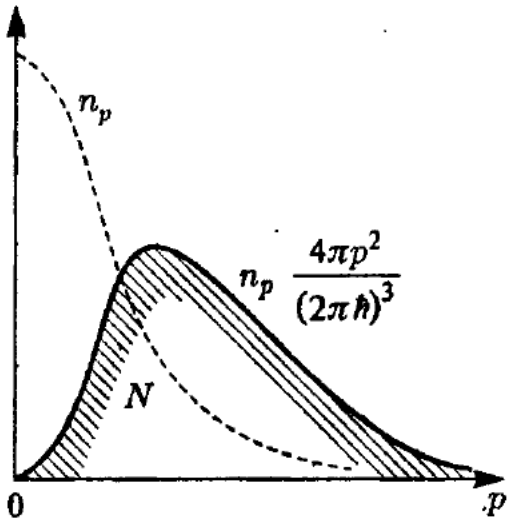



**Рис. 53.** Зависимость от импульса средних чисел заполнения в невырожденном ($\theta > \theta_0$) идеальном бозе-газе; $n_p$ — пунктирная линия; $n_p \cdot \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}$ — сплошная линия. Площадь, ограниченная сверху сплошной линией, равна $N$ — все частицы участвуют в тепловом движении; химический потенциал $\mu \neq 0$

**3. Термодинамические свойства системы.** Сначала рассмотрим вырожденный случай $\theta < \theta_0$. Так как конденсат не дает вклада во внутреннюю энергию, то

$$\mathscr{E} = \sum_p \frac{p^2}{2m}\,n_p = N\,\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{V}{N}\,\frac{\theta(2m\theta)^{3/2}}{2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x - 1}.$$

Вводя масштабную единицу энергии $\theta_0$ с помощью соотношения

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi(2m\theta_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\,\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

и учитывая значения специальных функций

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1{,}341\ldots,$$

получаем

$$\epsilon = \frac{\mathscr{E}}{N} = \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\,\theta\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2} = 0{,}77\ldots\,\frac{\theta^{5/2}}{\theta_0^{3/2}},$$

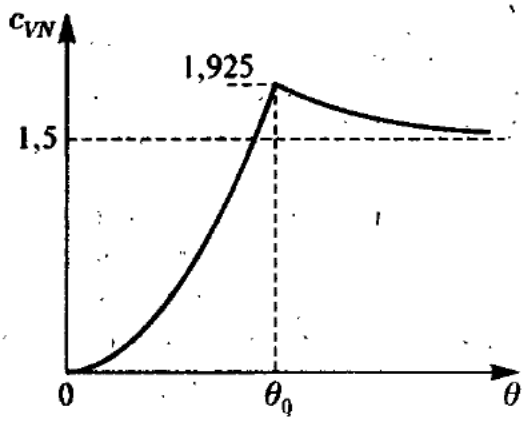



**Рис. 54.** Температурная зависимость теплоемкости идеального бозе-газа

откуда следует характерное температурное поведение удельной теплоемкости (см. рис. 54)

$$c_{VN} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v = 1{,}92\ldots \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}.$$

Для термодинамического потенциала $\Omega$ имеем

$$\Omega = -\frac{2}{3}\mathscr{E} = -0{,}513\ldots \cdot N\theta \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2} =$$

$$= -0{,}513\ldots \cdot N\theta \frac{v}{v_0} = -0{,}513\ldots \cdot \theta \frac{V}{v_0} = -pV,$$

откуда следует уравнение состояния

$$p = 0{,}513\ldots \cdot \theta \frac{1}{v_0} = 0{,}085\ldots \cdot \frac{m^{3/2}}{\hbar^3}\theta^{5/2},$$

т. е. при наличии в бозе-системе конденсата $N_0 \sim N$ давление газа вдоль изотермы не зависит от объема (как для насыщенного пара над жидкостью и как для равновесного излучения).

В случае $\theta \gg \theta_0$ мы вправе использовать общие формулы п. б) для невырожденного газа. Имеем, подставляя значение $v_0(\theta)$,

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{4v(m\theta)^{3/2}} + \ldots =$$

$$= 1 - 0{,}462\ldots \cdot \frac{v_0}{v} + \ldots =$$

$$= 1 - 0{,}462\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{-3/2} + \ldots,$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2}pv = \frac{3}{2}\theta\left(1 - 0{,}462\ldots \cdot \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{3/2} + \ldots\right),$$

$$c_{VN} = \frac{3}{2} + 0{,}346\ldots \cdot \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{3/2} + \ldots.$$

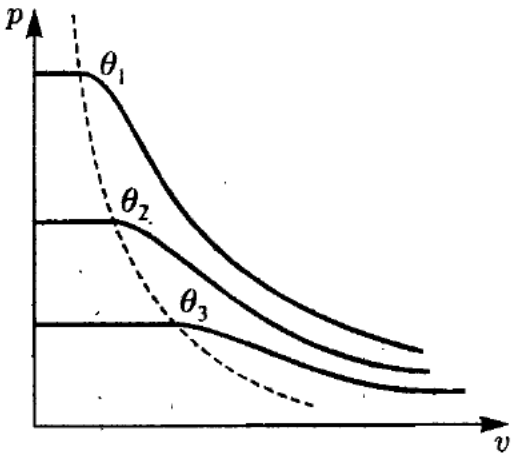



**Рис. 55.** Изотермы идеального бозе-газа ($\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$); пунктирная линия — граница области вырожденных состояний

Графики, иллюстрирующие полученные уравнения состояния $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$ и $p = p(\theta, v)$, приведены на рис. 54 и 55. Расчеты уравнения границы $p = p(v)$ области вырожденных состояний системы (с конденсатом) и поведения термодинамических характеристик в непосредственной от нее близости отнесены к разделу дополнительных вопросов (см. задачу 29).

**4. О вырождении реальных газов и жидкостей и применимости модели идеального бозе-газа.** В начале общего обсуждения — несколько слов по истории вопроса. Несмотря на то, что в работе Эйнштейна 1924 г. есть указание о возможном выпадении бозе-частиц из теплового движения, расчет бозе-конденсации был выполнен лишь четырнадцать лет спустя Фрицем и Хайнцем Лондонами (F. London, H. London, 1938). Интересно отметить, что в это же время в связи с совершенствованием криогенной техники у жидкого He-II (жидкий гелий при температуре ниже $\lambda$-точки) обнаруживается свойство сверхтекучести через тонкие щели, узкие капилляры

и просто через поверхностную пленку (J. Allen, 1938; П. Л. Капица, 1938), эффект фонтанирования (П. Л. Капица) и т. д.; одновременно как вариант объяснения этих необычных явлений разрабатывается двухжидкостная модель, объяснившая многие эксперименты, включая второй звук в He-II (L. Tisza 1938; полный расчет — Л. Д. Ландау, 1941) и т. д.

Выясним сначала, почему рассмотрение вырожденного бозе-газа связывают именно с He-II. Так как температура статистического вырождения $\theta_0 \sim \hbar^2/(mv^{2/3})$, то случаи реального вырождения системы надо искать среди жидкостей (высокая плотность), состоящих из легких частиц (малая величина $m$). Составим таблицу характерных температур для претендентов на вырожденность (первых по указанным выше признакам).

| Вещество | $T_{кип}$, K | $\theta_0/\theta_{кип}$ | $T_{пл}$, K |
|---|---|---|---|
| Жидкий $He^4$ | 4,2 | 0,75 | 0,1 при 26 ат |
| Жидкий $H_2$ | 20,4 | 0,304 | 15,9 |
| Жидкий Ne | 26,7 | 0,032 | 24,2 |
| Жидкий Ar | 87,2 | 0,0034 | 83,6 |

Итак, все перечисленные в таблице жидкости при температурах кипения являются невырожденными. Понижая температуру жидкости, мы можем достичь точки вырождения $\theta_0$ и опуститься еще ниже, но это удается сделать лишь для $He^4$, так как все остальные претенденты успевают, как это следует из таблицы, затвердеть намного раньше, чем наступит их вырождение. Для газов ситуация еще более определенна: так как плотности числа частиц для газов на несколько десятичных порядков меньше, чем у жидкостей, то все реальные газы из молекул, без исключения, являются невырожденными по отношению к трансляционному движению.

Таким образом, единственной среди газов и жидкостей вырожденной бозе-системой из молекул, которую можно использовать в лабораторных экспериментах в земных условиях, — это жидкий $He^4$ (жидкий $He^3$ — это ферми-система) — совершенно уникальная, единственная в своем роде система, теоретическое исследование которой до сих пор еще полностью не завершено. Остановимся в исключительно обзорном варианте на некоторых особенностях этой системы.

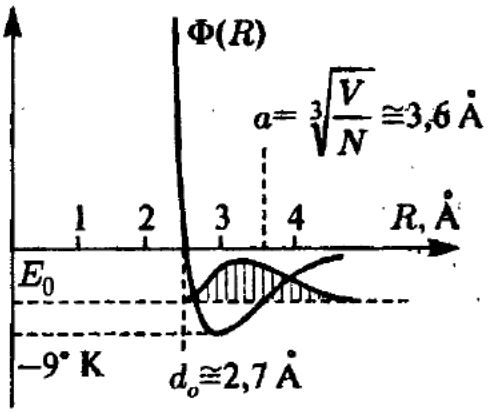



**Рис. 56. Потенциал взаимодействия частиц $He^4$ и характерные масштабы для его жидкого состояния**

Во-первых, как это видно из анализа рис. 56, это не идеальный газ, а плотная система, так как радиус взаимодействия частиц $R_0 > a = \sqrt[3]{V/N}$.

Во-вторых, именно благодаря большой плотности и относительно малой глубине потенциальной ямы потенциала взаимодействия $\Phi(R)$ — это жидкость: пространственная локализация атомов в системе (т. е. образование какой-либо кристаллической решетки) невозможна, так как квантовомеханическое размытие координаты $\Delta r$ захватывает точку $a = \sqrt[3]{V/N}$ (распределение вероятности $W(r) = |\psi_0(r)|^2$ изображено на том же рисунке в виде заштрихованного графика, посаженного для наглядности на уровень энергии основного состояния $E_0$). Действительно, согласно квантовомеханическому принципу неопределенностей для энергии

основного состояния можно написать

$$E_0 \sim 5\ \text{K} = 5 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16}\ \text{эрг} \sim \frac{1}{2m_{\text{He}}}\left(\frac{\hbar}{\Delta r}\right)^2 \cong \frac{10^{-54}}{2 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-27}}\ \frac{1}{(\Delta r)^2},$$

откуда

$$\Delta r \sim 10^{-8}\ \text{см} = 1\ \text{Å},$$

и ни о какой пространственной локализации в масштабах среднего расстояния между частицами $a$ говорить не приходится. У других систем — или больше масса (как у Ne, Ar и т. д.), или потенциальная яма глубже (как у $H_2$), поэтому они и успевают перейти в кристаллическое состояние задолго до точки $\theta_0$.

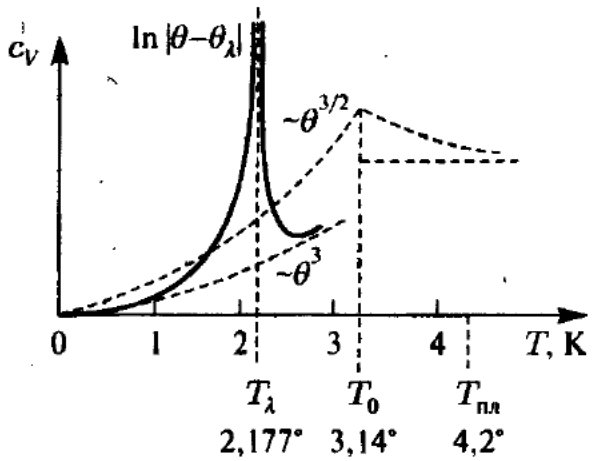



**Рис. 57.** График теплоемкости $He^4$. В области $0 < \theta < 1$ K характерна зависимость $c_V \sim \theta^3$; в области $\lambda$-точки — $-\ln|\theta_\lambda - \theta|$. Для сравнения приведен (пунктирная линия) график теплоемкости идеального бозе-газа той же плотности, что и жидкий гелий

В-третьих, для жидкого $He^4$ очень характерно температурное поведение теплоемкости $c_V(\theta)$ (рис. 57) — в нем имеется $\lambda$-точка с достаточно точно установленной логарифмической особенностью (см. том 1, § 6, п. з)). Несмотря на явное различие зависимостей $c_V(\theta)$ и теоретической $c_{\text{ид}}(\theta)$, хочется думать, что $\lambda$-точка связана с температурой бозе-конденсации в системе, т. е. с исчезновением резерва частиц, не участвующих в тепловом движении. Характерно также, что на участке до 1 K теплоемкость имеет температурное поведение $c_V(\theta) \sim \theta^3$ — как у фотонного газа (а не как у идеального бозе-газа из частиц $c_{\text{ид}}(\theta) \sim \theta^{3/2}$), что сразу наводит на мысль о том, что энергия возбужденных состояний системы линейно (как и у фотонов) зависит от импульса $E(p) \cong pc$.

В-четвертых, рассматриваемая система имеет достаточно характерный энергетический спектр. Первый теоретический результат в этой области был получен Н. Н. Боголюбовым (1947), который показал, что в неидеальном бозе-газе зависимость $E(p)$ существенно перестраивается благодаря наличию в системе макроскопического числа $N_0 \sim N$ бозе-сконденсированных частиц (этот результат был переполучен на западе более чем десять лет спустя), именно, вместо традиционной для газа зависимости $E_p = p^2/(2m)$ при малых импульсах появляется линейная зависимость $E(p) = pc$, $c$ — скорость распространения акустических колебаний ($c^2 = \partial p/\partial\rho$), затем после небольшого провала кривая $E(p)$ выходит на функцию $E_p$ (рис. 58, сплошная

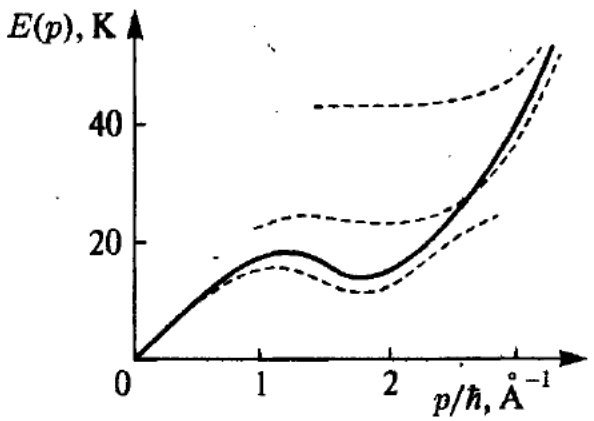



**Рис. 58.** Спектр Боголюбова $E(p) = \sqrt{\frac{p^2}{2m}\left(\frac{p^2}{2m} + 2n_0\nu(p)\right)}$, где $n_0 = N_0/V$, $\nu(p)$ — фурье-образ потенциала взаимодействия частиц, с характерной начальной фононной частью $E(p) = p\sqrt{n_0\nu/m} = pc$ и провалом в области $p/\hbar \sim 2$ Å$^{-1}$. Пунктиром нанесены экспериментальные кривые, полученные по данным неупругого рассеяния нейтронов на жидком $He^4$, из которых нижняя наиболее хорошо воспроизводится во многих экспериментах

линия). Иными словами, возбуждение системы на начальном участке $p \sim 0$ (т. е. низколежащие, наиболее ответственные за формирование температурной зависимости теплоемкости системы) имеет характер коллективных колебаний системы $N$ тел — фононов, подобных тем, которые используются, начиная с 1912 г., для построения теории теплоемкости твердых тел (см. § 4). Экспериментальные исследования возбужденных состояний жидкого гелия, ставшие возможными с разработкой методики регистрации рассеивающихся на системе монохроматических пучков нейтронов, подтвердили такой ход зависимости $E(p)$ (рис. 58, нижняя пунктирная кривая) и выявили еще ряд не очень четких резонансов, природа которых до конца еще полностью не выяснена.

Подводя итог проведенному беглому обсуждению, можно с совершенной определенностью сказать, что модель идеального бозе-газа, как это ни жаль, не отражает ни одной из перечисленных выше особенностей жидкого $He^4$. Можно ли эту очень красивую по результатам модель использовать в качестве нулевого приближения при разработке теории вырожденной квантовой бозе-жидкости или для этой цели более подходит модель Боголюбова — это очень сложный вопрос, относящийся к одним из самых трудных во всей квантовой статистической физике неидеальных систем, и в программу нашего курса эти задачи, естественно, не входят.

## д) Свойства растворов $He^3$ в $He^4$ и криогенная техника

В предыдущем пункте мы в чисто обзорном плане кратко остановились на свойствах жидкого $He^4$, являющегося уникальной по своим свойствам существенно неидеальной бозе-системой (ее называют бозе-жидкостью), которую удается исследовать ниже точки $\theta_\lambda$ — температуры $\lambda$-перехода в вырожденное состояние. Фазовая диаграмма чистого $He^4$ приведена на рис. 59. Она достаточно своеобразна, и мы обсуждали ее особенности в томе 1 в связи с характерным для этой системы фазовым $\lambda$-переходом.

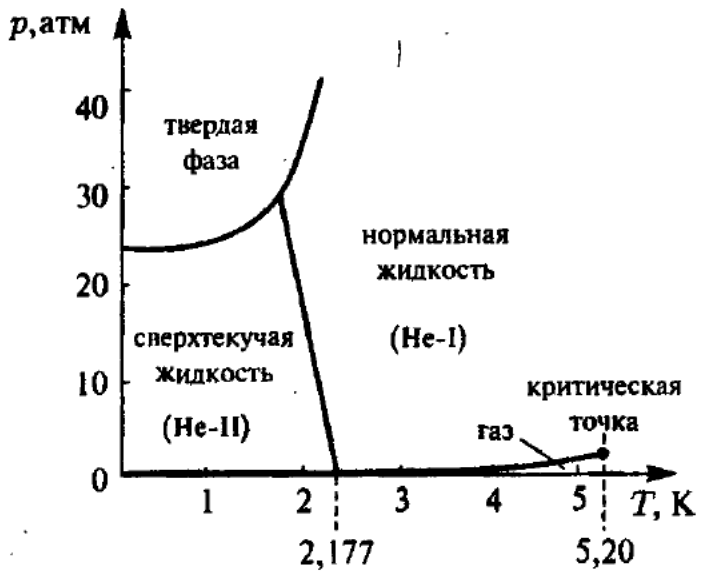



**Рис. 59.** Кривые фазового равновесия для чистого $He^4$

В данном пункте, сохраняя обзорный и столь же ознакомительный характер изложения, мы остановимся на тоже уникальной, но еще более экзотичной системе, которой является жидкий изотоп гелия $He^3$. Ввиду того, что динамическое взаимодействие атомов $He^3$ друг с другом по своему характеру мало отличается от взаимодействия атомов $He^4$, эта система остается жидкостью вплоть до нуля температуры по тем же указанным нами ранее причинам, что и $He^4$.

Существенное различие этих систем в другом: $He^3$ имеет нескомпенсированный собственный момент 1/2, и поэтому совокупность атомов $He^3$ подчинена принципу Паули и образует уже ферми-систему, в нашем случае существенно неидеальную и называемую ферми-жидкостью.

Так же, как и в случае $He^4$, исчерпывающей микроскопической теории, объясняющей свойства жидкого $He^3$ в рамках квантовой статистики неидеальных систем, еще не построено. На этом фоне полуфеноменологический подход к проблеме представляется вполне оправданным, тем более, что с его помощью на достаточно элементарном уровне удается объяснить целый ряд особенностей (но не все) этой

системы. Мы остановимся в данном пункте на тех, которые связаны лишь с термодинамическими свойствами жидкого гелия в области вблизи абсолютного нуля температуры в связи с их использованием в криогенной технике.

Прежде чем перейти к этим вопросам, скажем несколько общих слов о методах получения низких температур. Оставляя до третьего тома изложение идеи хорошо разработанного в техническом отношении метода, основанного на эффекте изоэнтальпического дросселирования газа (явление Джоуля—Томсона), который широко используется в криогенной технике для сжижения газов, остановимся в данном параграфе более подробно на методах, использующих тепловые эффекты фазовых переходов 1-го рода (в основном — переходов жидкость-газ). Один пример такого устройства мы уже рассмотрели в термодинамической части учебника (см. том 1) — это работающий на испарении фреона тепловой насос. Такой тип холодильников широко используется в быту и в промышленности, где не требуется достижения очень низких температур.

Идея самого метода достаточно проста. Если $q$ — скрытая теплота перехода жидкость—газ и из общего количества жидкости $N$ испарилось $\Delta N$ частиц (изменение количества жидкой фазы $\Delta N < 0$), то тепловой эффект этого процесса

$$\Delta Q = q\Delta N = \theta(s_{\text{г}} - s_{\text{ж}})\Delta N$$

можно связать с понижением температуры жидкости, положив

$$\Delta Q = \alpha N c \Delta\theta,$$

где $c$ — удельная (в расчете на частицу) теплоемкость жидкости (например, $c_{pN}$), а коэффициент $\alpha$ ($\alpha \leqslant 1$) учитывает «потери», связанные с неизбежным поступлением тепла в систему через стенки (в случае идеальной тепловой изоляции жидкости $\alpha = 1$). Тогда дифференциальный эффект процесса понижения температуры запишется как

$$\Delta\theta = \alpha \frac{q}{c}\frac{\Delta N}{N}, \quad \text{или} \quad \dot{\theta} = \alpha \frac{q}{c}\frac{\dot{N}}{N},$$

где $\dot{N}$ — скорость откачки газовой фазы из сосуда с жидкостью (для интегрирования этого соотношения необходимо задать температурную зависимость величин $q$, $c$, а также «приборного» фактора $\alpha$).

Если количество заранее заготовленного сжиженного газа достаточно велико, то, откачивая пар, можно понижать температуру установки до тех пор, пока «потери» (т. е. поступающее в систему извне тепло) полностью не скомпенсирует охлаждающий эффект откачки. Наивно полагать, что, откачивая пар какого-либо одного предварительно сжиженного газа, можно достичь сколь угодно большого охлаждающего эффекта. Для достижения низких температур пришлось создавать многокаскадные рефрижераторы, работающие не обязательно на одном принципе и использующие разные рабочие тела (например, последовательно азот—водород—гелий 4—гелий 3). На таких установках Гейке Камерлинг-Оннес (H. Kamerling-Onnes) в 1906 г. впервые получил жидкий водород, в 1908 г. — жидкий $He^4$ ($T_{\text{кип}} = 4{,}21$ K), откачивая который, в 1909 г. дошел до температуры в 1,09 K, а в 1926 г. — в 0,7 K (откачка жидкого $He^3$ при $T < T_{\text{кип}} = 3{,}19$ K позволила достигнуть в 1956 г. температуры $\sim 0{,}25$ K).

Не следует думать, однако, что стремление получить возможно более низкую температуру — это проявление исключительно рекордомании. С достижением низких температур были открыты и исследованы такие несвойственные «нормальным» системам свойства, как сверхпроводимость металлов (Камерлинг-Оннес, 1911 г., температура фазового перехода составляет несколько градусов Кельвина), как открытый Вильгельмом Кеезомом $\lambda$-переход в жидком $He^4$ (W. Keesom, 1928 г., $T_\lambda = 2{,}1776$ K).

явление его сверхтекучести (П. Л. Капица, 1938 г.), $\lambda$-переход в сверхтекучее состояние жидкого $He^3$ (группа американских исследователей, D. Oscheroff, R. Richardson, D. Lee, 1972 г. — уже следующий этап криогенной техники, $T_\lambda = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ K) и т. д.

Для достижения еще более низких температур метод откачки оказывается уже не эффективным. Действительно, так как откачивающий газ насос обеспечивает не более или менее постоянное конечное значение $\dot{N}$, а постоянное значение $\dot{V}$, то, вспоминая, что разреженный газ в хорошем приближении подчиняется уравнению состояния $pv = \theta$ или $p = n\theta$ и что давление насыщенного пара согласно решению задачи 50 и др. к гл. 1 тома 1 пропорционально экспоненте $e^{-q/\theta}$ (давление пара над кристаллом согласно последней задаче данной главы (гл. 2, том 2) также включает подобную экспоненту), то мы имеем

$$\dot{N} = n\dot{V} = \frac{1}{\theta}\dot{V}p \sim \dot{V}e^{-q/\theta}.$$

Так как скрытая теплота испарения $q$ при $\theta \to 0$ практически постоянна, то эффект охлаждения методом откачки (т. е. величина $\dot{Q} = q\dot{N}$ или $\dot{\theta}$) с понижением температуры экспоненциально стремится к нулю.

И когда в 1926 г. Камерлинг-Оннес, как мы уже говорили выше, с помощью мощных насосов откачал жидкий $He^4$ до температуры $T = 0{,}7$ K, то это казалось уже окончательным пределом возможного. Но в этом же году Пьер Дебай предложил совершенно иной метод достижения низких температур, основанный на температурном эффекте адиабатического размагничивания парамагнитных солей (см. том 1, задача 26). С помощью этого метода удалось дойти до уровня тысячных долей градуса, а использование в тех же целях ядерного спинового магнетизма, не связанного с ограничением на температуру Кюри, позволило получить к настоящему времени температуры, измеряемые уже миллионными долями градуса Кельвина.

Но это все история. В данном же параграфе мы рассмотрим охлаждающий эффект, связанный с растворением в $He^4$ его изотопа $He^3$. Возникающие при этом своеобразные явления позволяют построить циклически действующий рефрижератор (магнитные методы — одноразовые), идея которого была предложена в 1962 г. Хайнцем Лондоном с соавторами и с помощью которого удалось достичь температур порядка 0,01 K (1965 г.). На фоне магнитных методов — это не рекорд, но сама идея метода достаточно своеобразна и вполне заслуживает отдельного рассмотрения.

Диаграмма кривых фазового равновесия $He^3$ в $p$–$\theta$ координатах представлена на рис. 60. Она похожа на фазовую диаграмму для $He^4$ (см. рис. 59), но есть и заметные различия. Во-первых, совсем другой масштаб для температуры: если переход в сверхтекучее состояние для $He^4$ — это $\theta_\lambda \cong 2{,}17$ K, то для $He^3$ — это в тысячу раз меньше, $\theta_\lambda \cong 0{,}0025$ K. Во-вторых, у $He^4$, атомы которого имеют равный нулю спин, одна сверхтекучая фаза, а у $He^3$ (атомы имеют спин $1/2$) их две, отличающиеся различными моментными состояниями куперовских пар (см. данную главу, § 2, п. в)–3), с. 165), образующихся не из электронов, как в случае сверхпроводимости, а из ядер $He^3$: фаза B в некотором смысле аналогична фазе $He^4$-II, фаза A характеризуется антиферромагнитным упо-

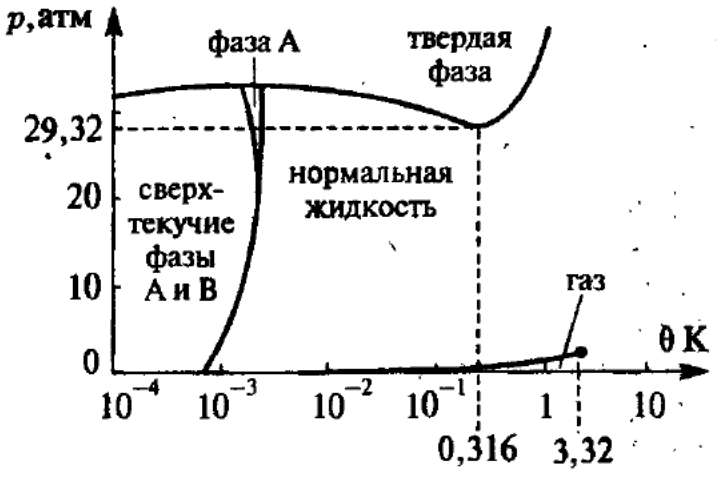



**Рис. 60.** Кривые фазового равновесия для $He^3$ (шкала температуры — логарифмическая)

рядочением магнитных моментов пар (чередование вверх-вниз), в связи с этим имеет в отличие от фазы B ось анизотропии (как в жидком кристалле) и в случае включения магнитного поля расслаивается на две, наподобие расслоения ферми-сферы газа электронов, помещенных в магнитное поле (см. задачи 11 и 12 данной главы). Микроскопическая теория, объясняющая эти особенности, не завершена и выходит за рамки данного курса. Сейчас нас интересуют исключительно термодинамические эффекты. В-третьих, достаточно необычна кривая равновесия жидкость-твердая фаза: на участке $0 < \theta < 0{,}316$ K она имеет аномальное поведение, $\partial p/\partial\theta < 0$ (см. рис. 60), что, как мы увидим несколько позже, приведет к использованию этого эффекта в криогенной практике.

$He^3$ как изотоп $He^4$ при температурах не ниже 0,87 K (мы обсудим этот вопрос несколько позже) беспрепятственно растворяется в нем, что предоставляет экспериментатору возможность по своему усмотрению менять плотность ферми-системы из атомов $He^3$. Эту плотность мы будем характеризовать относительной величиной $x$,

$$x \equiv x_3 = \frac{N_3}{N_3 + N_4}; \quad x_4 = \frac{N_4}{N_3 + N_4} = 1 - x,$$

которую будем выражать или в долях единицы, или в процентах.

Ввиду того, что в интересующей нас в дальнейшем низкотемпературной области $\theta \lesssim 1$ K ферми-система $He^3$ оказывается вырожденной, т. е. теплоемкость и энтропия ее линейно зависят от температуры ($c_3 \cong s_3 \sim \theta$), а для бозе-жидкости $He^4$, как мы указывали в гл. 2, § 2, п. г)–4) данного тома, в этой области эти величины пропорциональны $\theta^3$ — третьей степени температуры, $c_4 \cong 3s_4 \sim \theta^3$, то термодинамическими особенностями компоненты $He^4$ можно пренебречь в пользу вкладов от $He^3$ (например, удельная теплоемкость $He^3$ при $\theta \sim 0{,}5$ K в тысячу раз превосходит удельную теплоемкость $He^4$) и относиться к $He^4$ как к инертному сверхтекучему термостату с нулевой теплоемкостью и энтропией (как бы всегда находящемуся в основном состоянии без возбужденных фононов и ротонов), в который помещена интересующая нас ферми-жидкость $He^3$.

В динамическом отношении $He^3$ и $He^4$, как и всякие изотопы, идентичны, хотя атомы $He^3$ легче, и эффективное ван-дер-ваальсовское притяжение их и соответственно область более интенсивных, чем у $He^4$, нулевых колебаний имеет несколько больший радиус, чем у $He^4$. В связи с этим имеется различие в удельных объемах (объемах, приходящихся в среднем на одну частицу) для $He^3$ и $He^4$:

$$v_3 \cong 1{,}335 v_4; \quad v_4 \cong 45{,}8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3; \quad a = \sqrt[3]{v_4} \cong 3{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Измерения удельного объема $v_3 \equiv v$ для раствора $He^3$ концентрации $x$ (т. е. объема, приходящегося на одну частицу любого изотопа раствора) показали, что эта величина несколько превышает $v_4$ для чистого $He^4$ (это полностью согласуется со сказанным выше относительно ширины области ван-дер-ваальсовского притяжения у $He^3$ и $He^4$), и для малых концентраций $x \ll 1$ и для $x \cong 1$ аппроксимируется формулами

$$v(x) \cong (1 + 0{,}284x)v_4; \quad v(1) \equiv v_3 \cong 1{,}335 v_4.$$

Удельная теплоемкость $He^3$ в области $\theta < \varepsilon_F$, которая оказывается линейной по температуре, сопоставляется с формулой для теплоемкости идеального вырожденного ферми-газа, в которой масса частицы $m$ заменена на эффективное значение $m^*$

$$c(x) = \frac{\pi^2}{2}\frac{\theta}{\varepsilon_F(x)}; \quad \varepsilon_F(x) = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(3\pi^2\frac{x}{v}\right)^{2/3},$$

где

$$\frac{x}{v} = \frac{N_3}{N_3 + N_4} \cdot \frac{N_3 + N_4}{V} = \frac{N_3}{V}$$

есть плотность числа атомов $He^3$ в растворе с их концентрацией $x$. В такой полуфеноменологической «ферми-жидкостной» интерпретации параметр $m^*$ является подгоночным. Его зависимость от $x$ изображена на рис. 61 (точка $x = 6{,}5\,\%$ отмечена в связи с предстоящей дискуссией).

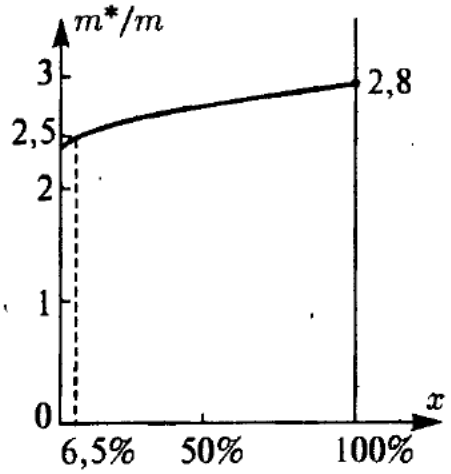



**Рис. 61.** Зависимость эффективной массы $He^3$ от его концентрации в растворе с $He^4$

Графики удельной теплоемкости $c(x)$ для $He^3$ изображены на следующем рисунке (рис. 62) для двух значений $x = 100\,\%$ и $x = 6{,}5\,\%$. Следует сразу отметить, что экспериментатор измеряет не непосредственно величину $c(x)$, а удельную теплоемкость в расчете на общее число смеси атомов гелия $N_3 + N_4$,

$$\tilde{c}(x) = \frac{\tilde{C}}{N_3 + N_4} = xc(x) + (1-x)c(\mathrm{He}^4) \cong xc(x) = x\frac{\pi^2}{2}\frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\frac{v}{3\pi^2 x}\right)^{2/3}\theta \sim x^{1/3},$$

которая после пренебрежения теплоемкостью жидкого $He^4$ и слабой зависимостью от $x$ параметров $m^*$ и $v$ оказывается пропорциональной не $x$ — концентрации $He^3$, как это, казалось, должно было быть, а только $x^{1/3}$ (степень $x^{2/3}$ «съедает» зависимость от $x$ энергии Ферми $\varepsilon_F(x) \sim x^{2/3}$, см. пунктирный график на рис. 63.

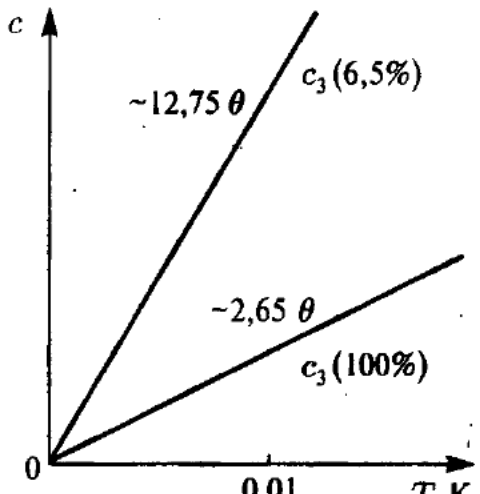



**Рис. 62.** Низкотемпературная зависимость удельной (в расчете на одну частицу $He^3$) теплоемкости жидкого $He^3$ в его растворе с $He^4$

При температурах ниже $T_\lambda = 2{,}1768$ K жидкость $He^3$, растворенная в сверхтекучем $He^4$, остается нормальной ферми-жидкостью вплоть до температуры перехода $He^3$ в свое сверхтекучее состояние, которая имеет порядок $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ K (см. рис. 60).

Раствор $He^3$ в $He^4$ остается однофазным, как мы уже отмечали ранее, вплоть до температуры $T = 0{,}87$ K. При дальнейшем понижении температуры он расслаивается на две фазы (см. рис. 63), одна из которых — с бóльшей концентрацией $He^3$ (так называемая $c$-фаза, от англ. concentrated, представляющая собой насыщенный раствор $He^4$ в $He^3$) — как имеющая меньший удельный вес всплывает над разреженной по отношению к $He^3$ фазой ($d$-фазой, от англ. dilute — насыщенным раствором $He^3$ в $He^4$), как всплывает керосин над водой, с образованием четкой границы раздела между ними. Это разделение на фазы ниже критической температуры не является чем-то специфическим и связанным с вырожденностью рассматриваемой системы, оно наблюдается во многих случаях при растворении классических жидкостей в жидкостях (тот же упомянутый выше всплывающий «керосин» представляет собой насыщенный раствор воды в керосине, а находящаяся под ним «вода» — насыщенный раствор керосина в воде). Характерным в нашем случае является то, что один из компонентов — $He^4$ в условиях $T < 1$ K в термодинамическом отношении, как мы уже отмечали выше, по отношению к растворенному в нем $He^3$ играет роль «нулевого» термостата, а сам как бы выключен из игры. В этой, фактически как бы однокомпонентной, системе

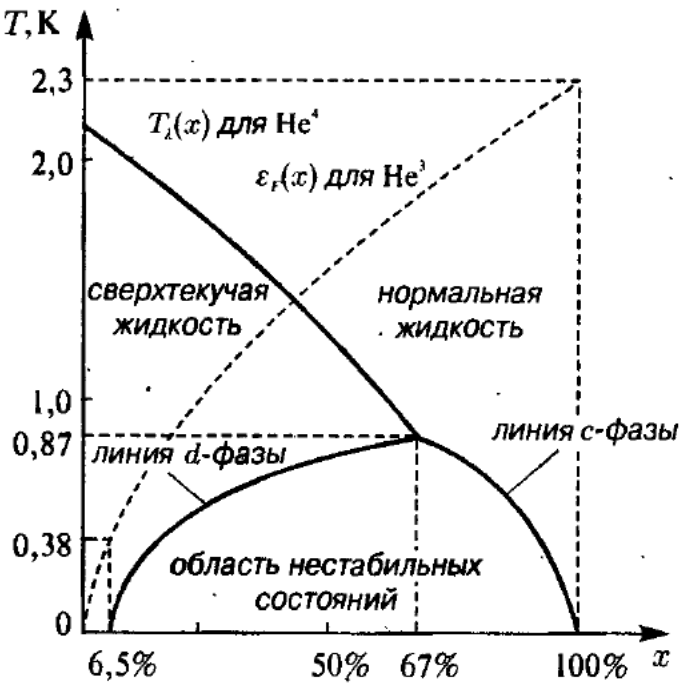



**Рис. 63.** Фазовая диаграмма раствора $He^3$—$He^4$ при давлении насыщающих паров. Пунктирная линия — энергия Ферми для $He^3$-компоненты

атомы $He^3$, входящие в разные фазы, ведут себя по отношению друг к другу так же, как ведут себя молекулы $H_2O$ по отношению к воде и находящемуся над ней насыщенному пару (только вверх ногами: у $He^3$ «вода», т. е. $c$-фаза — сверху) со всеми характерными чертами двухфазного состояния 1-го рода и конечным значением скрытой теплоты перехода (температура $T = 0{,}87$ K при этом играет роль критической температуры в обычном ее понимании).

График зависимости $x_d(\theta)$ для разжиженной фазы $He^3$ при $\theta \to 0$ имеет специфическую особенность: при $\theta \to 0$ величина $x_d$ стремится не к нулю, а к 6,5 %. Аппроксимация экспериментальной кривой $x(\theta)$ в случае низких температур в областях, примыкающих к $x = 0{,}065$ и $x \cong 1$, имеет вид

$$x_d = 0{,}065(1 + 10T^2);$$

$$x_c = 1 - x_4 = 1 - 0{,}85T^{3/2}e^{-0{,}56/T},$$

где $T$ — температура по шкале Кельвина. Наличие конечного порогового значения $x_d = 6{,}5\,\%$ принципиально важно, так как обеспечивает вплоть до $\theta \to 0$ конечную концентрацию откачиваемой «газовой» фазы $d$-жидкости (напомним, что в нормальной ситуации эта концентрация уменьшалась при $\theta \to 0$ как $e^{-q/\theta}$, что обуславливало предел применимости рефрижераторов на методе откачки пара над испаряющейся жидкостью).

Существование этого 6,5 %-го эффекта имеет свое качественное объяснение. Аппроксимируем концентрированную фазу в области очень низких температур чистым $He^3$ ($x \cong 1$). Энергия, необходимая для удаления одной частицы из этой жидкости — это, с одной стороны, удельная скрытая теплота испарения $q$, и с другой — это со знаком минус химический потенциал жидкости в первоначальном понимании этого термодинамического параметра, см. том 1, § 4, т. е.

$$\mu_c(x) \cong \mu_c(1) = -q.$$

Обозначим $E(0)$ энергию связи одного атома $He^3$, помещенного в чистый жидкий $He^4$ (параметр $x = 0$). Так как в соответствии с ранее сказанным атом $He^3$ плотнее примыкает к атомам $He^4$, чем к своим атомам $He^3$ в предыдущем случае чистого $He^3$ ($x = 1$), то эта энергия связи оказывается по величине несколько большей, чем $q$

$$E(0) = -\mu_d(0) > q.$$

Если в $He^4$ растворить уже конечную относительную долю атомов $He^3$ (но все же малую), то вследствие их притяжения друг к другу (напомним, что область нулевых колебаний атомов $He^3$ больше, чем у $He^4$), взаимодействия магнитных моментов ядер $He^3$ и т. д. эта энергия связи с ростом параметра $x$ слегка увеличивается (см. рис. 64)

$$E(x) > E(0).$$

Однако, $E(x)$ не совпадает с $-\mu_d(x)$, так как при малых, но конечных значениях $x$ система атомов $He^3$ образует ферми-систему, подчиняющуюся принципу Паули, и «внести» новую частицу в систему мы можем, лишь поместив ее на поверхности уже заполненной сферы Ферми. Поэтому с учетом энергии Ферми $\varepsilon_F(x) \sim x^{2/3}$ имеем

$$\mu_d(x) = -E(x) + \varepsilon_F(x).$$

Условие равновесия $c$-фазы и $d$-фазы определяется, как в любой теории фазовых переходов, равенством их химических потенциалов

$$\mu_c(x) = \mu_d(x) \quad \text{или} \quad -q = -E(x) + \varepsilon_F(x)$$

(см. рис. 64), что и приводит к конечному значению (в принципе не нулевому) предельной при $\theta \to 0$ концентрации

$$x_0 = 0{,}065 = 6{,}5\ \%.$$

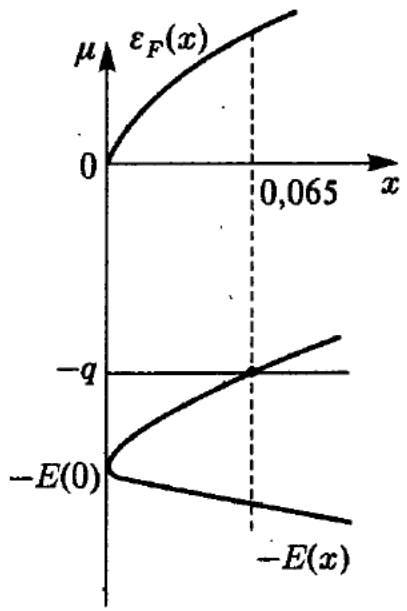



**Рис. 64.** К определению предельной концентрации $d$-фазы, находящейся в равновесии с концентрированной фазой $He^3$

Приведенных нами выше данных о свойствах $He^3$ вполне достаточно, чтобы оценить величину «холодопроизводства» $\dot{Q}$ рефрижератора, работающего на фазовом переходе $c$-фаза→ $d$-фаза растворов $He^3$ в $He^4$

$$\dot{Q} = \dot{N}_3 q = \frac{\dot{N}_3}{N_0} N_0 \theta (s(x_d) - s(x_c)).$$

Для рефрижератора, работающего в области $T \sim 0{,}1$ К можно положить $x_d = 6{,}5\ \%$, $x_c = 100\ \%$ с достаточной точностью. Если заметить, что

$$\frac{N_3}{N_0} = \frac{N_3}{N_3 + N_4} \cdot \frac{N_3 + N_4}{V} \cdot \frac{V}{N_0} = x \frac{V}{vN_0} = x \frac{V}{V_0},$$

где $V_0 = vN_0$ — молярный объем смеси изотопов, то величина $\dot{N}/N_0 = x\dot{V}/V_0$ при $\theta \to 0$ и соответственно $x \to x_0 = 0{,}065$ оказывается не зависящей от $\theta$ величиной, пропорциональной производительности $\dot{V}$ откачивающего газообразный $He^3$ (уже в той части рефрижератора, где он фигурирует как газ, см. рис. 65) насоса (в отличие от метода прямой откачки насыщенного пара, где эта величина экспоненциально стремится к нулю как $e^{-q/\theta}$).

Ввиду того, что согласно следствию III начала термодинамики в случае линейной зависимости от $\theta$ теплоемкости $c_{VN}$ мы имеем $c(x) = s(x)$, величина удельной (в расчете на одну частицу) теплоты перехода $q$ оказывается пропорциональной квадрату температуры,

$$q = \theta\big(c(x_d) - c(x_c)\big) = \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\varepsilon_F(x)} \Bigg|_{x=100\,\%}^{x=6{,}5\,\%} \cdot \theta^2.$$

Учитывая численные данные для $c(x)$ (коэффициенты при $\theta$ для случаев $x = 6{,}5\ \%$ и $x = 100\ \%$), приведенные на рис. 62, и переводя результат для холодопроизводства $\dot{Q}$ из безразмерных в практические единицы, учтем, что

$$\theta = kT; \quad kN_0 = R_0 = 8{,}314\ \text{Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Тогда в единицах Дж/моль · К будем иметь

$$c(6{,}5\ \%) \cong 106T; \quad c(100\ \%) \cong 22T,$$

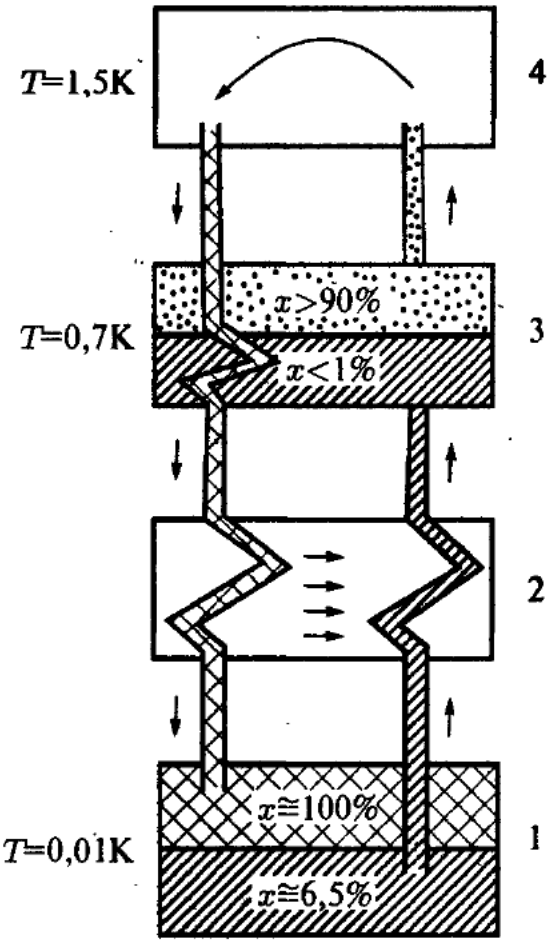



**Рис. 65.** Схема циклически действующего рефрижератора, работающего на фазовом переходе из $c$-фазы в $d$-фазу раствора жидкого $He^3$ в жидком $He^4$.
1. Рабочая камера (переход $c \to d$).
2. Теплообменник.
3. Камера испарения $He^3$.
4. Насосы и предварительное охлаждение.

Двойная штриховка — жидкая $c$-фаза ($x \cong 100\,\%$); одинарная штриховка — жидкая разреженная фаза $He^3$; точками обозначена газовая фаза, в основном состоящая из $He^3$

где $T$ — в градусах Кельвина, и мы получаем

$$\dot{Q} = \frac{\dot{V}}{V_0} 0{,}065(106 - 22)T^2 = \dot{\nu}_3 \cdot 84T^2,$$

где $\dot{\nu}_3 = \dot{N}_3/N_0$ — число откачиваемых насосом в секунду молей $He^3$. При сравнении эффективности метода откачки $He^3$ с описанным выше методом (см. рис. 66) оказывается, что рефрижератор, работающий на растворах $He^3$—$He^4$, оказывается значительно более эффективным уже в области $T \lesssim 0{,}3$ К.

Приведенная на рис. 65 упрощенная схема рефрижератора (все пояснения даны на рисунке) интересна еще в том отношении, что между рабочей камерой 1 ($T = 0{,}01$ К), в которой, собственно, и происходит основной процесс «испарения» $He^3$ из концентрированного раствора в разреженный, и перегонной камерой 3 ($T = 0{,}7$ К), выпаривающей более легкий $He^3$ из смеси изотопов, возникает осмотическое давление по отношению к $He^3$ (фонтанный эффект для $He^4$ $\Delta p = \rho s \Delta T$ в обсуждаемых условиях пренебрежимо мал), которое способно поднимать $He^3$ вверх до высоты порядка одного метра (см. задачу к гл. 2, § 2, № 13). Это счастливое обстоятельство обеспечивает передвижение $He^3$ из камеры 1 в камеру 3 без использования каких-либо дополнительных насосов.

В связи с проблемой $He^3$ остановимся еще на одной характерной для него особенности, которая тоже может быть использована в криогенной технике. Речь идет об охлаждающем эффекте в процессе адиабатической кристаллизации $He^3$ на линии фазового равновесия ниже температуры $T_m = 0{,}316$ К. Идея этого метода охлаждения была предложена И. Я. Померанчуком в 1950 г. (реализована лишь в 1965 г. и далее уже за рубежом после 1970 г.).

Померанчук обратил внимание, что кривая фазового равновесия твердая фаза — жидкость (см. рис. 60) в точке $T_m = 0{,}316$ К, $p = 29{,}3$ ат имеет минимум, и при температурах $T < 0{,}316$ К вдоль этой кривой $dp/d\theta < 0$. Так как экспериментально измеренная разность молярных объемов жидкого и кристаллического $He^3$ оказалась положительной и составляет при температурах ниже 0,1 К величину

$$\Delta V_{\text{мол}} = 1{,}31 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad \Delta v = \frac{1}{N_0} \Delta V_{\text{мол}},$$

то в соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{N_0(s_{\text{ж}} - s_{\text{т}})}{\Delta V_{\text{мол}}} < 0$$

удельная энтропия $s_ж < s_т$, и поэтому при кристаллизации жидкости теплота будет не выделяться, как мы к этому привыкли, а поглощаться в количестве

$$q = \theta(s_т - s_ж) > 0,$$

которое как энергия будет отбираться от системы, вызывая понижение ее температуры.

С точки зрения подхода к жидкому $He^3$ как к ферми-жидкости указанная выше аномалия $s_ж < s_т$ вполне естественна. Действительно, для жидкой фазы удельная энтропия имеет, как мы указывали выше, линейную зависимость от температуры,

$$s_ж = c(100\,\%) = 2{,}65\,\theta$$

(или $22T$ Дж/моль К).

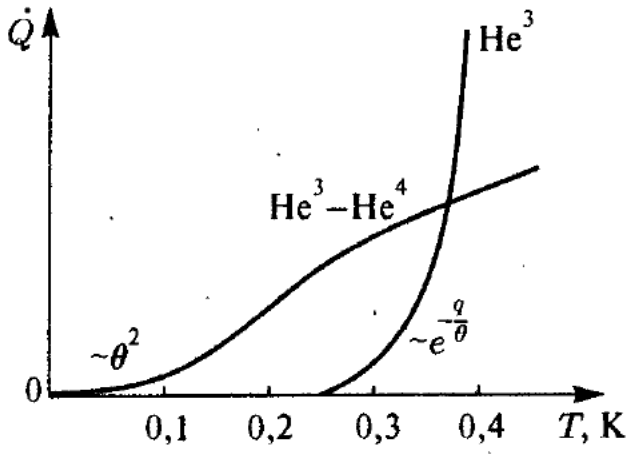



**Рис. 66.** Сравнение величины холодопроизводства $\dot{Q}$ для рефрижераторов, работающих на растворах $He^3$—$He^4$, с производительностью метода откачки $He^3$ при одинаковой величине $\dot{V}$

Удельная же энтропия твердой фазы ведет себя в зависимости от температуры $\theta$ совсем по-другому. Если бы магнитные моменты атомов кристалла $He^3$ не взаимодействовали друг с другом, то каждый из них представлял бы двухуровневую систему (см. задачу № 46 к гл. 2 данного тома), для которой в случае отсутствия расщепления ($\Delta = 0$ — нет внешнего магнитного поля, действующего на спины атомов $He^3$) $s = \ln 2$ (вклады от колебаний решетки и т. д. в рассматриваемом диапазоне температур ничтожны).

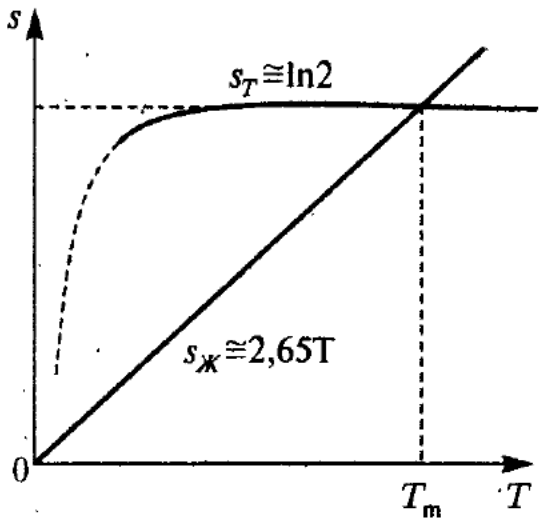



**Рис. 67.** Графики температурной зависимости безразмерных удельных энтропий жидкой и твердой фаз $He^3$

Однако взаимодействие магнитных моментов, хоть и слабое, но имеется, и температура, ниже которой наступает упорядочение спинов антиферромагнитного типа (чередование спинов вверх-вниз), — точка Нееля, — имеет порядок $T_0 \cong 0{,}97 \cdot 10^{-3}$ К $\cong 0{,}001$ К — тысячной доли градуса. Работая в области $T > T_0$, мы могли бы по аналогии с тем, как это делалось для теплоемкости и намагничения магнетика (см. задачи № 27–28 к гл. 3 данного тома) построить «высокотемпературное» разложение и для удельной энтропии вида

$$s_т = \ln 2 - O\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right) \cong \ln 2,$$

однако уже при $T \sim 5 \cdot 10^{-3}$ К поправки к $\ln 2$ составляют относительную величину порядка процента, что позволяет нам при проведении оценок ограничиться основным приближением для удельной энтропии твердой фазы $s_т = \ln 2$. В целом ситуация с температурными зависимостями удельных энтропий жидкости и твердой фазы изображена на рис. 67, где точка пересечения графиков для $s_т(\theta)$ и $s_ж(\theta)$ должна соответствовать точке $\partial p/\partial\theta = 0$ — минимума кривой фазового равновесия, изображенной в верхней части рис. 60. Имеем, приравнивая выражения для удельных энтропий, взятых в самом грубом приближении

$$2{,}65T_m = \ln 2 \cong 0{,}693,$$

следующую оценку для $T_m$

$$T_m \cong 0{,}262 \text{ K},$$

что составляет целых 83 % от экспериментально установленной величины $T_m = 0{,}316$ K, а это совсем не плохо, учитывая уровень предпринятой нами грубой и откровенно прямолинейной оценки.

Оценим теперь температурный эффект адиабатической кристаллизации жидкого $He^3$ при $T < T_m$. Начальное состояние — жидкий $He^3$ при температуре $T_1$, конечное — определенная доля $He^3$ $z = N_т/N$ перешла в твердую фазу, а температура равна $T_2 = T_1 - \Delta T$. Приравнивая энтропии начального и конечного состояний, имеем

$$N s_ж(T_1) = N_т s_т(T_2) + (N - N_т) s_ж(T_2),$$

откуда, после подстановки выражений для удельных энтропий $s_ж$ и $s_т$, следует

$$z \cong \frac{2{,}65(T_1 - T_2)}{\ln 2 - 2{,}65 T_2},$$

или, опуская второе слагаемое в знаменателе как малое по сравнению с первым ($T_2 \sim 10^{-3}$ K), получаем для понижения температуры оценку

$$\Delta T \cong z \cdot \frac{\ln 2}{2{,}65} \cong z T_m.$$

Естественно, что эта формула по сравнению с экспериментом дает несколько завышенный результат (заметим, что реально отвердевает не более 20 % $He^3$).

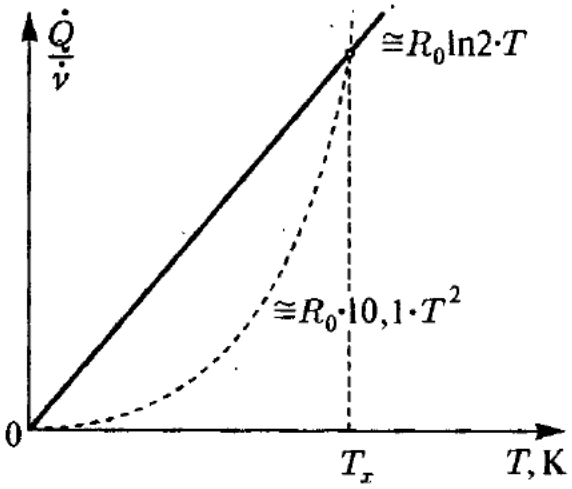



**Рис. 68.** Вид температурной зависимости относительного холодопроизводства $\dot{Q}/\dot{\nu}$ в методе кристаллизации $He^3$ (сплошная линия) и методе $c$–$d$ перехода в смеси $He^3$—$He^4$ (пунктирная линия)

Располагая данными относительно скачка удельного объема (при $T \lesssim 0{,}1$ K $\Delta V_{мол} = 1{,}31$ см$^3$/моль), можно столь же грубо оценить также и наклон кривой фазового равновесия $dp/d\theta$. В соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса имеем

$$\frac{dp}{dT} = k N_0 \frac{s_ж - s_т}{\Delta V_{мол}} \cong R_0 \frac{2{,}65T - \ln 2}{\Delta V}.$$

Эта величина изменяется от нуля при $T = T_m$ до величины

$$-\frac{R_0 \ln 2}{1{,}31 \text{ см}^3} \cong -4{,}38 \cdot 10^7 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{ K}} \cong -43{,}8 \frac{\text{ат}}{\text{град}}$$

(мы учли, что дин/см$^2$ $= 10^{-6}$ бар, 1 бар $\cong$ 1,019 кг/см$^2$ $= 1{,}019$ ат).

Оценивая холодопроизводство $\dot{Q}$ метода адиабатической кристаллизации, имеем

$$\dot{Q} = \dot{N}_{тв}\theta(s_т - s_ж) \cong \dot{N}_{тв}\theta(\ln 2 - 2{,}65\theta) \cong \dot{N}_{тв}\theta \ln 2 = \dot{\nu} R_0 T \ln 2,$$

где $\nu = N_{тв}/N_0$ — число закристаллизовавшихся молей $He^3$, $\dot{\nu}$ — соответствующая молярная скорость кристаллизации, $R_0 = kN_0$ — универсальная газовая постоянная, $\theta = kT$. На рис. 68 сделана попытка сравнить величины относительных холодопроизводств $\dot{Q}/\dot{\nu}$ в методе кристаллизации $He^3$ и методе $c$–$d$ перехода в растворе $He^3$—$He^4$. Как видно из рисунка, вследствие разницы в степенях $T$ метод Померанчука оказывается более эффективным уже при $T < T_x \cong 0{,}07$ K. С его помощью были достигнуты температуры порядка $3 \cdot 10^{-3}$ K. Основным недостатком метода является его одноразовость в отличие от непрерывно действующего рефрижератора на растворах $He^3$—$He^4$ (см. рис. 65).

## § 3. Идеальные неодноатомные газы

Реальные статистические системы — это системы из большого числа молекул (в случае однокомпонентных систем — совершенно одинаковых), каждая из которых в общем случае представляет квантовую систему нескольких тел. Полагая по традиции, что квантовомеханические проблемы разрешены помимо нас, рассмотрим одну частную модель, для которой проблему статистического рассмотрения можно довести до конца.

### а) Модель системы

**1.** Оставаясь в рамках идей, изложенных во введении к данной главе, будем считать, что поправки к термодинамическим характеристикам, связанные с учетом взаимодействия молекул друг с другом, малы, и на этом основании аппроксимировать исходный гамильтониан с взаимодействием частиц гальмитонианом идеальной системы:

$$H = \sum_{i=1}^{N} H(i) + \sum_{i<j} \Phi(i, j) \to H_0 = \sum_{i=1}^{N} H(i),$$

где $H(i)$ — гамильтониан отдельной молекулы, а свободную энергию — свободной энергией идеального газа

$$\mathscr{F}(\theta, V, N) = \mathscr{F}_{\text{ид}}(\theta, V, N) + \Delta\mathscr{F}(\theta, V, N|\Phi) \to \mathscr{F}_{\text{ид}}(\theta, V\, N).$$

**2.** Будем считать, что поступательное движение молекулы в целом не отражается на ее внутренних движениях. Это отделение трансляционного движения от внутримолекулярного на динамическом уровне означает, что

$$H(i) = \frac{p_i^2}{2m} + (H_{\text{внутр}})_i.$$

Выделяя в наборе квантовых чисел $p$, фиксирующих микроскопическое состояние молекулы, ее импульс $\mathbf{p}$, будем писать $p = (\mathbf{p}, k)$, где $k$ — квантовые числа, характеризующие внутренние движения отдельной молекулы, и

$$E_p = \frac{p^2}{2m} + E_k.$$

**3.** В соответствии с оценками, произведенными в конце предыдущего параграфа, температура статистического вырождения по отношению к трансляционному движению для газов из молекул составляет $10^{-2}$–$10^{-3}$ K, так что в широком диапазоне реальных температур мы с полным правом можем считать рассматриваемую нами систему невырожденной, т. е.

$$\theta \gg \theta_{\text{выр}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Это условие приводит к отделению трансляционного движения от внутримолекулярных также и на статистическом уровне. Действительно, в больцмановском пределе имеем

$$N = \sum_p n_p \cong e^{\mu/\theta} \sum_p e^{-E_p/\theta},$$

$$\Omega = \pm\theta \sum_p \ln\left(1 \mp e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right) \cong -\theta \sum_p e^{-(E_p-\mu)/\theta} = -N\theta,$$

откуда для свободной энергии получаем, исключая химический потенциал,

$$\mathscr{F} = \Omega + \mu N \cong -N\theta\left(1 + \ln\frac{1}{N}\sum_p e^{-E_p/\theta}\right) = -N\theta \ln\frac{e}{N}\sum_p e^{-E_p/\theta}.$$

Учитывая, что согласно предыдущему пункту энергия трансляционного движения $p^2/2m$ полностью отделяется от энергии внутренних движений $E_k$, получаем

$$\mathscr{F} = -N\theta \ln\frac{e}{N}\sum_p e^{-p^2/(2m\theta)} - N\theta \ln\sum_k e^{-E_k/\theta} = \mathscr{F}_0 + \mathscr{F}_{\text{внутр}},$$

где

$$\mathscr{F}_0 = -N\theta \ln\frac{e}{N}\sum_p e^{-p^2/(2m\theta)} = -N\theta \ln\frac{eV(2\pi m\theta)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3}$$

— свободная энергия классического одноатомного газа (см. гл. 1, § 6, п. ж) данного тома),

$$\mathscr{F}_{\text{внутр}} = -N\theta \ln\sum_k e^{-E_k/\theta} = -N\theta \ln z_{\text{внутр}}$$

— часть свободной энергии, учитывающая только внутренние движения в молекулах и совершенно не зависящая от их трансляционного движения.

Заметим, что полученный для свободной энергии результат можно рассматривать как следствие структуры классического интеграла состояний, в которой от исходной статистической суммы сохранилось суммирование по дискретным индексам, характеризующим внутренние микроскопические состояния всех $N$ молекул системы:

$$Z = \frac{1}{N!}\int d\Gamma \sum_{k_1 \ldots k_N} \exp\left\{-\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m\theta} + \frac{(E_k)_i}{\theta}\right)\right\} = Z_0(z_{\text{внутр}})^N,$$

где (см. гл. 1, § 6 данного тома)

$$Z_0 = \frac{V^N}{N!}\int \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}\right\}\frac{d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \overset{\text{as}}{=} \left(\frac{e}{N}\,\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2}\right)^N.$$

**4.** Будем считать, что внутренние движения в отдельных молекулах также распадаются в динамическом смысле на ряд независимых движений, в частности вращения молекулы, разные колебания в ней, движение электронов в оболочке молекулы и т. д., т. е.

$$H_{\text{внутр}} = H_{\text{вращ}} + H_{\text{колеб}} + H_{\text{эл}} + \ldots$$

Это приближение независимых внутренних движений, конечно, не очевидно, и многоточие в последней формуле включает в себя учет взаимовлияния этих движений. Однако для большинства рассматриваемых нами случаев (в дальнейшем в соответствующих местах будут приведены численные данные) периоды движений электронов (квантовомеханические или классические) на несколько порядков меньше соответствующих периодов движения тяжелых ядер, т. е. электроны двигаются как бы при фиксированном их расположении (такое приближение иногда называют адиабатическим), т. е., если перевести периоды в частоты, $\hbar\omega_{\text{эл}} \gg \hbar\omega_{\text{яд}}$. Далее, в разного типа движениях ядер тоже существует аналогичная дифференциация; оказывается, что $\hbar\omega_{\text{колеб}} \gg \hbar\omega_{\text{вращ}}$, и это служит основанием говорить о независимости колебаний от поворотов молекулы и т. д.

Если принять это упрощающее все рассмотрение положение, то квантовомеханическая задача по определению собственных функций и собственных значений энергии молекулы распадается на независимые частные задачи, волновая функция представляется в виде произведения независимых функций:

$$\psi_{\text{внутр}} = \psi_{\text{вращ}}\psi_{\text{колеб}}\psi_{\text{эл}},$$

энергия $E_k$ распадается на независимые слагаемые:

$$E_k = E_{lm} + E_n + E_{el},$$

внутренняя сумма $z$ распадается на произведение независимых сумм:

$$z_{\text{внутр}} = \sum_k e^{-E_k/\theta} = \sum_{lm} e^{-E_{lm}/\theta} \sum_n e^{-E_n/\theta} \sum_{el} e^{-E_{el}/\theta} = z_{\text{вращ}} z_{\text{колеб}} z_{\text{эл}},$$

удельная свободная энергия — на сумму отдельных вкладов от каждого из независимых видов движения ($f_0$ — вклад от учета трансляционного движения молекул):

$$f = -\theta \ln z = f_0 + f_{\text{вращ}} + f_{\text{колеб}} + f_{\text{эл}},$$

внутренняя энергия, теплоемкость и т. п. — тоже на суммы независимых частей:

$$\varepsilon = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} = \frac{3}{2}\theta + \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{колеб}} + \varepsilon_{\text{эл}},$$

$$c_{VN} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{3}{2} + c_{\text{вращ}} + c_{\text{колеб}} + c_{\text{эл}},$$

и т. д.

**5.** Чтобы не перегружать дальнейшее изложение решением квантовомеханических задач по определению спектров энергии для отдельных видов внутреннего движения, остановимся на простейшем случае, когда квантовомеханическая задача решается до конца, и это решение хорошо известно — это случай двухатомной молекулы: для трехмерных вращений (жесткий ротатор) имеем

$$E_{lm} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, \quad m = -l, -l+1, \ldots, +l,$$

где $I$ — момент инерции молекулы; для колебаний (одно гармоническое колебание вдоль оси молекулы с собственной частотой $\omega$) имеем

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots.$$

Более сложные случаи будут обсуждены в последующем изложении.

### б) Учет вращений

В соответствии со сказанным выше имеем

$$z_{\text{вращ}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)\right\} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)\right\} = z_{\text{вращ}}\left(\frac{\hbar^2}{I\theta}\right).$$

Мы видим, во-первых, что учет вращений во всех двухатомных газах сведен к исследованию свойств одной функции от одного безразмерного параметра, т. е. вклад в термодинамические величины «от вращений» как функция безразмерной

температуры $I\theta/\hbar^2$ имеет один и тот же вид для всех газов — это своеобразный закон соответственных состояний (или закон подобия) для вращений.

Во-вторых, сумма хоть и проста, но не берется, и нам предстоит разработать методику ее расчета хотя бы в частных случаях, когда безразмерный аргумент суммы $\hbar^2/(I\theta) \ll 1$ или $\hbar^2/(I\theta) \gg 1$.

**Случай $\theta \ll \hbar^2/I = \theta_{\text{вращ}}$ — низкотемнературный существенно квантовый предел** $z_{\text{вращ}}$ (вырожденный по отношению к вращательному движению случай). Малым параметром в $z_{\text{вращ}}\left(\hbar^2/(I\theta)\right)$ оказывается экспонента $e^{-\hbar^2/(I\theta)} \ll 1$, так как, расписывая ряд для величины $z_{\text{вращ}}$ член за членом, мы получаем

$$z_{\text{вращ}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/(I\theta)} + 5e^{-3\hbar^2/(I\theta)} + \dots .$$

Подобная ситуация достаточно типична для всех низкотемпературных разложений сумм $z$ в случаях, когда спектр величины $E_k$ дискретен (или когда первое возбужденное состояние отделено от основного энергетическим барьером $E_1 - E_0 = \Delta \neq 0$). Рассмотрим ее в более общих обозначениях.

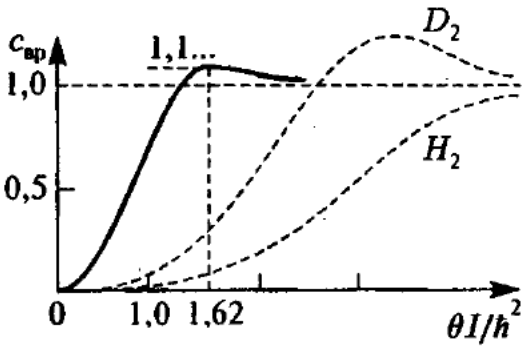



**Рис. 69.** График температурной зависимости вращательной теплоемкости как функции безразмерной температуры $\theta/\theta_{\text{вращ}} = \theta I/\hbar^2$. Пунктирными линиями обозначены зависимости $c_{\text{вращ}}$ для водорода и дейтерия

Пусть спектр энергий дискретен: $\{E_k\} = \{E_0 = 0,\ E_1 = \Delta,\ E_2,\ \dots\}$ и уровни энергии имеют степени вырождения $\omega_0 = 1, \omega_1, \omega_2, \dots$. Тогда в случае $\theta \ll \Delta$ можем написать

$$z = \sum_k e^{-E_k/\theta} = 1 + \omega_1 e^{-\Delta/\theta} + \dots ,$$

$$\ln z = \omega_1 e^{-\Delta/\theta} + \dots$$

(в нашем случае $z_{\text{вращ}}$ имеем $\Delta = \hbar^2/I$, $\omega_1 = 3$, и т. д.), откуда сразу получаем формулы, определяющие низкотемпературное поведение энергии теплоемкости и т. д.:

$$\varepsilon = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} = \omega_1 \Delta e^{-\Delta/\theta} + \dots ,$$

$$c = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \omega_1 \left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 e^{-\Delta/\theta} + \dots ,$$

т. е. кривая теплоемкости при $\theta \to 0$ имеет касание в нуле бесконечного порядка.

В частном случае, рассматриваемом в этом пункте, для вращательной части теплоемкости получаем (см. рис. 69)

$$c_{\text{врвщ}} = 3\left(\frac{\hbar^2}{I\theta}\right)^2 e^{-\hbar^2/(I\theta)} + \dots .$$

**Случай $\theta \gg \hbar^2/I = \theta_{\text{вращ}}$ — высокотемпературный предел** $z_{\text{вращ}}$ (невырожденный по отношению к вращениям случай). Теперь аргумент $z_{\text{вращ}}$ очень мал, $\hbar^2/(I\theta) \ll 1$, и выражение, стоящее под знаком суммы по $l$, от слагаемого к слагаемому изменяется достаточно плавно (см. задачу 31), поэтому мы можем воспользоваться для расчета $z_{\text{вращ}}$ формулой Эйлера—Маклорена (см. гл. 1, задачу 7)

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_0^{\infty} f(l)\,dl + \frac{f(0)}{2} - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30\,240}f^{V}(0) + \dots$$

(мы учли, что $\Delta l = 1$ и что при $l \to \infty$; $f(\infty) = f'(\infty) = \ldots = 0$), где $f(l) = (2l+1)e^{-\hbar^2 l(l+1)/(2I\theta)}$. Интегральный член рассчитывается сразу:

$$(z_{\text{враш}})_0 = \int_0^\infty (2l+1)\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta}\,l(l+1)\right\}dl = \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta}\,y\right\}dy = \frac{2I\theta}{\hbar^2},$$

поправочные — тоже:

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \frac{\hbar^2}{2I\theta}, \quad f'''(0) = -\frac{12\hbar^2}{2I\theta} + \ldots,$$

и мы получаем для искомой величины разложение

$$z_{\text{враш}}\left(\frac{\hbar^2}{I\theta}\right) = \frac{2I\theta}{\hbar^2}\left(1 + \frac{1}{3}\frac{\hbar^2}{2I\theta} + \frac{1}{15}\left(\frac{\hbar^2}{2I\theta}\right)^2 + \ldots\right).$$

Покажем, что результат для $(z_{\text{враш}})_0$ в точности соответствует классическому приближению для $z_{\text{враш}}$. Действительно, для классического ротатора (две точечные массы на нерастяжимой связи) имеются две независимые степени свободы — два независимых свободных вращения, например вокруг оси $x$ и оси $z$. Тогда, выбирая в качестве обобщенных импульсов моменты количества движения $M_x$ и $M_z$ ($M_y = 0$) и имея для энергии ротатора $H = \frac{M^2}{2I} = \frac{(M_x^2 + M_z^2)}{2I}$, где $I$ — момент инерции системы относительно ее центра инерции, имеем для $(z_{\text{враш}})_{\text{кл}}$ в квазиклассическом пределе, проинтегрировав по всем углам (полный телесный угол в трехмерном пространстве равен $4\pi$),

$$(z_{\text{враш}})_{\text{кл}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{M_x^2}{2I\theta}\right\}dM_x \int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{M_z^2}{2I\theta}\right\}dM_z = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2}(2\pi I\theta) = \frac{2I\theta}{\hbar^2}$$

(получение этого же результата с использованием сферических координат см. в задаче 38). Это совпадение $(z_{\text{враш}})_0$ с $(z_{\text{враш}})_{\text{кл}}$ убеждает нас в том, что параметр $\hbar^2/(2I) = \theta_{\text{враш}}$ есть действительно температура статистического вырождения системы по отношению к вращательному движению.

Доведем расчет термодинамических характеристик системы до конца. Так как

$$\ln z_{\text{враш}} = \ln\frac{2I\theta}{\hbar^2} + \frac{1}{3}\frac{\hbar^2}{2I\theta} + \frac{1}{90}\left(\frac{\hbar^2}{2I\theta}\right)^2 + \ldots,$$

то для внутренней энергии и теплоемкости в расчете на частицу системы имеем

$$\varepsilon_{\text{враш}} = \theta^2\frac{\partial \ln z_{\text{враш}}}{\partial\theta} = \theta - \frac{1}{3}\frac{\hbar^2}{2I} - \frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2I\theta}\right)^2\theta + \ldots,$$

$$c_{\text{враш}} = \frac{\partial\varepsilon_{\text{враш}}}{\partial\theta} = 1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2I\theta}\right)^2 + \ldots.$$

Первые слагаемые в двух последних формулах полностью соответствуют классическому результату и теореме о равнораспределении (см. гл. 1, задачу 44).

Общий вид вращательной теплоемкости как функции безразмерной температуры $I\theta/\hbar^2 = \theta/\theta_{\text{враш}}$ (универсальный график) представлен на рис. 69, а характерные значения $\theta_{\text{враш}}$ в градусах шкалы Кельвина приведены в таблице.

Из данных таблицы и графика рис. 69 видно, что большинство газов (исключая группу водорода — наиболее легких молекул) при температурах выше нескольких

| Газ | $H_2$ | DH | $D_2$ | HCl | HBr | HI | $N_2$ | CO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\theta_{\text{вращ}} = \dfrac{\hbar^2}{2I}$ K | 170,8 | 148 | 85,4 | 30,6 | 24,2 | 18,1 | 5,72 | 5,54 |

| Газ | NO | $O_2$ | $Cl_2$ | $Na_2$ | $Br_2$ | $K_2$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\theta_{\text{вращ}} = \dfrac{\hbar^2}{2I}$ K | 4,94 | 4,18 | 0,71 | 0,44 | 0,23 | 0,16 | 0,1 |

десятков градусов по шкале Кельвина оказываются невырожденными по отношению к вращениям молекул (при комнатных температурах $\theta \sim 300$ K, — тем более), т. е. учитывать вращения в молекулах из относительно тяжелых атомов (в единицах массы протона) можно на уровне классической статистической механики. Это относится и к газам из многоатомных молекул, для которых возможны три независимых вращения, что дает в соответствии с теоремой о равнораспределении вращательную добавку к общей удельной теплоемкости, равную $c_{\text{вращ}} = 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

Аномальное поведение вращательной теплоемкости водорода $H_2$ и дейтерия $D_2$, обозначенное на рис. 69 пунктирными линиями, связано с правилами отбора для квантового числа $l$ в системах из одинаковых атомов. Учет этих обстоятельств (см. задачу 37) приводит к полному совпадению теоретических результатов с экспериментальными и для этих случаев тоже.

Мы рассматривали выше вращения молекул в целом. В молекулах, состоящих из небольшого числа атомов, других вращений нет. Однако в многоатомных системах, особенно в длинных цепочках, возможны вращения групп атомов относительно всей молекулы. К примеру, группы $CH_3$ могут свободно вращаться вокруг оси углеродной связи в молекуле диметилацетилена $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ (т. е. к общим трем вращениям всей молекулы добавятся еще два внутренних). Чаще, конечно, эти внутренние вращения заторможены, например в молекуле этана $CH_3{-}CH_3$ симметрично расположенные группы из трех атомов водорода находятся на расстоянии, не позволяющем им вращаться относительно друг друга свободно, потенциальная энергия как функция угла относительно поворота этих групп имеет на интервале $0 < \varphi < 2\pi$ три минимума и может быть описана функцией $U(\varphi) = \frac{U}{2}(1 - \cos 3\varphi)$. В более сложных случаях усложняется и вид функции $U(\varphi)$, расчеты же $z_{\text{вращ}}$ приходится делать с помощью численных методов.

### в) Учет колебаний

В двухатомной молекуле имеется только одно колебание. Полагая, что $m$ — это приведенная масса, имеем для гамильтониана

$$H_{\text{колеб}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Уровни энергии описываются хорошо знакомой формулой

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots,$$

а колебательная сумма представляет собой геометрическую прогрессию и подсчитывается точно:

$$z_{\text{колеб}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega/(2\theta)}\left(e^{-\hbar\omega/\theta}\right)^n = e^{-\hbar\omega/(2\theta)}\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/\theta}} = z_{\text{колеб}}\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right),$$

т. е. учет колебаний в безразмерных переменных $\hbar\omega/\theta$ универсален для любых независимых гармонических колебаний (вновь — своеобразный закон соответственных состояний, но теперь — только для колебаний). Колебательная энергия $\varepsilon_{\text{колеб}}$, в среднем приходящаяся на молекулу, равна

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \theta^2 \frac{\partial \ln z_{\text{колеб}}}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta}\left(-\frac{\hbar\omega}{2\theta} - \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/\theta}\right)\right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\hbar\omega/\theta}}{1 - e^{-\hbar\omega/\theta}},$$

или окончательно

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}$$

(энергия нулевых колебаний $\hbar\omega/2$ служит началом отсчета для термодинамической части $\varepsilon_{\text{колеб}}(\theta)$).

**Случай $\theta \leqslant \hbar\omega$ — низкотемпературный существеино квантовый предел.** Имеем для энергии и теплоемкости

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\hbar\omega/\theta} + \ldots, \quad c_{\text{колеб}} = \left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 e^{-\hbar\omega/\theta} + \ldots$$

(график теплоемкости при $\theta \to 0$ имеет экспоненциальное касание с осью абсцисс).

**Случай $\theta \gg \hbar\omega$ — высокотемпературиый нредел, невырожденный по отношению к колебаниям случай.** Из общей формулы для $z_{\text{колеб}}$ имеем сразу

$$z_{\text{колеб}} = \frac{\theta}{\hbar\omega}(1 + \ldots).$$

Если подсчитать классическую внутреннюю сумму $(z_{\text{колеб}})_{\text{кл}}$ для отдельного гармонического колебания, то мы получим в точности тот же результат:

$$(z_{\text{колеб}})_{\text{кл}} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/(2m\theta)}dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\omega^2 x^2/(2\theta)}\,dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\sqrt{2\pi m\theta}\sqrt{\frac{2\pi\theta}{m\omega^2}} = \frac{\theta}{\hbar\omega},$$

а это значит, что $\theta_{\text{колеб}} = \hbar\omega$ является температурой статистического вырождения системы по отношению к колебаниям с частотой $\omega$. Нетрудно получить к этому результату и квантовые поправки. Разлагая $\varepsilon_{\text{колеб}}$ в ряд по $\hbar\omega/\theta$, имеем

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \theta \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{\theta} + \frac{1}{6}\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 + \ldots} = \theta\left(1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 + \ldots\right)$$

(энергия нулевых колебаний $\hbar\omega/2$ выпала вообще), откуда для теплоемкости получим

$$c_{\text{колеб}} = \frac{\partial \varepsilon_{\text{колеб}}}{\partial \theta} = 1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 + \ldots.$$

Общий вид зависимости $c_{\text{колеб}}$ от температуры представлен на рис. 70, а характерные значения для $\theta_{\text{колеб}}$ в градусах Кельвина приведены в таблице на следующей странице.

Из данных таблицы видно, что для большинства упомянутых в ней газов комнатная температура $T \sim 300$ К оказывается много меньше температуры вырождения, $\theta_{\text{комн}} \ll \theta_{\text{колеб}} = \hbar\omega$, т. е. колебательные степени свободы как бы выключены (или «вымерожены»), они почти не возбуждаются тепловым движением системы и вклада в теплоемкость газа не дают.

Если мы исследуем газ, состоящий из более сложных молекул, то для решения статистической задачи прежде всего надо знать набор собственных частот данной

| Газ | $H_2$ | DH | $D_2$ | HF | HCl | HBr | HI | $N_2$ | CO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\theta_{\text{колеб}} = \hbar\omega$ K | 6215 | 5737 | 4394 | 5930 | 4227 | 3787 | 3266 | 3374 | 3103 |

| Газ | CN | NO | $O_2$ | $F_2$ | $Cl_2$ | $Br_2$ | $I_2$ | $Na_2$ | $K_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\theta_{\text{колеб}} = \hbar\omega$ K | 2960 | 2719 | 2256 | 1280 | 808 | 463 | 308 | 229 | 133 |

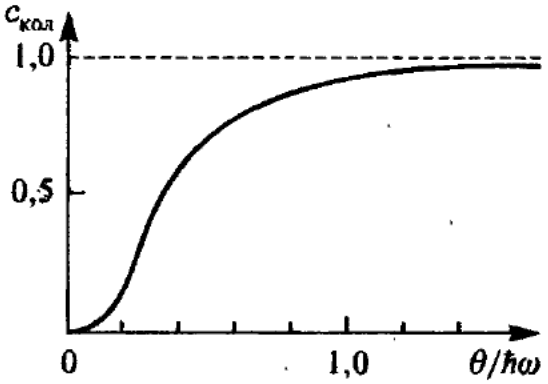



**Рис. 70.** График температурной зависимости колебательной теплоемкости как функции безразмерной температуры $\theta/\theta_{\text{колеб}} = \theta/\hbar\omega$

молекулы $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_k$, где для линейных молекул из $n$ атомов $k = 3n - 5$, для трехмерных — $k = 3n - 6$ (см. для сравнения гл. 1 данного тома, задачу 44). Тогда вклад во внутреннюю энергию газа за счет этих колебаний будет равен

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \sum_{i=1}^{k} \left( \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/\theta} - 1} \right),$$

а теплоемкость $c_{\text{колеб}}$ определится как сумма вкладов от каждого осциллятора, определяемых по универсальному графику, изображенному на рис. 70.

Приведем несколько характерных примеров для газов из неорганических соединений.

Два примера на линейные молекулы (все энергетические характеристики в кельвинах):

$$CO_2\colon\ \theta_{\text{вращ}} = 0{,}561;\ 0{,}561;\quad \theta_{\text{колеб}} = 3360;\ 1890;\ 954\ \text{(дважды)},$$
$$N_2O\colon\ \theta_{\text{вращ}} = 0{,}603;\ 0{,}603;\quad \theta_{\text{колеб}} = 3200;\ 1240;\ 850\ \text{(дважды)}.$$

Вращения, как мы видим, при $\theta \sim 300$ K невырождены, а в колебательную теплоемкость дают небольшие вклады только двухкратно вырожденные колебания $\hbar\omega = 954$ K для $CO_2$ и $\hbar\omega = 850$ K для $N_2O$, равные соответственно 0,99 и 1,15, так что

$$c_{VN} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot 2 + 0{,}99 = 3{,}49 \quad \text{для} \quad CO_2,$$
$$c_{VN} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot 2 + 1{,}15 = 3{,}65 \quad \text{для} \quad N_2O.$$

Три примера на трехмерные молекулы ($k = 3n - 6$):

$$H_2O\colon\ \theta_{\text{вращ}} = 40{,}1;\ 20{,}9;\ 13{,}4;\quad \theta_{\text{колеб}} = 5360;\ 5160;\ 2290$$

— вклад от колебаний при $\theta \sim 300$ K составляет лишь 0,03:

$$c_{VN} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot 3 + 0{,}03 = 3{,}03.$$

$$NH_3\colon\ \theta_{\text{вращ}} = 13{,}6;\ 13{,}6;\ 8{,}92;\quad \theta_{\text{колеб}} = 4880\ (2);\ 4800;\ 2380\ (2);\ 1320$$

— вклад от колебаний составляет величину 0,28:

$$c_{VN} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot 3 + 0{,}28 = 3{,}28.$$

$$CH_4\colon\ \theta_{\text{вращ}} = 7{,}54\ \text{(трижды)};\quad \theta_{\text{колеб}} = 4320\ (3);\ 4170;\ 2180\ (2);\ 1870$$

— вклад от колебаний равен 0,30, поэтому

$$c_{VN} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot 3 + 0{,}3 = 3{,}30.$$

В органических соединениях (гигантские молекулы) величины собственных частот могут иметь и малые, и большие, и сравнимые с $\theta_{\text{комн}}$ значения, причем их набор не только велик численно, но и с трудом определяется на экспериментах.

### г) Учет электронных переходов в молекулах газа

Отметим сразу, что для возбуждения электронных уровней требуется гораздо бóльшая энергия, чем для возбуждения вращений или колебаний молекул. Приведем масштабы этих величин:

$$\theta_{\text{вращ}} \sim \Delta_{\text{вращ}} \sim 1\text{–}10 \text{ K},$$

$$\theta_{\text{колеб}} \sim \Delta_{\text{колеб}} \sim 10^3 \text{ K},$$

$$\theta_{\text{эл}} \sim \Delta_{\text{эл}} \sim 10^5 \text{ K и выше},$$

причем существует только несколько случаев, когда

$$\Delta_{\text{эл}} = E_1 - E_2 < E_{\text{дисс}},$$

т. е. когда возбуждение электронного уровня не приводит к диссоциации молекулы. Приведем эти случаи.

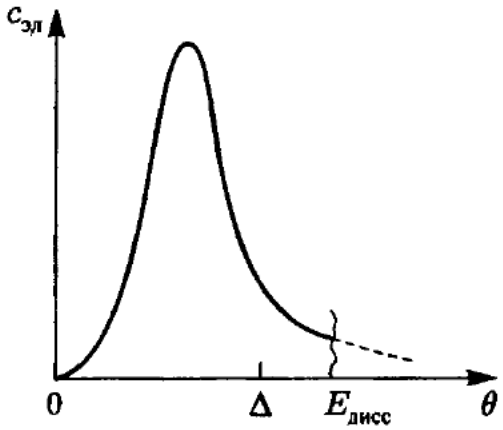



**Рис. 71.** Характерный вид электронной теплоемкости в случаях, когда $\Delta = E_n - E_0 < E_{\text{дисс}}$

| Газ | NO | $O_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_{\text{эл}}$ | 178 K | $1{,}13 \cdot 10^4$ K | $5 \cdot 10^4$ K | $2{,}5 \cdot 10^4$ K |
| $E_{\text{дисс}}$ | $5 \cdot 10^4$ | $5 \cdot 10^4$ | $10^5$ | $2{,}7 \cdot 10^4$ |

(для окиси азота следующие уровни находятся выше уровня $E_{\text{дисс}}$). Таким образом, при вычислении $z_{\text{эл}}$ всегда справедливо низкотемпературное разложение, рассмотренное нами в общем виде в п. б) этого параграфа (для NO система вплоть до $\theta \sim 10^4$ ведет себя просто как двухуровневая, так как $\Delta \ll E_{\text{дисс}}$). Положим для упрощения формул $E_0 = 0$, обозначим $\gamma_0$ и $\gamma_1$ — степени вырождения электронных энергетических уровней, а буквой $\gamma = \gamma_1/\gamma_0$ — их отношение. Тогда

$$z_{\text{эл}} \cong \gamma_0 + \gamma_1 e^{-\Delta/\theta} = \gamma_0\left(1 + \gamma e^{-\Delta/\theta}\right),$$

$$\varepsilon_{\text{эл}} = \theta^2 \frac{\partial \ln z_{\text{эл}}}{\partial \theta} \cong \frac{\gamma\Delta}{e^{\Delta/\theta} + \gamma},$$

$$c_{\text{эл}} = \frac{\partial \varepsilon_{\text{эл}}}{\partial \theta} \cong \gamma \left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 \frac{e^{\Delta/\theta}}{\left(e^{\Delta/\theta} + \gamma\right)^2} = \begin{cases} \gamma \left(\dfrac{\Delta}{\theta}\right)^2 e^{-\Delta/\theta}, & \text{при} \quad \theta \ll \Delta, \\ \dfrac{\gamma}{(1+\gamma)^2} \left(\dfrac{\Delta}{\theta}\right)^2, & \text{при} \quad \theta \gg \Delta. \end{cases}$$

График теплоемкости (рис. 71) несколько ниже температуры $\theta = \Delta$ имеет характерный выброс (теплоемкость Шоттки, W. Schottky), типичный для двухуровневых систем вообще (см. гл. 2, задачи 45 и 46).

В многоатомных системах близкие дискретные уровни энергии (т. е. укладывающиеся в масштаб имеющегося диапазона температур) могут существовать не только в связи с различными электронными состояниями, но и вследствие дискретных изменений геометрической конфигурации атомного остова молекул (в двухатомных молекулах такой возможности, естественно, нет), изменений состояний магнитных моментов отдельных ядер (см. том 3, гл. 5, доп. вопросы, § 4) и т. п.

## § 4. Термодинамические системы независимых осцилляторов

Если микроскопическое движение системы можно представить как совокупность нормальных колебаний с частотами $\{\omega\}$, то, так как на каждое независимое колебание приходится средняя энергия $\varepsilon_\omega$, внутренняя энергия этого идеального газа из осцилляторов будет равна

$$\mathscr{E} = \sum_\omega \varepsilon_\omega = \sum_\omega \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} \right).$$

Статистическая проблема, как мы видим, решается практически сразу. Остается сосчитать сумму. Если в ней несколько слагаемых (как это было при учете нескольких собственных колебаний в молекуле идеального газа), то проблемы здесь нет, чего нельзя сказать в случае, когда число собственных частот очень велико. Именно так обстоит дело в двух физических системах, которые мы рассмотрим в этом параграфе.

### а) Спектральная плотность энергии равновесного излучения

Вернемся к исследованию равновесного излучения. В термодинамическом исследовании этой системы (см. том 1, § 5) нам не хватало только выражения для спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$. Учтем, что нормальные колебания системы (осцилляторы электромагнитного поля) — это электромагнитные волны в полости $V = L^3$. Чтобы сделать переход от суммы по частотам к интегралу, вспомним, что согласно гл. 1, § 6 данного тома число квантовых состояний идеальной системы, приходящихся на элемент шестимерного пространства $d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}$, равно

$$d\Gamma = \gamma \frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Принимая во внимание, что для фотонов $\gamma = 2$ (две независимые поляризации), проинтегрируем по объему координатного пространства, по углам в импульсном пространстве и учтем, что для фотонов $p = \hbar\omega/c$. Тогда

$$\gamma \frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} \to 2 \frac{d\mathbf{p}V}{(2\pi\hbar)^3} \to 2 \frac{4\pi p^2\, dpV}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{8\pi\omega^2\, d\omega}{(2\pi c)^3} = d\Gamma(\omega),$$

откуда спектральная плотность числа собственных колебаний

$$\frac{1}{V} \frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

(характерная для трехмерного случая квадратичная зависимость этой величины от частоты показана на рис. 72). Так как на каждое независимое колебание системы

с частотой $\omega$ в случае статистического равновесия приходится энергия $\varepsilon_\omega$, то спектральная плотность энергии (энергия 1 см$^3$ системы, приходящаяся на интервал частот $\omega,\ \omega + d\omega$) равна

$$\rho_\omega(\theta)\,d\omega = \varepsilon_\omega \frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2 c^3} = \frac{1}{\pi^2 c^3}\,\frac{\hbar\omega^3}{2}\,d\omega + \frac{1}{\pi^2 c^3}\,\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}\,d\omega.$$

Первое слагаемое в правой части, равное $\rho_\omega(0)\,d\omega$, представляет собой результат учета энергии нулевых колебаний осцилляторов поля. С этой частью связана формальная трудность: ввиду того что число колебательных степеней свободы в системе не ограничено сверху, общая плотность энергии всех нулевых колебаний

$$u_0 = \int_0^\infty \rho_\omega(0)\,d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\hbar}{2}\,\omega^3\,d\omega \to \infty$$

бесконечна. По физическому же смыслу — это энергия электромагнитного вакуума, т. е. состояния, в котором отсутствуют возбуждения электромагнитного поля (энергия системы в случае $\theta = 0$). С точки зрения термодинамики величина $u_0$ не зависит от термодинамических переменных, это термодинамическая константа (хотя и расходящаяся), поэтому все термодинамические эффекты, связанные с появлением над этим «вакуумом» газа фотонов, можно рассматривать на фоне нулевых колебаний, которые никакого вклада в термодинамические величины не дают. С точки зрения энергии такой подход означает простейшую процедуру перенормировки — перенос отсчета энергии электромагнитиого излучения от уровня, соответствующего отсутствию электромагнитных возбуждений в системе. Заметим, что существование фона нулевых колебаний — это не фикция, связанная с какими-то формальными моментами теории, он проявляется как поляризующая среда при взаимодействии с квантовым полем электронов, эти явления были подтверждены на экспериментах спектроскопически (W. Lamb, 1947 и далее), объяснение которых послужило новым толчком для последующего мощного развития релятивистской квантовой электродинамики и квантовой теории поля в целом. Таким образом, без учета энергии электромагнитного вакуума равновесная спектральная плотность энергии фотонного газа имеет вид ($\xi = \hbar\omega/\theta$ — безразмерная частота)

$$(\rho_\omega(\theta)\,d\omega)_{\text{физ}} = (\rho_\omega(\theta)\,d\omega)_{\text{Планк}} = \frac{1}{\pi^2 c^3}\,\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}\,d\omega = \frac{\theta^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3}\,\frac{\xi^3}{e^\xi - 1}\,d\xi.$$

Это и есть знаменитая формула Планка (Max Planck, 1900). Универсальный график функции $f(\xi) = \xi^3/(e^\xi - 1)$ приведен на рис. 73.

Рассмотрим некоторые следствия полученного выше закона для $\rho_\omega(\theta)$.

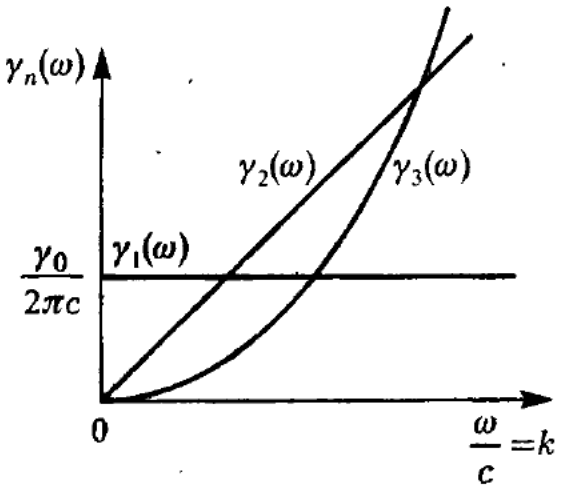



**Рис. 72.** Зависимость спектральной плотности числа собственных колебаний $\gamma_n(\omega) = \frac{1}{L^n}\frac{d\Gamma_n(\omega)}{d\omega}$ в системах одного, двух и трех изменений $(n = 1, 2, 3)$ $\gamma_1(\omega) = \frac{\gamma_0}{2\pi c}$; $\gamma_2(\omega) = \frac{\gamma_0}{2\pi c}\frac{\omega}{c} = \frac{\gamma_0}{2\pi c}k$; $\gamma_3(\omega) = \frac{\gamma_0}{2\pi c}\frac{1}{\pi}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = \frac{\gamma_0}{2\pi^2 c}k^2$, где $\gamma_0$ — число независимых поляризаций колебаний с данной частотой $\omega$

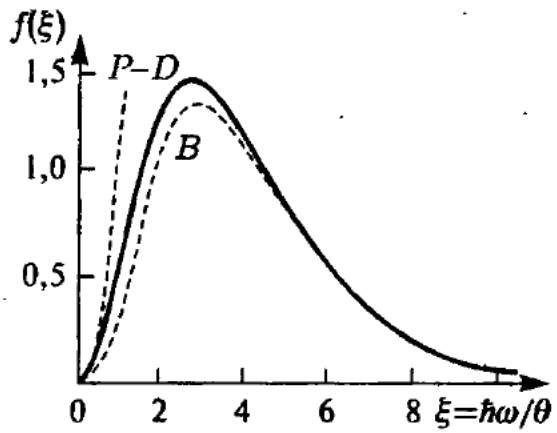



**Рис. 73.** График планковской спектральной плотности энергии равновесного электромагнитного излучения $F(\xi) = \frac{\xi^3}{(e^\xi - 1)}$ в безразмерных переменных $\xi = \frac{\hbar\omega}{\theta}$. Пунктирные линии показывают ее поведение в области низких частот (высоких температур $\theta \gg \hbar\omega$) $f(\xi) \cong \xi^2$ (формула Рэлея—Джинса) и в области высоких частот (низких температур $\theta \ll \hbar\omega$) $f(\xi) \cong \xi^3 e^{-\xi}$ (формула Вина)

Во-первых, функция $\rho_\omega(\theta)$ удовлетворяет всем требованиям, сформулированным в томе 1, гл. 1, § 5. Из нее следует не только закон Стефана—Больцмана для плотности энергии равновесного излучения

$$u(\theta) = \int_0^\infty \rho_\omega(\theta)\, d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\theta^4}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\xi^3\, d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\hbar^3} \frac{\pi^4}{15} \theta^4 = \sigma\theta^4$$

(мы учли здесь интегральное представление $\zeta$-функции Римана, введенное в § 2, п. г) и ее значение $\Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15$), но и численное значение константы $\sigma$ в этом законе:

$$\sigma = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\hbar^3} \frac{\pi^4}{15} k^4 \cong 7{,}569 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{град}^4,$$

которое точно совпало с экспериментальным ее значением, а следовательно, и точный коэффициент в теплоемкости

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial \theta} = 4\sigma\theta^3,$$

имеющей характерную кубическую зависимость от температуры.

Во-вторых, мы получили точный коэффициент в законе смещения Вина: условие $\partial\rho_\omega(\theta)/\partial\omega = 0$ дает нам для расположения максимума планковского распределения

$$\xi_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{\theta} = 2{,}822\ldots.$$

Если написать формулу Планка по отношению к длинам волн $\lambda = 2\pi c/\omega$, то условие $\partial\rho_\lambda(\theta)/\partial\lambda = 0$ даст

$$\lambda_{\max}\theta = \frac{2\pi c\hbar}{4{,}965\ldots}.$$

В-третьих, формула Планка, появившаяся за 24 года до квантовых статистик, включает в себя бозе-распределение — среднее число фотонов с частотой $\omega$:

$$n_\omega = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}.$$

Исторически это, несомненно, спровоцировало появление бозе-статистики, но для нас это не выглядит случайным, так как после материала § 2 мы можем использовать непосредственно корпускулярный подход к излучению как к идеальному газу фотонов. Тогда сразу

$$\rho_\omega(\theta) = n_\omega \hbar\omega \frac{d\Gamma(\omega)}{V} = (\rho_\omega(\theta))_{\text{Планк}}.$$

Характерно, что, привлекая стандартное бозе-распределение, мы должны положить $\mu \equiv 0$ (т. е. воспользоваться результатом, полученным ранее на термодинамическом уровне рассмотрения проблемы равновесного излучения). С точки зрения микроскопической интерпретации равенства $\mu = 0$ — это проявление неисчерпаемости резерва для фотонов, участвующих в формировании термодинамического состояния системы. Их число теперь можно точно определить:

$$\mathcal{N}(\theta) = \int_0^\infty n_\omega \, d\Gamma(\omega) = V \frac{\theta^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\xi^2 \, d\xi}{e^\xi - 1} = V \frac{\theta^3 \Gamma(3) \xi(3)}{\pi^2 c^3 \hbar^3} = V \cdot 0{,}244\ldots \cdot \left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3 .$$

Наконец, в-четвертых, немного истории. Появление формулы Планка (1900) означало открытие эры физики XX в., связанной с отходом от представлений классической механики. Идея квантования энергии, воспринимавшаяся первоначально как удачный формальный прием, послужила затем основой для объяснения явления фотоэффекта (A. Einstein, 1905), построения первоначальной квантовой теории (N. Bohr, 1913) и, наконец, в 1923–1926 гг. всей основной части нерелятивистской квантовой механики, радикально изменившей принципиальные основы всей современной физической теории. В задаче 47 мы остановимся на оригинальном выводе формулы для спектральной плотности энергии, основанном на так называемом принципе Больцмана для энтропии, впервые сформулированном Планком в 1900 г. в виде формулы $S = -k \ln W$ (у нас $W = 1/\Gamma$, где $\Gamma$ — статистический вес равновесного состояния системы), и на предположении о дискретности значений энергии излучения с заданной частотой. Интересно отметить, что сам Планк в следующие годы в своих лекциях и книгах получал свою формулу, по существу исходя из идей Гиббса, т. е. так, как мы это только что сделали. Так как формула Планка сразу же получила экспериментальное подтверждение, то идея дискретности энергии стала приобретать характер закона, противоречащего сложившимся к началу XX в. представлениям и поэтому требовавшего детального анализа. Анри Пуанкаре (H. Poincare) в 1911 г., т. е. за год до своей смерти, проведя математическое исследование этого вопроса, показал, что гипотеза квантов (т. е. точная дискретность энергии резонаторов $E_n = \hbar\omega n$) — это единственная принципиальная гипотеза, которая приводит к закону Планка (если дискретность чуть-чуть нарушается или чуть-чуть приблизительна, то не будет и формулы Планка). Другую сторону проблемы равновесного излучения исследовал Эйнштейн в своих известных работах по излучению (A. Einstein, 1916). Он, как бы полностью игнорируя идею Планка о всеволновой черной пылинке (см. том 1, гл. 1, § 5), рассмотрел равновесие электромагнитного излучения с газом, молекулы которого могут находиться в двух энергетических состояниях, причем в соответствии с постулатом Бора $E_2 - E_1 = \hbar\nu$, и на этой основе сделал свой вывод формулы Планка. Мы рассмотрим этот круг идей в задаче 48. После утверждения квантовой механики надобность в интерпретации формулы Планка полностью отпала, и многие дискуссионные вопросы о природе излучения, корпускулярно-волновом дуализме, особенностях флуктуаций энергии излучения и даже такие вопросы, как что такое температура излучения и т. п., приобрели в основном исторический интерес.

Влияние идей Планка не ограничилось только использованием их в теории равновесного излучения. В следующем пункте мы увидим, что эти же идеи (причем в годы, предшествующие утверждению квантовой механики) сделали возможным объяснение характерных особенностей термодинамического поведения твердых тел.

### б) Качественная теория теплоемкости твердых тел

Твердое тело как микроскопический объект представляет собой в целом очень сложную систему, это $N$ сильно взаимодействующих друг с другом атомов, образующих вместе одну связанную систему — гигантскую $N$-атомную молекулу с огромным числом внутренних степеней свободы, возбуждение которых и составляет основу теплового движения твердого тела. В нашем изложении ограничимся рассмотрением простейшей модели твердого тела (так сказать, базовой, критиковать которую и уточнять можно уже будет потом):

а) будем полагать, что пространственная кристаллическая решетка совершенно правильна, без каких-либо дефектов, а сам кристалл — одноатомный, т. е. в каждом узле решетки находится только один атом (без дополнительных внутренних степеней свободы);

б) ограничимся только гармоническим приближением, т. е. случаем малых колебаний пространственной решетки, заполненной по узлам точечными массами.

С точки зрения механики движение такой $N$-атомной молекулы, представляющей собой $3N$ связанных осцилляторов, может быть приведено к $3N$ нормальным колебаниям, т. е. не зависящим друг от друга гармоническим колебаниям с разными собственными частотами, образующими набор значений $\{\omega\}$. При этом каждое нормальное колебание представляет суперпозицию смещений сразу очень большого числа узлов решетки, это характерный коллективный эффект для всего кристалла в целом. С введением для описания механического состояния системы нормальных колебаний ее тепловое движение можно описывать не только на языке пространственных смещений узлов решетки, т. е. с помощью набора импульсов и координат частиц, как это мы делали для газовых систем $(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ ($3N$ трансляционных степеней свободы, по три на каждый узел решетки), но и как возбуждения $3N$ нормальных колебаний системы с частотами $(\omega_1, \ldots, \omega_{3N})$ (так сказать, представлять состояния системы в разных базисах). Характеризуя этот набор собственных частот спектральной плотностью $\frac{1}{V} d\Gamma(\omega)/d\omega$, такой, что полное их число равно полному числу степеней свободы системы

$$\int d\Gamma(\omega) = 3N,$$

мы практически сразу можем записать для данной модели твердого тела точное решение статистической задачи.

Действительно, так как собственные колебания считаются независимыми друг от друга, то микроскопическое значение энергии системы равно сумме независимых слагаемых

$$E_{\{n\}} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar_i \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, 2 \ldots,$$

статистическая сумма распадается на произведение независимых колебательных сумм

$$Z = \prod_{\omega=\omega_1}^{\omega=\omega_{3N}} z_\omega, \quad z_\omega = e^{-\hbar\omega/(2\theta)} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/\theta}},$$

откуда для свободной энергии

$$\mathcal{F} = -\theta \ln Z = -\theta \sum_\omega \ln z_\omega = \sum_\omega \frac{\hbar\omega}{2} + \theta \sum \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/\theta}\right)$$

и т. д. Для внутренней энергии $\mathscr{E}$ запишем аналогичное выражение не в виде суммы, а с использованием выражения для $d\Gamma(\omega)$ в виде интеграла по частотам

$$\mathscr{E} = \int \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} \right) d\Gamma(\omega),$$

откуда уже следует теплоемкость $C = \partial\mathscr{E}/\partial\theta$, и т. д.

Таким образом, оставшаяся проблема заключается в построении величины $d\Gamma(\omega)/d\omega$ и взятии однократного интеграла по частотам для интересующих нас значений $\theta$. Конечно, эта проблема хотя и остается задачей теоретической физики, но это уже не статистическая проблема — она уже нами решена. В конце концов, спектральную плотность числа собственных колебаний для данного образца данного твердого тела можно заимствовать из соответствующих экспериментов по рассеянию на кристалле $X$-лучей, нейтронов и т. д. (рис. 74), тогда дальнейшее рассмотрение превратится в расшифровку расчетов, выполненных с помощью ЭВМ (еще с большим экономическим успехом можно было бы заимствовать из эксперимента сразу график температурной зависимости теплоемкости). Не ставя перед собой задачи убивать теоретическую физику на столь раннем этапе, рассмотрим некоторые варианты теоретического построения функции $d\Gamma(\omega)/d\omega$ на основе простейших общих представлений о тепловом движении в твердом теле.

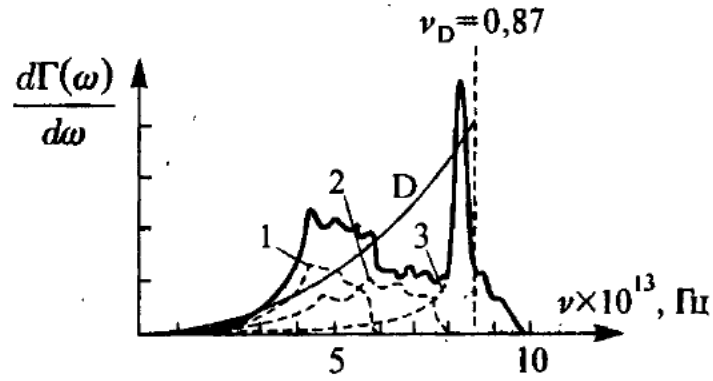



**Рис. 74.** Спектральная плотность собственных колебаний $d\Gamma(\omega)/d\omega$ в алюминии. Пунктирные линии 1 и 2 — спектральные плотности числа различно поляризованных поперечных колебаний в кристалле Al, 3 — то же для продольных колебаний. Сплошная линия представляет сумму этих трех графиков. Частота $\nu_D \cong 0{,}87 \cdot 10^{13}$ Гц соответствует дебаевской температуре $T_D \cong 396$ К

### 1. Модель Эйнштейна (A. Einstein, 1907)

Самое простое предположение о колебательном движении узлов кристаллической решетки — это положить, что все они колеблются с одинаковой частотой, т. е. спектральная плотность собственных частот представляет собой сосредоточенный единичный пик в области некоторой частоты $\omega_E$:

$$d\Gamma(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)\, d\omega.$$

Внутренняя энергия такой системы, представляющей собой $3N$-кратный осциллятор, равна

$$\mathscr{E} = 3N\varepsilon_{\omega_E} = 3N \left( \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/\theta} - 1} \right),$$

(а ее колебательную теплоемкость мы подробно рассмотрели в § 3, п. в) (см. рис. 70).

При высоких температурах $\theta \gg \hbar\omega_E$ выход удельной теплоемкости $c = C/N = 3\partial\varepsilon_{\omega_E}/\partial\theta$ на константу, равную $c_\infty = 3$, можно с достаточно хорошим совпадением с экспериментальными данными описать, подбирая параметр $\omega_E$. Однако при $\theta \ll \hbar\omega_E$ — ничего общего с экспериментом, кроме общей тенденции $c \to 0$ при $\theta \to 0$: вместо экспоненциального поведения теплоемкости осциллятора наблюдается степенная зависимость от температуры:

$$c_E \cong 3 \left( \frac{\hbar\omega_E}{\theta} \right)^2 e^{-\hbar\omega_E/\theta} \leftrightarrow c_{\text{эксп}} \sim \theta^3.$$

Такое температурное поведение теплоемкости сразу наводит на мысль о существовании сходного механизма теплового движения в твердых телах при малых $\theta$ и теплового движения в равновесном излучении (фотонный газ).

**2. Модель Дебая (P. Debye, 1912)**

Модель Эйнштейна — это модель индивидуальных колебаний каждого узла решетки. Как создается и чем удерживается эта пространственная система потенциальных ям — неясно, какими-то внешними силами. На самом же деле решетка создается самими же атомами кристалла, смещение узла сразу же сказывается на его соседях, поэтому никакой независимости индивидуальных колебаний в твердом теле нет и именно поэтому выбор $d\Gamma(\omega)$ по Эйнштейну привел к экспериментально ненаблюдаемому ходу теплоемкости при низких температурах.

Заметим, что при $\theta \sim 0$ результаты гиббсовской теории вообще очень чувствительны к особенностям спектра низколежащих возбужденных состояний системы: во всех формулах температура $\theta$ фигурирует в комбинации вида $e^{-E(p)/\theta}$, при малых $\theta$ эта экспонента существенно изменяет свою величину в области малых $E(p)$, и особенности начала спектра возбуждений системы оказываются чрезвычайно существенными для всех величин, в расчете которых участвует эта экспонента (мы уже имели случай убедиться в этом при исследовании низкотемпературных особенностей идеальных ферми- и бозе-газов в § 2, а также вкладов в теплоемкость от различных типов внутреннего движения в молекулах в § 3). Так как $c_{\text{эксп}} \sim \theta^3$, то характер низколежащих возбуждений существенно не эйнштейновский (у осциллятора $\Delta = E_1 - E_0 = \hbar\omega$ — возбужденное состояние отделено от основного конечной энергетической щелью $\hbar\omega$). Как мы выяснили в п. а) этого параграфа, у фотонного газа тоже $c_\Phi \sim \theta^3$. Это было связано с тем, что для фотонов $E_\Phi(p) = cp$. Таким образом, мы получаем уже целое «руководящее указание» по поводу структуры $E(p)$ для твердого тела.

Вернемся к системе $N$ связанных атомов, совершающих малые колебания. Каждое собственное колебание системы (возбужденное нормальное колебание) — это суперпозиция индивидуальных движений, вообще говоря, всех атомов системы. Математическое решение задачи о собственных колебаниях такой системы в общем случае очень сложно (исключение составляет одномерная модель кристалла, рассмотренная в задаче 51), поэтому используем физические соображения.

Практически мы просто знаем о таких коллективных колебаниях в твердом теле: при $\lambda \gg a = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ — это акустические волны, которые получили название фононов (по аналогии с колебаниями электромагнитного поля — фотонами) — для каждой частоты $\omega$ одно продольное и два поперечных независимых колебания. В случае $\lambda \gg a$ систему можно считать непрерывной (как в механике сплошных сред) и при подсчете величины $d\Gamma(\omega)$ использовать аналогию с электромагнитным излучением (исторически было наоборот: от механики сплошных сред — к понятию твердого эфира в электродинамике, а затем уже к понятию поля; теперь же мы как бы совершаем обратный переход). Тогда, объединяя оба поперечных колебания в одно слагаемое, имеем

$$\frac{1}{V}\,d\Gamma(\omega) = \frac{2}{c_\perp^3}\,\frac{\omega^2\,d\omega}{2\pi^2} + \frac{1}{c_\parallel^3}\,\frac{\omega^2\,d\omega}{2\pi^2} = \frac{3\omega^2\,d\omega}{2\pi^2 c^3},$$

где мы ввели параметр, характеризующий среднюю скорость распространения акустических колебаний (вместо $c_\parallel$ и $c_\perp$):

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_\parallel^3} + \frac{2}{c_\perp^3}.$$

Условие

$$3N = \int d\Gamma(\omega) = \int_0^{\omega_{max}} V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \frac{\omega_{max}^3}{3}$$

определяет максимальную частоту фононов $\omega_{max} = \omega_D$. Используя последнюю формулу, можно записать окончательно структуру величины $d\Gamma(\omega)$ для дебаевской модели

$$d\Gamma(\omega) = \begin{cases} \dfrac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \, d\omega = \dfrac{9N}{\omega_{max}^3} \omega^2 \, d\omega, & \text{если } \omega < \omega_{max} = \omega_D, \\ 0, & \text{если } \omega > \omega_{max} = \omega_D. \end{cases}$$

Обрезание на максимальной частоте $\omega_{max} = c(6\pi^2 N/V)^{1/3}$ помимо формальных оснований (сохранение полного числа степеней свободы вне зависимости от способа описания состояний системы) имеет и физические: для соответствующей $\omega_{max}$ длины волны имеем

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi c}{\omega_{max}} = \left(\frac{4}{3}\pi \frac{V}{N}\right)^{1/3} \sim a = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}.$$

Таким образом, дебаевское обрезание эквивалентно требованию, исключающему существование «гидродинамических» волн с длиной, меньшей межатомного расстояния. Мы видим, что принимаемая для $d\Gamma(\omega)/d\omega$ модель имеет физическое оправдание в области длинных волн $\lambda \gg a$ ($\omega \ll \omega_D$ — фононы) и имеет разумное обрезание при $\lambda \sim a$ ($\omega = \omega_D$). Конечно, в промежуточной области $\lambda \lesssim a$ интерполяция $d\Gamma(\omega)/d\omega$ очень приблизительна, и экспериментально снятые графики этой величины подтверждают эту «приблизительность» (см. рис. 74). Но зато имеется и большой выигрыш, мы имеем простое по виду, универсальное, однопараметрическое распределение для спектральной плотности собственных колебаний в твердом теле. Исследуем сначала (прежде чем наводить критику), что оно дает. Для удельной внутренней энергии имеем

$$\varepsilon = \frac{\mathscr{E}}{N} = \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}\right) \frac{9}{\omega_{max}^3} \omega^2 \, d\omega = \frac{9}{8}\theta_D + \frac{9\theta^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/\theta} \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1},$$

где мы положили $x = \hbar\omega/\theta$ и обозначили $\hbar\omega_{max} = \theta_D$. Сразу заметим, что в отличие от излучения энергия нулевых колебаний $\varepsilon_0 = 9\theta_D/8$ конечна и для каждого твердого тела имеет свое значение (так что об общей «перенормировке» энергии в данном случае не может быть и речи). Это вполне реальная величина, которая может быть определена экспериментально (например, по графику теплоемкости $c(\theta)$, как это сделано в задаче 53) и которая играет свою роль в балансе энергии при переходах твердого тела из одной кристаллической модификации в другую, при его плавлении или испарении. К сожалению, интеграл по $x$ (или по частоте $\omega$) точно не берется, поэтому исследуем крайние случаи.

**Случай $\theta \gg \theta_D$ — высокие температуры.** В этом случае целесообразно воспользоваться первым вариантом формулы для внутренней энергии: во всей области интегрирования по частоте $\hbar\omega/\theta \leqslant \hbar\omega_{max}/\theta = \theta_D/\theta \ll 1$, поэтому для $\varepsilon_\omega$ можно ограничиться высокотемпературной аппроксимацией (см. § 3, п. в)):

$$\mathscr{E} = \int_0^{\omega_{\max}} \theta\left(1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 + \ldots\right) d\Gamma(\omega) =$$

$$= 3N\theta + \frac{\theta}{12}\,\frac{9N}{\omega_{\max}^3}\,\frac{\hbar^2}{\theta^2}\,\frac{\omega_{\max}^5}{5} + \ldots = 3N\theta\left(1 + \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_D}{\theta}\right)^2 + \ldots\right),$$

откуда для теплоемкости с учетом первой квантовой поправки получаем

$$C = \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta} = 3N\left(1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_D}{\theta}\right)^2 + \ldots\right).$$

Первый член в этой формуле — это классический закон Дюлонга и Пти (P. Dulong, A. Petit, 1819), следующий из теоремы о равнораспределении средней энергии по степеням свободы (см. гл. 1 данного тома, задачу 44). Классический результат совершенно не чувствителен к механизму теплового движения, деталям функции $d\Gamma(\omega)/d\omega$ или выбору модели: так как, начиная с некоторого $\omega_{\max}$, величина $d\Gamma(\omega)/d\omega = 0$, то при $\theta \gg \hbar\omega_{\max}$ мы в любом случае будем иметь под интегралом $\hbar\omega/\theta \ll 1$, $\varepsilon_\omega \cong \theta$ и $C = 3N$.

**Случай $\theta \ll \theta_D$ — существенно квантовая область.** Параметром разложения служит экспонента $e^{-\theta_D/\theta} \ll 1$. Основные члены для внутренней энергии (фактически — повторение результата для закона Стефана—Больцмана) и теплоемкости имеют вид

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{9\theta^4}{\theta_D^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \varepsilon_0 + \frac{3}{5}\,\frac{\pi^4}{\theta_D^3}\,\theta^4, \quad c = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{12}{5}\,\frac{\pi^4}{\theta_D^3}\,\theta^3.$$

Поправки к этому результату, связанные с проведенным выше расширением области интегрирования по $x$, рассчитываются просто: так как при $x \gg 1$

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} = e^{-x} + e^{-2x} + \ldots,$$

то

$$\int_{x_0}^\infty x^3 e^{-nx}\,dx = \frac{1}{n^4}\,e^{-nx_0}\left[(nx_0)^3 + 3(nx_0)^2 + 6nx_0 + 6\right],$$

поэтому, ограничиваясь только первым по малому параметру членом $e^{-\theta_D/\theta}$, имеем

$$\delta\varepsilon = -\frac{9\theta^4}{\theta_D^3}\int_{\theta_D/\theta}^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = -\frac{9\theta^4}{\theta_D^3}\int_{\theta_D/\theta}^\infty x^3 e^{-x}(1 + \ldots)\,dx =$$

$$= -\frac{3}{5}\,\frac{\pi^4}{\theta_D^3}\,\theta^4\left[\frac{15}{\pi^4}e^{-\theta_D/\theta}\left(\left(\frac{\theta_D}{\theta}\right)^3 + 3\left(\frac{\theta_D}{\theta}\right)^2 + 6\,\frac{\theta_D}{\theta} + 6\right)\right].$$

Общий вид зависимости теплоемкости $c = \partial\varepsilon/\partial\theta$ от безразмерной температуры приведен на рис. 75. С помощью подбора параметра $\theta_D$ можно этот теоретический график буквально облепить экспериментальными точками для очень большого числа твердых тел. Как видно из приведенной ниже таблицы для одноатомных кристаллов и двухатомных соединений, образующих простые кристаллические решетки, диапазон параметра $\theta_D$ очень широк, от десятков градусов до тысяч: рекордсменами в этом

смысле являются металлический бериллий и углерод в модификации алмаза. Таким образом, при комнатных температурах $\theta \sim 300$ К мы можем найти много примеров уже «классических» кристаллов, теплоемкость которых подчинена закону Дюлонга и Пти, и не меньше квантовых с теплоемкостью $c \sim \theta^3$. Несовпадения численных значений параметра $\theta_D$, встречающиеся в разных руководствах и справочниках (например, для алмаза приводятся значения от 1 860 до 2 230 К, для бериллия — 1 100 и 1 440 К и т. д.), связаны в основном с тем, что разные авторы по-разному их подбирают, например, по наиболее точному воспроизведению начального участка $c \sim \theta^3$ или по общему «интегральному» совпадению с экспериментальными данными во всем диапазоне температур и т. п.

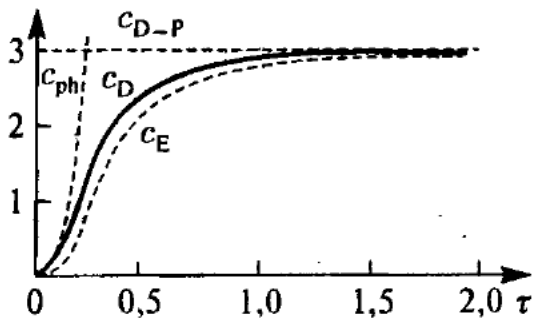



**Рис. 75.** График теоретической удельной теплоемкости твердого тела Дебая как функции безразмерной температуры $\tau = \theta/\theta_D$. Пунктирными линиями нанесены закон Дюлонга и Пти $c_\infty = 3$, низкотемпературная фононная аппроксимация $c_{ph} = \frac{12\pi^4}{5}\tau^3$, а также график теплоемкости по теории Эйнштейна ($\tau = \theta/\hbar\omega_E$)

Таблица значений температуры Дебая для простых веществ (в К)

| Hg | Se | K | Pb | Bi | Te | Na | Au | S | Sn | U | Sb | Sn серое |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 75 | 89 | 90 | 95 | 117 | 153 | 160 | 165 | 180 | 190 | 200 | 204 | 212 |
| Ag | Pt | V | Pd | Ti | Cd | Zn | Cu | Li | W | Ge | C графит | Al |
| 225 | 233 | 273 | 275 | 278 | 300 | 305 | 343 | 354 | 367 | 370 | 391 | 398 |
| Cr | Mg | Ir | Mo | Co | Mn | Ni | Fe | Os | Ru | Si | Be | C алмаз |
| 402 | 405 | 420 | 425 | 445 | 450 | 465 | 467 | 500 | 600 | 658 | 1 160 | 1 860 |

Таблица значений температуры Дебая несложных соединений

| AgBr | KI | KBr | AgCl | KCl | ZnS | NaCl | $CaF_2$ | FeS | LiF | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 105 | 175 | 180 | 183 | 230 | 270 | 275 | 475 | 645 | 650 | 800 |

### 3. Обсуждение полученных результатов

1. Неплохое совпадение теоретической кривой $c(\theta)$ с экспериментальными данными означает, что основной характер теплового движения в твердом теле модель Дебая отражает правильно. В объективности фононной идеологии можно убедиться, рассмотрев на ее основе температурное поведение теплоемкости двух- и одномерных кристаллических тел, для которых (см. рис. 72)

$$d\Gamma_2(\omega) = 2\,\frac{L^2\omega}{2\pi c^2}\,d\omega, \quad d\Gamma_1(\omega) = \frac{L}{2\pi c}\,d\omega,$$

и поэтому при $\theta \ll \theta_D$

$$C_2(\theta) \sim \theta^2, \quad C_1(\theta) \sim \theta.$$

Реальные примеры таких систем имеются (твердое тело из слабосвязанных плоскостей — это графит, из слабосвязанных нитевидных кристаллов — это Se и Te). В определенном интервале температур их теплоемкость ведет себя, как было указано выше. Однако при очень низких температурах динамические связи между плоскостями или нитями оказываются уже сравнимыми с $\theta$, число «поперечных» фононов начинает увеличиваться, поэтому при $\theta \to 0$ все равно кривая $C(\theta)$ выходит на зависимость $\sim \theta^3$, характерную для трехмерных кристаллов.

2. Основной модельный момент теории Дебая — это пренебрежение дискретностью системы, замена кристалла сплошной средой. Мы уже отмечали, что используемую конструкцию для $d\Gamma(\omega)/d\omega$ можно оправдать только в области $\lambda \gg \lambda_{\min} \sim a$ и оправдать обрезание на частоте $\omega_{\max}$. Практически же для каждого твердого тела имеется свое распределение $d\Gamma(\omega)/d\omega$, и все они различны, как различны отпечатки пальцев. Можно попытаться кое-что «подправить», учесть анизотропию значения $\omega_{\max}$ для колебаний вдоль разных осей, можно учесть разницу в величинах $c_\parallel$ и $c_\perp$ (в ряде случаев отличающихся в два раза) и обрезать по принципу $\lambda_\parallel > \lambda_{\min}$, $\lambda_\perp > \lambda_{\min}$ (т. е. опять-таки ввести разные $(\omega_\parallel)_{\max}$ и $(\omega_\perp)_{\max}$) и т. д. Но, как правило, подправка общей картины частными деталями лишь снижает общее и единое впечатление о температурной зависимости темплоемкости твердых тел. Точно так же подмалевка на левитановской «Золотой осени» реалистических листочков на березах уничтожила бы общее настроение и загубила бы шедевр.

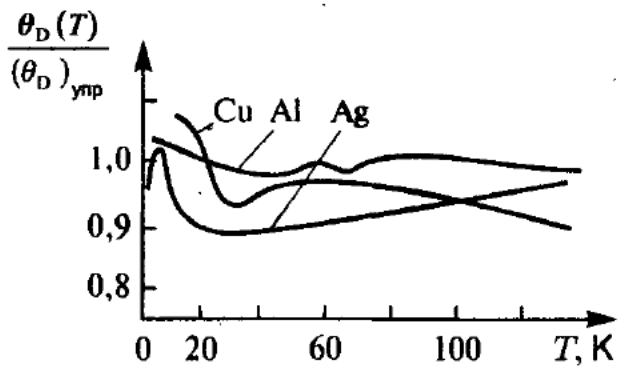



**Рис. 7б.** Относительное отклонение дебаевской температуры $\theta_D(T)$, рассчитанной по совпадению экспериментально измеренной теплоемкости $c_{эксп}(T)$ с теоретической формулой $c_D(T/T_D)$, от параметра $(\theta_D)_{упр}$, рассчитанного на основе упругих констант (или скоростей $c_\parallel$ и $c_\perp$) кристалла $(\theta_D)_{упр} = \hbar^3\left(6\pi^2 N/V\right)/\left(1/3c_\parallel^3 + 2/3c_\perp^3\right)$

Отметим, в чем конкретно с экспериментальной точки зрения проявляется условность дебаевской модели для $d\Gamma(\omega)/d\omega$.

а) Параметр $\theta_D$ по исходной идее — это не подгоночный параметр, он непосредственно выражается через скорости $c_\perp$ и $c_\parallel$, а следовательно, через упругие характеристики данного твердого тела. Оказалось, что рассчитанные с помощью упругих констант величины $(\theta_D)_{упр}$ не совпадают с теми $\theta_D$, которые определяются из условия наилучшего совпадения теоретической и экспериментально измеренных теплоемкостей (в фононной области, где $c \sim \theta^3$). Отклонения невелики, но все же иногда доходят до 10 % (см. рис. 7б, а также таблицу).

| Параметр | Bi | Cu | Al | Au | Pt | Ag | Mg | Zn | Pb | Sn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(\theta_D)_{упр}$ | 111 | 345,2 | 399 | 161,1 | 226 | 212 | 386 | 328 | 72 | 185 |
| $(\theta_D)_C$ | 111 | 344,1 | 396 | 164,7 | 220 | 220 | 404,6 | 305,5 | 80 | 167 |

б) Тщательное сопоставление экспериментальных значений $C_{эксп}(\theta)$ с теоретической кривой $C(\theta/\theta_D)$ показывает, что $\theta_D = \theta_D(\theta)$, т. е. $\theta_D$ — не константа, правда, эта температурная зависимость довольно слабая, наиболее яркие примеры приведены на рис. 7б.

3. Мы исходили из гармонического приближения и полагали, что фононы живут бесконечно долго. Строго говоря, это не имеет места: свободный пробег фононов

при $T \sim 300$ К составляет 10–50 Å (постоянная решетка $\sim 5$ Å), при понижении температуры он увеличивается, например при $T \sim 100$ К он составляет уже 100–500 Å. В отличие от теории теплового расширения твердых тел, в которой ангармонические члены оказываются определяющими (см., например, аналогичную ситуацию для отдельного осциллятора, рассмотренную в задаче 40), в теории теплоемкости учет ангармоничности колебаний является поправочным эффектом. Последовательный расчет довольно сложен, качественно же можно показать (см. ту же задачу 40), что добавка к $C(\theta)$ за счет учета ангармонизмов будет линейна по температуре. Этот эффект иногда хорошо наблюдается при выходе теплоемкости на уровень Дюлонга и Пти как слабый наклон классической асимптоты.

Использование гармонического приближения можно оправдать лишь в том случае, когда амплитуды колебаний узлов по сравнению с межатомным расстоянием $a = \sqrt[3]{V/N}$, достаточно малы, т. е. $\gamma^2 = x^2/a^2 \ll 1$. Оценим в рамках идеологии дебаевского приближения среднее квадратичное отклонение узла, связанное с тепловым движением в равновесном кристалле. Пусть для простоты $\theta > \theta_D$ («классический» кристалл). Если зафиксировать какую-либо частоту $\omega$, то на нее приходится три коллективных колебания системы $N$ частиц и в среднем энергия $3\theta$. Поэтому от колебаний с частотой $\omega$ на одну частицу приходится энергия $3\theta/N$, откуда для потенциальной энергии частицы, совершающей гармоническое (но не свободное) колебание с частотой $\omega$, в среднем имеем оценку

$$m\frac{\omega^2\overline{r_\omega^2}}{2} \cong \frac{1}{2}\frac{3\theta}{N}, \quad \text{где} \quad \overline{r_\omega^2} = \overline{x_\omega^2} + \overline{y_\omega^2} + \overline{z_\omega^2} = 3\overline{x_\omega^2},$$

откуда следует

$$\overline{x_\omega^2} \cong \frac{1}{N}\frac{\theta}{m\omega^2}.$$

Если $\omega$-колебания независимы друг от друга, т. е.

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} = \overline{x_\omega}\,\overline{x_{\omega'}}, \quad \text{при} \quad \omega \neq \omega',$$

то вследствие $\overline{x_\omega} = 0$ получаем для среднего от квадрата полного смещения

$$\overline{x^2} = \overline{\left(\sum_\omega x_\omega\right)^2} = \sum_\omega \overline{x_\omega^2} \cong \sum_\omega \frac{\theta}{Nm\omega^2}.$$

Переходя от суммы по $\omega$ к интегралу с дебаевской плотностью собственных частот $d\Gamma(\omega)/d\omega$, получаем для среднего от квадрата смещения узла решетки

$$\overline{x^2} = \frac{9N}{\omega_D^3}\frac{\theta}{Nm}\int_0^{\omega_D} d\omega = \frac{9\theta}{m\omega_D^2}$$

или для относительной величины

$$\gamma^2 = \frac{\overline{x^2}}{a^2} = \frac{9\theta\hbar^2}{m\theta_D^2 a^2}.$$

Пусть $\gamma_{кр}^2$ — максимально возможное значение среднего относительного квадрата смещения узла решетки, превышение которого приводит к ее разрушению, т. е. значение $\gamma^2$ при температуре плавления. Тогда, переходя к техническим единицам, получаем

$$T_D^2 = 9 \cdot 43{,}5\,\frac{1}{\gamma_{кр}^2}\frac{T_{пл}}{MA^2},$$

где $A$ — межатомное расстояние (постоянная решетки $a$), выраженное в Å, $M$ — атомный вес, $T$ — температура в градусах Кельвина. Полученное соотношение представляет собой закон Линдемана (E. Lindemann, 1910), $T_D^2 = \text{const} \cdot T_{пл}/(MA^2)$, с уточненной константой. С помощью этой формулы мы можем теперь оценить интересующую нас величину $\gamma$. Для натрия, к примеру, из таблиц имеем: $T_{пл} = 370$ K; $T_D = 160$ K; $M = 23$; $A^2 = 11{,}4$, откуда следует

$$\gamma_{кр}^2 \sim 2{,}15 \cdot 10^{-2} \quad \text{или} \quad \gamma_{кр} \sim 1{,}47 \cdot 10^{-1} \sim 10^{-1},$$

т. е. амплитуда колебаний узлов действительно мала вплоть до $\theta = \theta_{пл}$. Такой же порядок для $\gamma_{кр}$ дают и экспериментальные исследования. Если учесть, что в узлах решетки сидят не материальные точки, а атомы, размеры которых те же несколько ангстрем, что и постоянная решетки, и зазоры между атомами весьма невелики, то становится понятным, почему амплитуда колебания, равная 10 % от расстояния между центрами атомов, уже может привести к их выбиванию из узлов решетки, нарушению целостности кристаллической решетки и началу ее плавления.

**4.** Если твердое тело — металл, то помимо решетки из ионов в тепловом движении принимает участие и свободный электронный газ. Так как температурное поведение соответствующих теплоемкостей разное, $C_{реш} \sim \theta^3$, $C_{эл} \sim \theta$, то при низких температурах (порядка нескольких градусов) теплоемкость электронного газа может оказаться преобладающей, и общая теплоемкость металла оказывается линейной по температуре (до точки перехода в сверхпроводящее состояние, см. § 2, п. в)), если у данного металла она имеется).

**5.** Приступая к рассмотрению теории теплоемкости твердого тела, мы предположили, что в узлах пространственной решетки находятся атомы одинакового сорта без внутренних степеней свободы. Это, конечно, простейший случай. Огромное число твердых тел устроено сложнее: в узлах кристаллической решетки находятся конфигурации из группы атомов разного сорта. Колебания центров инерции этих групп относительно друг друга — это те процессы, которые мы учли в одноатомной модели. Но есть еще и внутренние движения. В некоторых случаях они могут носить изолированный характер (наподобие внутренних движений в молекулах идеального многоатомного газа). Например, свободное вращение в ячейке («атомы» $H_2$ свободно вращаются внутри решетки) — к теплоемкости $C_{реш}$ надо добавить $C_{вращ}$; независимое колебание внутри ячейки (колебание бензольного кольца в ячейках твердого бензола) — надо добавить $C_{колеб}$; наличие двух близких электронных уровней — надо добавить $C_\Delta$, и т. д.

Но это все довольно редкие случаи. Обычно связи в решетке настолько сильны, что внутреннее движение в отдельном узле не оказывается изолированным, к примеру, реализуется не вращение, а крутильное колебание. Если «закрутить» одну ячейку, т. е. возбудить в ней движение, не связанное со смещением ее центра инерции, то это вызовет соответствующее движение и в соседних узлах. Таким образом, по кристаллу начнет распространяться волновой процесс, непосредственно не связанный со смещением центров инерции узлов решетки. Поэтому это уже будут не акустические колебания, не волны плотности: при $k \to 0$ энергия возбуждения такого квазиколебательного движения узла $\varepsilon(k) \to \hbar\omega_i \neq 0$, т. е. не стремится к нулю (рис. 77). Такие колебания в кристалле получили название оптических. Конечно, это сильно упрощенное представление о возможных типах коллективных движений в кристалле. О независимости оптических и акустических колебаний можно говорить, если частоты этих процессов значительно отличаются друг от друга (аналогично тому, как мы понимали независимость вращений и колебаний двухатомном идеальном газе в § 3).

Оптических ветвей спектра может быть несколько. На каждую ячейку $n$-атомного кристалла приходится $3n$ степеней свободы, из которых три смещения ячейки как целого идут на формирование трех акустических колебаний кристалла. Оставшиеся $3n-3$ степеней свободы — это иные движения, изначально со смещениями ячейки не связанные, они порождают $3n-3$ ветви оптических колебаний (некоторые из них, конечно, могут и совпадать). Если зависимость $\varepsilon(k)$ для оптических ветвей слабая (как это показано на рис. 77), то к рассчитанной ранее энергии надо добавить соответствующее число эйнштейновских энергий

$$\mathscr{E}_{\mathrm{E}} = N \sum_{i=1}^{3(n-1)} \left( \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/\theta} - 1} \right).$$

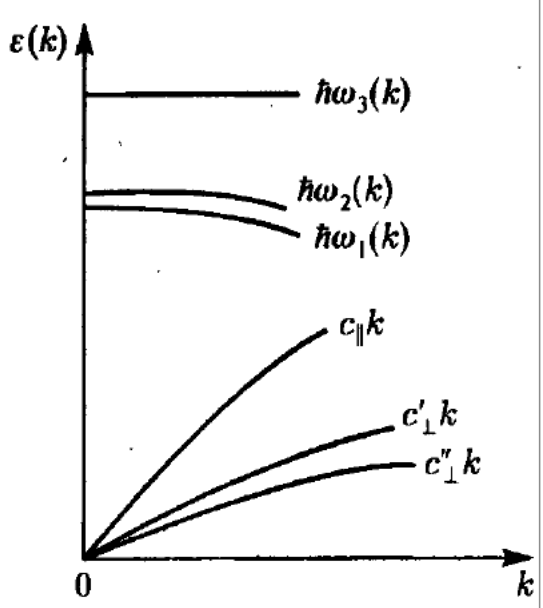



**Рис. 77.** Структура спектров колебательных возбуждений в твердом теле, в каждой ячейке кристаллической решетки которого находятся два атома: шесть степеней свободы, из которых три трансляционных дают три ветви акустических колебаний

В области температур $\theta \ll \hbar\omega_i$ эта добавка дает экспоненциально малые поправки к основной дебаевской части $C_{\text{реш}} \sim \theta^3$.

Отметим, кстати, что комбинация дебаевской и эйнштейновской моделей как феноменологический прием иногда дает неплохие результаты. На рис. 78 приведены спектры плотностей числа собственных колебаний для вольфрама и лития. Аппроксимация их одной дебаевской моделью (пунктирная линия) не улавливает резких пиков

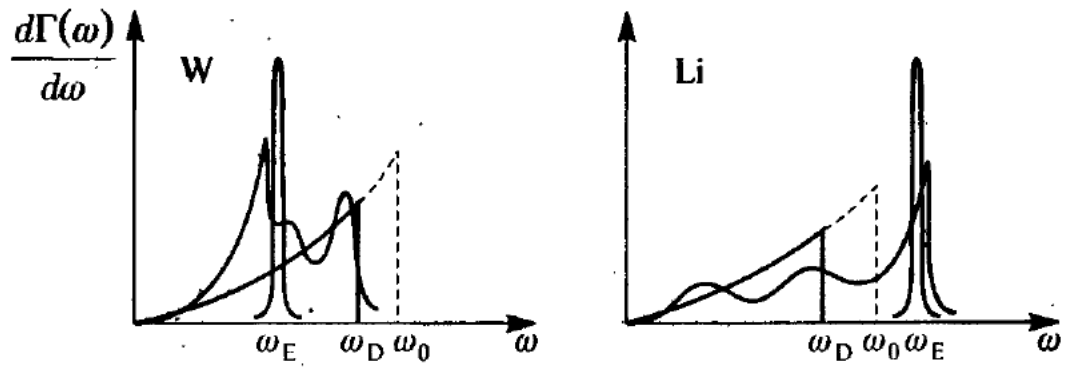



**Рис. 78.** Аппроксимация спектральной плотности собственных колебаний вольфрама и лития с помощью комбинированной дебай-эйнштейновской конструкции для $d\Gamma(\omega)/d\omega$. Пунктирная линия — чисто дебаевская аппроксимация в дипазоне $0 \leqslant \omega < \omega_0$

| Параметр | Вольфрам | Литий |
|---|---|---|
| $\omega_{\mathrm{D}}\|_{\eta=0} = \omega_0$ | 367 K | 354 K |
| $\eta$ | 0,33 | 0,45 |
| $\omega_{\mathrm{E}}$ | 193 K | 400 K |
| $\omega_{\mathrm{D}}$ | 321 K | 290 K |

в функции $d\Gamma(\omega)/d\omega$. Если же в плотность $d\Gamma(\omega)/d\omega$ ввести $\delta$-функцию с некоторым весом $\eta$, т. е. положить

$$\frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega} = 3N \left( \frac{9\omega^2}{\omega_{\mathrm{D}}^2(\eta)} + \eta\,\delta(\omega - \omega_{\mathrm{E}}) \right),$$

то теоретическую кривую для теплоемкости $C(\theta)$ с помощью подбора параметра $\eta$ можно существенно приблизить к экспериментально измеренной (наилучшие варианты значения $\eta$, а также величин $\omega_{\mathrm{E}}$ и $\omega_{\mathrm{D}}$ приведены в таблице). Конечно, почти всякий феноменологический прием заслуживает иронического к себе отношения:

весь мир знает, что с помощью трех подгоночных параметров можно аппроксимировать любую экспериментальную кривую. В данном случае можно быть снисходительным — здесь все же ситуация несколько иная: мы аппроксимируем экспериментальный график для $d\Gamma(\omega)/d\omega$ удобной формулой с тем, чтобы затем воспользоваться готовыми (протабулированными) результатами, избавляя себя от необходимости численных расчетов интеграла для энергии (а следовательно, и для теплоемкости).

6. Одновременно с появлением дебаевской теории Макс Борн и фон Карман (M. Born, Th. von Karman, 1912) предложили строить теорию твердого тела на основе непосредственного расчета дисперсионной зависимости частоты собственных колебаний от волнового вектора, $\omega = \omega(k)$, и плотности числа собственных колебаний для упорядоченных пространственных структур из упруго связанных материальных точек. Уже на примере линейной цепочки упруго связанных масс (см. задачи 51 и 52) удалось выявить многие характерные черты спектра собственных колебаний системы, прежде всего образование акустической ветви колебаний из смещений узлов, образование оптической ветви в многоатомной цепочке, структуры плотности числа собственных колебаний, ограниченной сверху и имеющей запрещенные зоны внутри, и т. д. К сожалению, полное аналитическое исследование аналогичной задачи для двух- и трехмерных решеток провести не удается. Приближенный расчет собственных частот трехмерной решетки достаточно сложен. Впервые такой расчет для простой кубической решетки был выполнен лишь в 1937 г., теперь же это делает ЭВМ для различных кристаллических структур.

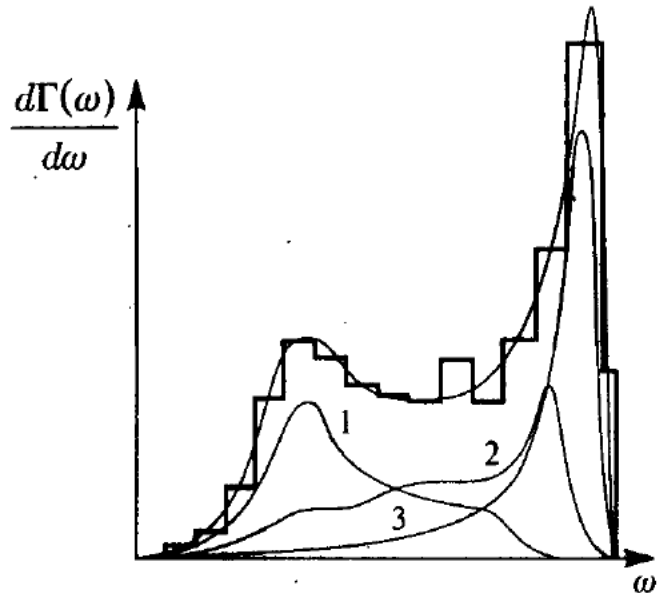



**Рис. 79.** Спектральная плотность числа собственных колебаний простой кубической решетки с упругими связями. Взаимодействие со следующими за ближайшими соседями учтено в отношении 0,05

На рис. 79 приведен график численного расчета спектральной плотности колебаний трех типов в простой кубической решетке. Обращает внимание ее сходство с графиком, приведенным на рис. 74 для алюминия (хотя у Al гранецентрированная структура ячейки) с характерной для многих веществ общей двугорбостью и структурой низкочастотной поперечной (1), высокочастотной поперечной (2) и продольной (3) ветвями (тонкие линии под общей их суммой).

7. Наконец, отметим еще один важный вид внутренних движений в кристалле, специфический только для систем с пространственной решеткой. Речь идет о процессах упорядочения при сохранении структуры решетки неизменной. Приведем два наиболее ярких примера систем, где такое упорядочение играет существенную роль. В магнетиках взаимодействие магнитных моментов узлов (в основном соседних) друг с другом приводит при $\theta \to 0$ к полному их упорядочению: в ферромагнетике все магнитные моменты узлов становятся параллельными (возникает спонтанное намагничение), в антиферромагнетике правильно чередуются противоположно направленные магнитные моменты (намагничение равно нулю) и т. п. При повышении температуры этот порядок начинает постепенно разрушаться, а в области температуры, равной энергии, необходимой для переворачивания спина в узле, окруженном другими узлами с первоначальной ориентацией, это магнитное упорядочение исчезает столь быстро, что в теплоемкости наблюдается характерный $\lambda$-выброс (при температурах выше точки Кюри система парамагнитна). Аналогичный процесс происходит

и в бинарных сплавах типа замещения (их называют иногда твердыми растворами), это CuAu, CuZn и т. д. (но не кристалл типа NaCl, где хлор отбирает у натрия электрон и связи становятся очень сильными), в которых при $\theta \sim 0$ взаимодействие атомов Cu и Au приводит к упорядоченному заполнению пространственной решетки этими атомами (чередование Cu–Au–Cu–Au вдоль всех осей кристалла), а $\lambda$-переход происходит при температуре порядка величины энергии, необходимой для замены атома золота, окруженного атомами меди, на атом меди (или наоборот). Явление исчезновения упорядочения наблюдается (по $\lambda$-выбросу теплоемкости, по изменению сопротивления и т. п., а также рентгеноскопически) для очень большого числа веществ, температура Кюри может составлять величину от долей градуса до тысячи (рекордсменами по $\theta_\lambda$ являются ферромагнетики кобальт и железо, Co — 1404 K, Fe — 1043 K; $\lambda$-переход в CuAu — 863 K, в латуни CuZn — 739 K).

Но весь этот сюжет не составляет темы данной главы: для объяснения явлений, связанных со спонтанным возникновением и исчезновением упорядочения состояний узлов в пространственно дискретной системе, существенным является учет их взаимодействия (хотя бы ближайших соседей, как наиболее сильных и определяющих основные эффекты). Это специальный раздел теории неидеальных систем (см. гл. 3, § 2), исходно дискретных и пространственно, и по микроскопиче-

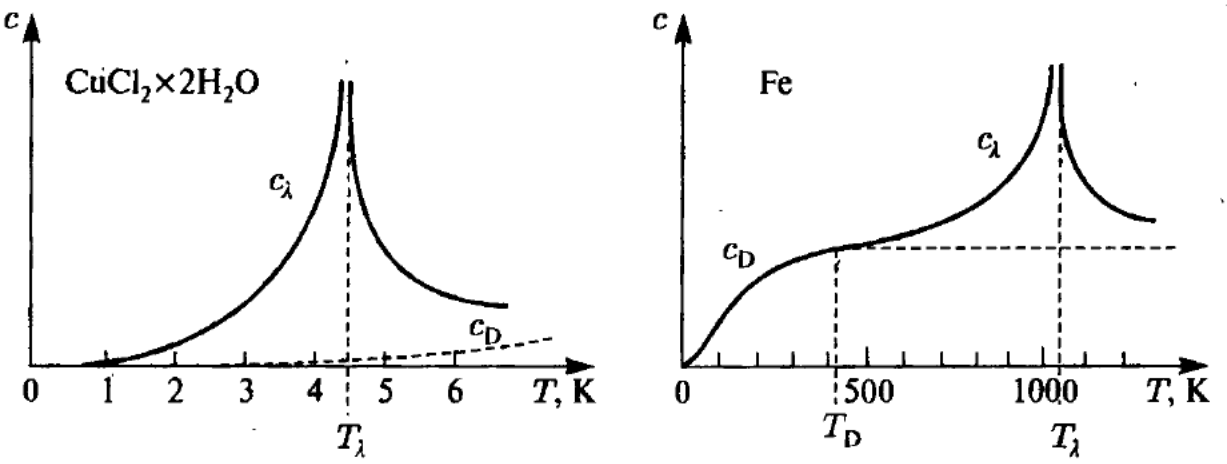



**Рис. 80.** Два примера наложения $\lambda$-кривой на дебаевскую теплоемкость в случае $T_\lambda \ll T_D$ (соль $CuCl_2 \times 2H_2O$) и в случае $T_\lambda > T_D$ (железо)

ским состояниям узлов (это позволяет при описании микроскопических состояний решетки использовать двоичную систему счета «да» — «нет» или «плюс» — «минус»), причем процессы упорядочения обычно рассматриваются отдельно, а затем накладываются на вклады от колебаний решетки и т. п. Существенность общего вклада $C_\lambda$ в общую теплоемкость твердого тела показана на двух примерах экспериментальных кривых на рис. 80.

## § 5. Обсуждение

Материал этой главы достаточно разнороден по физической тематике. Формальным моментом для такого объединения послужило то, что все рассматриваемые системы были идеальными. Это позволило провести рассмотрение конкретных проблем на аналитическом уровне и более или менее точно. Точно же решаемые системы — это всегда украшение любой теории. Отсюда и стремление создать впечатление парада успехов статистической механики, продемонстрировав их на физических примерах, которые с той или иной степенью достоверности удается смоделировать с помощью идеальной системы и сделать их достаточно доступными

для математической обработки и, что тоже важно, для физической интерпретации, сколь условной она бы ни оказалась.

К сожалению, основная часть статистической механики — теория неидеальных систем — не обладает такой кавалерийской легкостью, каждый частный результат, даже каждая поправка дается там в результате большого труда, но об этом пойдет речь в следующей главе.

Так как основные физические и формальные проблемы мы обсудили по ходу дела, то нам остается сделать традиционный обзор дополнительных вопросов, вынесенных в раздел задач. Среди них выделяются две большие группы. Первая — это идеальный ферми-газ — излюбленная модель для описания свободного электронного газа в металлах. Тут будут рассмотрены достаточно традиционные нерелятивистские задачи (формула Ричардсона, барометрическое распределение при $\theta \ll \varepsilon_F$ в однородном силовом поле и т. д.), а также электронный газ в магнитном поле (включая эффект осцилляций де Гааза — ван Альфена). Релятивистский же ферми-газ нацелен скорее во Вселенную, чем в область парастатистических (см. задачу 33) надежд в субчастичном микрокосмосе. И все же, любопытного читателя может заинтересовать исследование равновесных свойств релятивистской электрон-позитрон-фотонной плазмы (задача 22) и весьма сходной с ней в формальном отношении гипотетической модели столь же термодинамически равновесной кварк-антикварк-глюонной системы (задача 23) с характерными плотностными характеристиками в них и межкомпонентным энергетическим балансом. Вторая большая группа задач — это учет внутренних движений в неодноатомных газах. Большинство рассмотренных здесь проблем откровенно хрестоматийны. Среди них необходимо отметить задачу 46, в которой на примере двухуровневой системы введены в рассмотрение термодинамические состояния с отрицательной температурой, характеризующей перегретые состояния систем с ограниченным сверху энергетическим спектром. Из остальных сюжетов упомянем задачи на исследование идеального бозе-газа из частиц (они изящны, но, к сожалению, не имеют практических выводов) и две исторические задачи: вывод формулы Планка по Планку (1900) и по Эйнштейну (1916).

## § 1. Общие формулы для одноатомных квантовых газов

**Задача 1.** Получить основные общие формулы для расчета термодинамических характеристик идеальных квантовых газов (см. § 1, п. б)) в рамках канонического формализма Гиббса.

*Решение.* Воспользовавшись для кронекеровской $\Delta$-функции интегральным представлением

$$\Delta(n) = \frac{1}{2\pi i}\int_0^{2\pi i} e^{-\alpha n}\,d\alpha = \frac{1}{2\pi i n}\left(e^{2\pi i n} - 1\right) = \begin{cases} 1, & n = 0 \\ 0, & n = \pm 1, \pm 2, \ldots, \end{cases}$$

можем представить каноническую сумму $Z$ для идеального газа (см. § 1, п. б) в виде

$$Z = \sum_{\{N_p\}} \frac{1}{2\pi i}\int_0^{2\pi i} d\alpha \exp\left\{-\alpha N + \alpha\sum_p N_p - \sum_p \frac{E_p}{\theta}N_p\right\} = \frac{1}{2\pi i}\int_0^{2\pi i} d\alpha \exp\left\{-N\alpha + \sum_p \ln\zeta_p\right\},$$

где

$$\zeta_p = \sum_{N_p} \exp\left\{-\left(\frac{E_p}{\theta} - \alpha\right)N_p\right\}.$$

Так как в предельном статистическом случае сумма по $p$

$$\sum_p \ldots \sim V = Nv,$$

то для расчета статистической суммы $Z$ мы можем воспользоваться методом перевала (см. гл. 1 данного тома, задачу 3), положив

$$w(\alpha) = -\alpha + \frac{1}{N}\sum_p \ln\zeta_p(\alpha).$$

Определяя точку перевала $\alpha = \alpha_0$ из условия $w'(\alpha) = 0$, получим для $\alpha$ уравнение

$$N = \sum_p \frac{1}{\zeta_p}\sum_{N_p} N_p \exp\left\{-\left(\frac{E_p}{\theta} - \alpha\right)N_p\right\} = \sum_p \frac{\partial \ln\zeta_p}{\partial\alpha}.$$

Проводя новый контур интегрирования на комплексной плоскости $\alpha$ через точку перевала (рис. 81), получим в главной по $N$ асимптотике для свободной энергии

$$\mathcal{F} = -\theta \ln Z = -N\theta w(\alpha_0, N).$$

Термодинамический смысл величины $\alpha_0$ усматривается просто:

$$\mu = \left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial N}\right)_{\theta V} = -\theta\left(-\alpha_0 + \frac{1}{N}\sum_p \ln\zeta_p\right) - \theta N\left(-\frac{1}{N^2}\sum_p \ln\zeta_p\right) = \theta\alpha_0,$$

т. е.

$$\alpha_0 = \frac{\mu}{\theta},$$

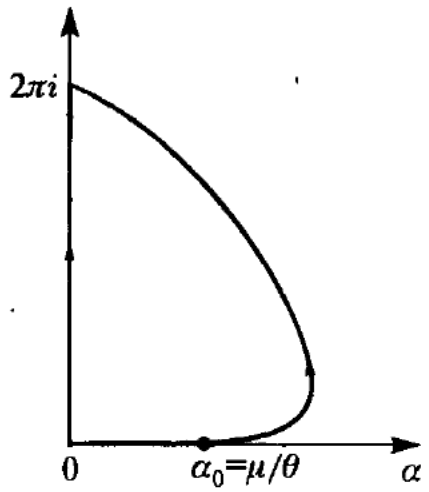



**Рис. 81.** Деформация пути интегрирования по $\alpha$ при использовании метода перевала для расчета статистической суммы $Z$

и полученное нами выше уравнение для $\alpha_0$ превращается в стандартное уравнение для расчета химического потенциала в переменных $\theta$, $V$, $N$:

$$N = \sum_p n_p, \quad n_p = \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial(\mu/\theta)},$$

$$\zeta_p = \sum_{N_p} \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p\right\}.$$

Для свободной энергии имеем

$$\mathscr{F} = -N\theta\left(-\frac{\mu}{\theta} + \frac{1}{N}\sum_p \ln \zeta_p\right) = \mu N - \theta \sum_p \ln \zeta_p,$$

откуда для потенциала $\Omega$ следует стандартная формула

$$\Omega = \mathscr{F} - \mu N = -\theta \sum_p \ln \zeta_p.$$

Для внутренней энергии, обозначая $\beta = 1/\theta$, получаем

$$\mathscr{E} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\beta\mu + \frac{1}{N}\sum_p \ln \sum_{N_p} e^{-\beta(E_p-\mu)N_p}\right) =$$

$$= N\left(\mu + \beta \frac{\partial \mu}{\partial \beta} + \frac{1}{N}\sum_p \left(E_p - \mu - \beta \frac{\partial \mu}{\partial \beta}\right) n_p\right) = \sum_p E_p n_p$$

и т. д. Доказательство того, что $n_p = \overline{N}_p$, предоставляется читателю. Для одноатомных бозе- или ферми-газов суммы по $N_p$ легко считается:

$$\ln \zeta_p = \mp\left(1 \mp e^{-(E_p-\mu)/\theta}\right),$$

и мы получаем все стандартные формулы § 2. ▷

**Задача 2.** Выразить энтропию идеального бозе- или ферми-газа через средние числа заполнения.

*Решение.* Обозначая $E_p - \mu = \varepsilon_p$, имеем

$$n_p = \frac{1}{e^{\varepsilon_p/\theta} \mp 1}, \quad 1 \mp e^{-\varepsilon_p/\theta} = \frac{1}{1 \pm n_p}, \quad e^{\varepsilon_p/\theta} = \frac{1 \pm n_p}{n_p}, \quad \frac{\varepsilon_p}{\theta} = \ln \frac{1 \pm n_p}{n_p},$$

откуда для термодинамического потенциала $\Omega$ получаем

$$\Omega = \pm\theta \sum_p \ln\left(1 \mp e^{-\varepsilon_p/\theta}\right) = \mp\theta \sum_p \ln(1 \pm n_p),$$

поэтому для энтропии системы

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial \theta} = \pm \sum_p \ln(1 \pm n_p) + \theta \sum_p \frac{1}{1 \pm n_p} \frac{\partial n_p}{\partial \theta},$$

учитывая, что

$$\frac{\partial n_p}{\partial \theta} = n_p^2 e^{\varepsilon_p/\theta} \frac{\varepsilon_p}{\theta^2} = \frac{1}{\theta} n_p(1 \pm n_p) \ln \frac{1 \pm n_p}{n_p},$$

получаем после приведения подобных членов

$$S = \pm \sum_p \left\{(1 \pm n_p) \ln(1 \pm n_p) \mp n_p \ln n_p\right\}.$$

В больцмановском приближении (невырожденный случай), когда $n_p \ll 1$, выражение для энтропии значительно упрощается:

$$S_{\text{Б}} = -\sum_p n_p(\ln n_p - 1), \quad \text{где} \quad n_p = e^{-\varepsilon_p/\theta}. \qquad \triangleright$$

**Задача 3.** Считая, что энтропия системы определяется функционалом

$$S(n_p) = \pm \sum_p \{(1 \pm n_p)\ln(1 \pm n_p) \mp n_p \ln n_p\},$$

определить величины средних чисел заполнения $n_p$ из условия максимума энтропии при заданных значениях полной энергии системы и полного числа частиц в ней:

$$\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p, \quad N = \sum_p n_p.$$

*Решение.* Используя методику Лагранжа (см. гл. 1 данного тома, задачу 6), определим безусловный экстремум функционала

$$\widetilde{S} = S(n_p) - \beta\left(\sum_p E_p n_p - \mathscr{E}\right) + \alpha\left(\sum_p n_p - N\right) = \max$$

по отношению к переменным $n_p$, $\beta$ и $\alpha$. Уравнение $\delta\widetilde{S}/\delta n_p = 0$ сразу дает

$$\ln(1 \pm n_p) - \ln n_p - \beta E_p + \alpha = 0,$$

откуда следует

$$n_p = \frac{1}{e^{\beta E_p - \alpha} \mp 1},$$

т. е. распределение Бозе (верхний знак) или Ферми (нижний знак), в которых величины $\beta$ и $\alpha$ определяются из уравнений $\partial\widetilde{S}/\partial\beta = 0$ и $\partial\widetilde{S}/\partial\alpha = 0$:

$$\sum_p \frac{1}{e^{\beta E_p - \alpha} \mp 1} = N, \quad \sum_p E_p \frac{1}{e^{\beta E_p - \alpha} \mp 1} = \mathscr{E},$$

Остается только выяснить термодинамический смысл величин $\beta$ и $\alpha$. Воспользоваться для этого дифференциальными соотношениями

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_{VN} = \frac{1}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\mathscr{E}V} = -\frac{\mu}{\theta}$$

нельзя, так как написанное в условии выражение для $S$ зависит от $\mathscr{E}$ и $N$ не непосредственно, а через функции $n_p(\beta, \alpha)$. Обозначая $n_p'$ производную функции $n_p$ по всему ее аргументу $(\beta E_p - \alpha)$, будем иметь

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} = \sum_p E_p n_p' E_p, \qquad \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \alpha} = -\sum_p E_p n_p' = -\frac{\partial N}{\partial \beta},$$

$$\frac{\partial N}{\partial \alpha} = -\sum_p n_p', \qquad \frac{\partial N}{\partial \beta} = \sum_p n_p' E_p = -\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \alpha},$$

а также

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \sum_p \ln\frac{1 \pm n_p}{n_p}\frac{\partial n_p}{\partial \beta} = \sum_p (\beta E_p - \alpha) n_p' E_p = \beta\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} - \alpha\frac{\partial N}{\partial \beta},$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = \sum_p \ln\frac{1 \pm n_p}{n_p}\frac{\partial n_p}{\partial \alpha} = -\sum_p (\beta E_p - \alpha) n_p' = \beta\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \alpha} - \alpha\frac{\partial N}{\partial \alpha}.$$

Условие $N = \text{const}$ означает

$$\frac{\partial N}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \alpha} = 0,$$

а условие $\mathscr{E} = \text{const}$ —

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} = 0, \quad \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \alpha} = -\frac{\partial N}{\partial \beta} = 0,$$

поэтому

$$(dS)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\, d\beta + \frac{\partial S}{\partial \alpha}\, d\alpha\right)_N = \beta \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta}(d\beta)_N = \beta (d\mathscr{E})_N,$$

$$(dS)_{\mathscr{E}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\, d\beta + \frac{\partial S}{\partial \alpha}\, d\alpha\right)_{\mathscr{E}} = -\alpha \frac{\partial N}{\partial \alpha}(d\alpha)_{\mathscr{E}} = -\alpha (dN)_{\mathscr{E}},$$

и мы получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_N = \beta, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\mathscr{E}} = -\alpha,$$

т. е.

$$\beta = \frac{1}{\theta}, \quad \alpha = \frac{\mu}{\theta},$$

как это и должно быть в квантовых распределениях для средних чисел заполнения $n_p$. ▷

**Задача 4.** Показать, что вне зависимости от типа статистики для идеального газа выполняются соотношения $pV = 2\mathscr{E}/3$, и $pV = \mathscr{E}/3$ в нерелятивистском ($E_p = p^2/2m$) и ультрарелятивистском ($E_p = pc$) случаях, соответственно.

*Решение.* Пусть зависимость энергии свободной частицы от импульса определяется формулой $E_p = ap^\alpha$ ($\alpha > 0$, $a > 0$). Переход от суммирования по $(\mathbf{p}, \sigma)$ к интегрированию можно представить в виде схемы

$$\sum_{\mathbf{p}\sigma} f(E_p) = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty f(E_p) 4\pi p^2\, dp = c \int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon^{3/\alpha - 1}\, d\varepsilon,$$

где

$$\varepsilon = ap^\alpha, \quad p^2 dp = \frac{1}{\alpha a^{3/\alpha}} \cdot \varepsilon^{3/\alpha - 1}, \quad c = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar^3)} \frac{4\pi}{\alpha} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/\alpha}.$$

Тогда внутренняя энергия $\mathscr{E}$ идеального газа запишется в виде

$$\mathscr{E} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} E_p n_p = c \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/\alpha} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/\theta} \mp 1}.$$

Для термодинамического потенциала $\Omega = -pV$ имеем, беря исходный интеграл по частям,

$$\Omega = \pm\theta c \int_0^\infty \ln\left(1 \mp e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}\right) \varepsilon^{3/\alpha - 1} d\varepsilon = \pm\theta c \frac{\alpha}{3} \varepsilon^{3/\alpha} \ln\left(1 \mp e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}\right)\Big|_{\varepsilon=0}^{\infty} - \frac{\alpha}{3} c \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/\alpha}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} \mp 1}.$$

Первое слагаемое правой части обращается в нуль, а второе с точностью до множителя совпадает с величиной $\mathscr{E}$, поэтому получаем

$$pV = -\Omega = \frac{\alpha}{3} \mathscr{E},$$

откуда в случаях $\alpha = 2$ и $\alpha = 1$ следуют требуемые результаты. Для нерелятивистского случая ($\alpha = 2$) эта формула была получена в основном тексте. Случай $\alpha = 1$ включает в себя равновесный газ фотонов, для которого мы уже ранее из других соображений (см. том 1, § 5) получали $p = u/3$, где $u = \mathscr{E}/V$. ▷

## § 2. Нерелятивистский вырожденный ферми-газ

**Задача 5.** Исследовать температурное поведение химического потенциала идеального ферми-газа заданной плотности. Рассмотреть области низких и высоких температур, а также область, в которой химический потенциал, меняя свой знак, обращается в нуль.

*Решение.* Используем эту задачу для демонстрации еще одного метода расчета фермиевских интегралов, основанного на использовании табличных значений для дзета-функции Римана. Одно из интегральных представлений этой функции (для сравнения см. § 2 п. в)) имеет вид

$$I(p) = \int_0^\infty \frac{x^{p-1}dx}{e^x + 1} = (1 - 2^{1-p})\Gamma(p)\zeta(p).$$

Приведем сразу необходимые нам значения:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \qquad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \qquad \Gamma(2) = 1,$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2{,}612\ldots, \qquad \zeta\left(\frac{1}{2}\right) = -1{,}460\ldots, \qquad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}.$$

Запишем уравнение для химического потенциала $N = \sum_p n_p$, где $n_p$ — распределение Ферми, в интегральном виде, обозначив $x = p^2/(2m\theta)$, $\alpha = \mu/\theta$ (спин частиц равен $1/2$):

$$N = C\theta^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{x-\alpha} + 1}, \quad C = \frac{2V \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2m)^{3/2}}{2}.$$

Получим сначала стандартную (см. § 2, п. в)) формулу для химического потенциала идеального ферми-газа при низких температурах, т. е. исследуем асимптотику интеграла для $N$ в случае $\alpha \gg 1$. Беря интеграл по частям и вводя новую переменную интегрирования $y = x - \alpha$, имеем

$$N = C\theta^{3/2}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\frac{1}{e^{x-\alpha} - 1}\Big|_{x=0}^{\infty} + \frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{-1}{e^{x-\alpha} + 1}\right)x^{3/2}\,dx\right) =$$

$$= \frac{2}{3}\mu^{3/2}C\int_{-\alpha}^{\infty} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{-1}{e^y + 1}\right)\left(1 + \frac{1}{\alpha}y\right)^{3/2} dy.$$

Интересуясь первыми степенными поправками по $1/\alpha$, мы можем, пренебрегая более слабыми при $\alpha \gg 1$ членами, пропорциональными $e^{-\alpha}$, изменить нижний предел интегрирования $c - \alpha$ на $-\infty$. Тогда, разлагая стоящий под знаком интеграла бином $(1 + y/\alpha)^{3/2}$ в ряд по $1/\alpha$ и учитывая симметрию функции $\partial(e^y + 1)^{-1}/\partial y$ и симметрию пределов интегрирования, получим

$$N = \frac{2}{3}\mu^{3/2}C\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{-1}{e^y + 1}\right)\left(1 + \frac{3}{2}\frac{y}{\alpha} + \frac{3}{8}\frac{y^2}{\alpha^2} + \ldots\right) dy =$$

$$= \frac{2}{3}\mu^{3/2}C\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{-1}{e^y + 1}\right) dy + \frac{2}{3}\mu^{3/2}\frac{3}{8}\frac{1}{\alpha^2}C\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{-1}{e^y + 1}\right)y^2\,dy + \ldots.$$

Заметим, что так как интеграл в первом слагаемом равен единице, то в случае $\theta = 0$ $(\alpha \to \infty)$

$$N = \frac{2}{3}\varepsilon_F^{3/2}C, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Используя граничную энергию Ферми $\varepsilon_F$ не только как меру плотности идеального ферми-газа, но и как масштабную единицу энергии, исключая величину $C$, учитывая симметрию подынтегральной функции в оставшемся интеграле, позволяющую заменить его на удвоенный интеграл по области $0 \leqslant y < \infty$, а затем, взяв его по частям и сведя к стандартному виду, получим, подставив выписанное ранее значение для $I(2)$:

$$1 = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} + \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 \cdot \frac{3}{2}\int_0^\infty \frac{y\,dy}{e^y+1} + \ldots = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}\left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right).$$

Решая это уже алгебраическое уравнение относительно $\mu$, получим известный результат

$$\mu = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right).$$

Рассмотрим теперь область вблизи температуры $\theta_0$, в которой химический потенциал газа обращается в нуль. Полагая в исходном выражении для $N$ параметр $\alpha = \mu/\theta_0 = 0$, получаем, исключая множитель $C = N \cdot \frac{3}{2}\varepsilon_F^{3/2}$,

$$N = N \cdot \frac{3}{2}\left(\frac{\theta_0}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x+1} \to \theta_0 = \varepsilon_F\left(\frac{2}{3I(3/2)}\right)^{2/3} \cong 0{,}98\varepsilon_F.$$

В области $\delta\theta = \theta - \theta_0 \ll \theta_0$ малым параметром является также и величина $\alpha = \mu/\theta \ll 1$. Удерживая в разложении подынтегральной функции только первый член по $\alpha$:

$$\frac{1}{e^{x-\alpha}+1} = \frac{1}{e^x+1} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{e^x+1}\right)\alpha + \ldots,$$

учитывая, что

$$-\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{e^x+1}\right)x^{1/2}\,dx = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{x^{-1/2}\,dx}{e^x+1} = \frac{1}{2}I\left(\frac{1}{2}\right),$$

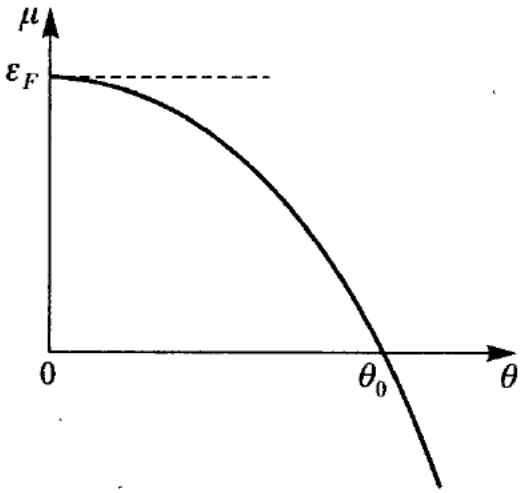



**Рис. 82.** Химический потенциал идеального ферми-газа как функция температуры. Изменение знака происходит при температуре $\theta_0 \cong 0{,}98\varepsilon_F$.

и замечая, что

$$\theta^{3/2} = \theta_0^{3/2}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{\delta\theta}{\theta_0} + \ldots\right),$$

получим, сокращая на $N$ и учитывая определение $\theta_0$,

$$1 = \left(1 + \frac{3}{2}\frac{\delta\theta}{\theta_0} + \ldots\right)\left(1 + \frac{\alpha}{2}\cdot\frac{I(1/2)}{I(3/2)} + \ldots\right),$$

откуда

$$\alpha = \frac{\mu}{\theta} \cong -3\,\frac{I(3/2)}{I(1/2)}\,\frac{\delta\theta}{\theta_0} \cong -1{,}51\,\frac{\delta\theta}{\theta_0}$$

или

$$\mu \cong -1{,}51\,\delta\theta.$$

Наконец, исследуем уравнение для $\alpha$ в случае высоких температур $\theta \gg \varepsilon_F$. Полагая $e^{-\alpha} \gg 1$, имеем в нулевом приближении

$$N = \frac{3}{2}\,\frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}}\theta^{3/2}\int_0^\infty e^\alpha e^{-x}x^{1/2}\,dx.$$

Интеграл по $x$ сводится к интегралу Пуассона, и мы получаем для химического потенциала в квазиклассическом приближении

$$\mu = -\frac{3}{2}\,\theta\ln\left[\frac{\theta}{\varepsilon_F}\left(\frac{9\pi}{16}\right)^{1/3}\right],$$

где множитель $(9\pi/16)^{1/3} \cong 1{,}21$. Общий вид зависимости химического потенциала идеального ферми-газа представлен на рис. 82. ▷

**Задача 6.** Полагая, что распределение по импульсам в идеальном ферми-газе имеет вид

$$w(\mathbf{p}) = \frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{1}{\exp\left\{\frac{p^2/(2m)-\mu}{\theta}\right\}+1}, \qquad \int w(\mathbf{p})\,d\mathbf{p} = 1,$$

определить при $\theta \ll \varepsilon_F$ среднюю величину модуля импульса, среднее число частиц, падающих за секунду на 1 см$^2$ стенки, и давление, которое они на нее оказывают. Сравнить с результатами для классического идеального газа (см. гл. 1 данного тома, задачи 31 и 33).

*Решение.* Интегрируя по углам и обозначая, как в § 2, $p^2/2m = \varepsilon$, имеем

$$\bar{p} = \frac{N}{V}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\cdot 4\pi\int_0^\infty \frac{p^2 p\,dp}{\exp\left\{\frac{p^2/(2m)-\mu}{\theta}\right\}+1} = \frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\,4\pi\cdot 2m^2\int_0^\infty \frac{\varepsilon\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta}+1}.$$

Используя полученную в § 2 низкотемпературную аппроксимацию

$$\mu = \varepsilon_F\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right),$$

$$I_1 = \frac{\mu^2}{2}\left(1+\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2+O\left[\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 e^{-\mu/\theta}\right]\right) = \frac{\varepsilon_F^2}{2}\left(1+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right),$$

получаем, подставив $\varepsilon_F = p_F^2/(2m) = \hbar^2(3\pi^2 N/V)^{2/3}/2m$,

$$\bar{p} = m\bar{v} = \frac{3}{4}\,p_F\left(1+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right).$$

В выражении для числа частиц, падающих за секунду на 1 см$^2$ стенки,

$$\nu = \int\limits_{(p_x>0)} n\,\frac{p_x}{m}\,w(\mathbf{p})\,d\mathbf{p} = n\,\frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{1}{m}\iiint\limits_{(p_x>0)}\frac{p_x\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{\exp\left\{\frac{p_x^2}{2m\theta}+\frac{p_y^2+p_z^2}{2m\theta}-\frac{\mu}{\theta}\right\}+1}$$

перейдем от декартовых переменных $(p_y, p_z)$ к цилиндрическим $(\rho, \varphi)$, учитывая, что

$$dp_y\,dp_z \to \rho\,d\rho\,d\varphi \to 2\pi\rho\,d\rho; \quad p_y^2+p_z^2 = \rho^2,$$

и

$$2\pi\int_0^\infty \frac{\rho\,d\rho}{\exp\left\{\frac{\rho^2}{2m\theta}-\alpha\right\}+1} = 2\pi m\theta\int_0^\infty \frac{d\xi}{e^{\xi-\alpha}+1} = 2\pi m\theta\ln(1+e^\alpha).$$

Тогда

$$\nu = \frac{n}{m}\,\frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\,2\pi m\theta\int_0^\infty p_x\,dp_x\ln\left(1+\exp\left\{\frac{1}{\theta}\left(\mu-\frac{p_x^2}{2m}\right)\right\}\right).$$

Полагая $p_x^2/(2m) = \eta$, имеем, беря интеграл по частям:

$$2\pi m^2\theta\int_0^\infty d\eta\ln\left(1+e^{(\mu-\eta)/\theta}\right) = 2\pi m^2\int_0^\infty \frac{\eta\,d\eta}{e^{(\eta-\mu)/\theta}+1} = 2\pi m^2 I_1,$$

откуда сразу следует результат

$$\nu = \frac{n}{m}\,\frac{\bar{p}}{4} = \frac{n\bar{v}}{4},$$

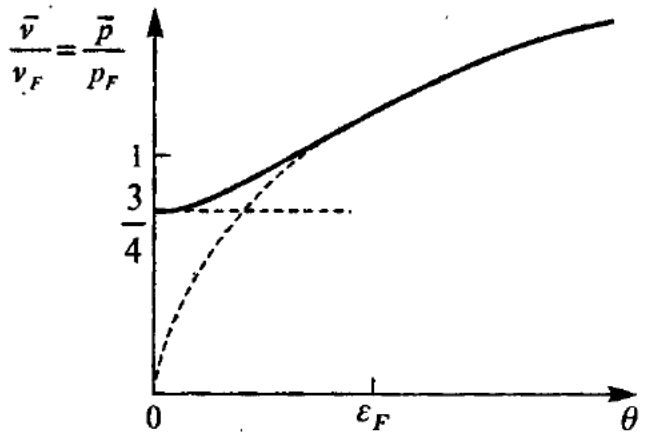



**Рис. 83.** График температурной зависимости среднего числа соударений частиц ферми-газа со стенкой

по форме полностью совпадающий с полученным в гл. 1 данного тома (см. задачу 33), для невырожденного газа, там было $\bar{v}=(8\theta/(\pi m))^{1/2}$. График величины $\bar{p}$ (или пропорциональной ей $\nu$) приведен на рис. 83. Для давления на стенку, перпендикулярную оси $x$, имеем известный общий результат (см. § 2):

$$p=n\int\limits_{(p_x>0)}\frac{p_x}{m}\,2p_x w(\mathbf{p})\,d\mathbf{p}=$$

$$=n\cdot 2\int\frac{p_x^2}{2m}\,w(\mathbf{p})\,d\mathbf{p}=n\cdot\frac{2}{3}\overline{\left(\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}\right)}$$

или

$$pv=\frac{2}{3}\varepsilon,$$

где в низкотемпературном случае (см. § 2, п. в))

$$\varepsilon=\frac{3}{5}\varepsilon_F\left(1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right)$$

(в невырожденном случае $\varepsilon=3\theta/2$). ▷

**Задача 7.** Определить среднее число частиц вырожденного идеального ферми-газа, падающих за секунду на 1 см$^2$ стенки с импульсами, нормальные составляющие которых больше $p_0$ в случае $p_0^2/(2m)-\varepsilon_F\gg\theta$.

*Решение.* Задача имеет непосредственное отношение к оценке тока насыщения электронной эмиссии из катода (формула Ричардсона, см. гл. 1 данного тома, задачу 35), где $p_0^2/(2m)$ — это полная высота барьера стенки (полагается, что она выше энергии Ферми).

Проведя интегрирование по $p_y$ и $p_z$ (см. предыдущую задачу), имеем в данном случае $p_x>p_0$

$$\nu_{p_x>p_0}=\frac{n}{m}\,\frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\cdot 2\pi m\theta\int\limits_{p_0}^{\infty}p_x\,dp_x\ln\left(1+\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(\frac{p_x^2}{2m}-\mu\right)\right\}\right).$$

Так как в соответствии с условием

$$\frac{p_x^2}{2m}-\mu>\frac{p_0^2}{2m}-\varepsilon_F\gg\theta$$

второе слагаемое под знаком логарифма значительно меньше единицы во всей области интегрирования по $p_x$, мы получим, ограничиваясь приближением $\mu\cong\varepsilon_F$,

$$\nu_{p_x>p_0}\cong\frac{n}{m}\,\frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}2\pi m\theta\int\limits_{p_0}^{\infty}p_x\,dp_x e^{-p_x^2/(2m\theta)}e^{\mu/\theta}=\frac{4\pi m\theta^2}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(\frac{p_0^2}{2m}-\varepsilon_F\right)\right\},$$

где $p_0/(2m)-\varepsilon_F$ — величина потенциального барьера над уровнем граничной энергии Ферми. Интересно отметить, что если в классической формуле Ричардсона, полученной в гл. 1 данного тома (см. задачу 35), исключить плотность числа частиц $n$, выразив ее через химический потенциал невырожденного газа:

$$n=\frac{N}{V}=2\,\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\,e^{\mu/\theta},$$

то мы получим в точности ту же формулу для $\nu_{p_x>p_0}$, в которой только $\mu_{\text{классич}}$ заменено на $\mu_0\cong\varepsilon_F$. ▷

**Задача 8.** Найти распределение по модулю относительной скорости двух частиц идеального полностью вырожденного ферми-газа.

*Решение.* В случае $\theta = 0$ приведенное в задаче 6 распределение по импульсу $w(\mathbf{p})$ вырождается в ферми-ступеньку:

$$w(\mathbf{p}) = \frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\,\Theta\left(p_F^2 - p^2\right), \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0. \end{cases}$$

Введем, как в аналогичной классической задаче (см. гл. 1 данного тома, задачу 37), вместо импульсов частиц $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ величины (рис. 84)

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p}_1 = \mathbf{P} + \frac{\mathbf{p}}{2},$$

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2}, \quad \mathbf{p}_2 = \mathbf{P} - \frac{\mathbf{p}}{2},$$

$$\left|\frac{D(\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2)}{D(\mathbf{P}\mathbf{p})}\right| = 1, \quad d\mathbf{p}_1\,d\mathbf{p}_2 = d\mathbf{P}\,d\mathbf{p},$$

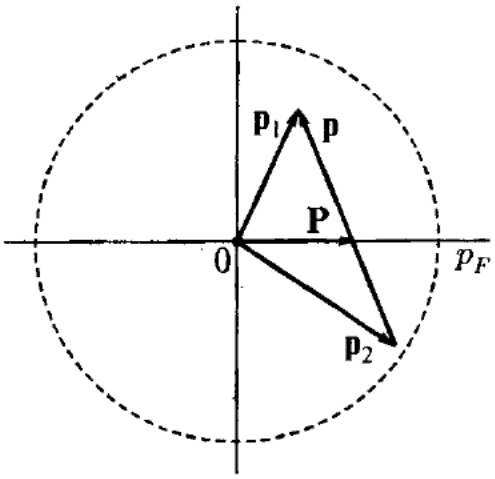



**Рис. 84.** Взаимное расположение векторов импульсов частиц $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ (внутри сферы Ферми), относительного импульса $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$ и импульса центра инерции $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)/2$

и, проинтегрировав произведение $w(\mathbf{p}_1)w(\mathbf{p}_2)$ по всем значениям импульса центра инерции $\mathbf{P}$ двух частиц, получим распределение по их относительному импульсу

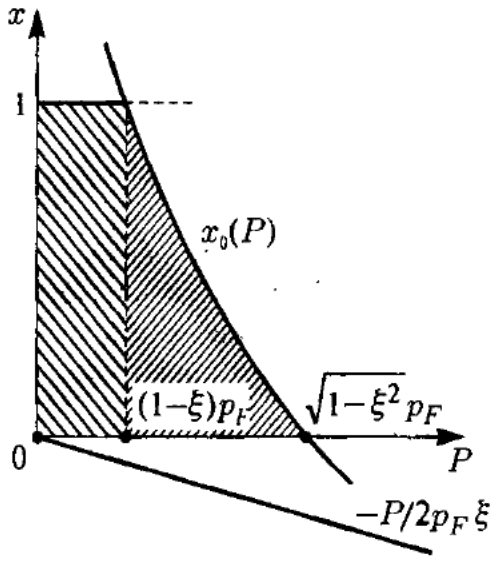



**Рис. 85.** Область интегрирования по переменным $x$ и $P$ в формуле для $w_{\text{отн}}(\mathbf{p})$

$$w_{\text{отн}}(\mathbf{p}) = \int w\left(\mathbf{P} + \frac{1}{2}\mathbf{p}\right) w\left(\mathbf{P} - \frac{1}{2}\mathbf{p}\right) d\mathbf{P}.$$

В случае $\theta = 0$ это интегрирование несложно. Обозначим $\cos\vartheta = x$ $(-1 \leqslant x \leqslant 1)$, введем безразмерную величину $\xi = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|/(2p_F) = p/(2p_F)$, тогда получим

$$w_{\text{отн}}(\mathbf{p}) = \left(\frac{V}{N}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\right)^2 \cdot \int_0^\infty P^2\,dP \times$$

$$\times \int_{-1}^{1} \Theta\left(p_F^2\left(1-\xi^2\right) - P^2 - 2p_F P\xi x\right) \times$$

$$\times\, \Theta\left(p_F^2\left(1-\xi^2\right) - P^2 + 2p_F P\xi x\right) 2\pi\,dx.$$

Подынтегральная функция симметрична по переменной $x$, поэтому мы можем взять удвоенный интеграл по $x$ в пределах $0 \leqslant x \leqslant 1$. Тогда первая $\theta$-функция определит область изменения $x$ (рис. 85):

$$0 \leqslant x \leqslant \frac{p_F^2\left(1-\xi^2\right) - P^2}{P \cdot 2p_F\xi} = x_0(P),$$

а вторая удовлетворится автоматически $(x > 0)$.

Как это видно из рис. 85, интеграл по переменным $P$ и $x$ распадается на интеграл по прямоугольной области $0 \leqslant P \leqslant (1-\xi)p_F$ единичной высоты и по области $(1-\xi)p_F \leqslant P \leqslant \sqrt{1-\xi^2}\,p_F$, ограниченной сверху линией $x = x_0(P)$:

$$\int_0^\infty dP \int_0^1 dx \ldots = \int_0^{p_F(1-\xi)} dP \int_0^1 dx \ldots + \int_{p_F(1-\xi)}^{p_F\sqrt{1-\xi^2}} dP \int_0^{x_0(P)} dx \ldots .$$

Выполняя несложное интегрирование, получаем в безразмерных переменных

$$w(\mathbf{p}) \cdot 4\pi p^2\,dp = w(\xi)\,d\xi = 12\,\xi^2(1-\xi)^2(2+\xi)\,d\xi.$$

График этого распределения приведен на рис. 86. Расчет наивероятнейшего значения $\xi_{нв}$ и среднего $\bar{\xi}$ читатель может выполнить самостоятельно:

$$\xi_{нв} \cong 0{,}51, \quad (|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|)_{нв} \cong 1{,}02\, p_F,$$
$$\bar{\xi} \cong 0{,}56, \quad \overline{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|} \cong 1{,}12\, p_F. \quad \triangleright$$

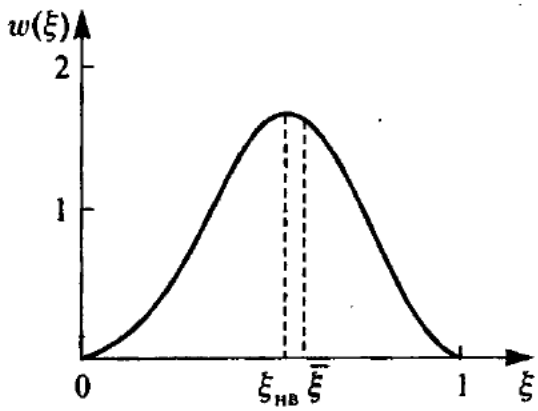



**Рис. 86.** График плотности вероятности распределения по относительной скорости двух частиц идеального ферми-газа при $\theta = 0$, $\xi_{нв} = 0{,}51$, $\bar{\xi} = 0{,}56$

**Задача 9.** Рассчитать время жизни простейшего возбужденного состояния вырожденного ферми-газа в виде частицы над заполненной сферой Ферми с импульсом $\mathbf{p}$ ($|\mathbf{p}| = p > p_F$), связанное с ее взаимодействием с другими частицами системы, полагая фурье-образ потенциала этого взаимодействия $\nu(q)$ эффективной константой (см. § 2, п. в)–3 основного текста) и $p - p_F \ll p_F$.

*Решение.* Время жизни $\tau_p$ возбужденного состояния связано с его затуханием $\Gamma_p$ простым соотношением $\tau_p = \hbar/\Gamma_p$, где $\Gamma_p = \hbar w_p/2$, а $w_p$ представляет собой вероятность перейти ферми-частице с импульсом $\mathbf{p}$ за секунду в любое другое допустимое принципом Паули и законами сохранения состояние. При рассмотрении вопроса о применимости модели идеального ферми-газа для описания электронного газа в металлах в § 2, используя борновское приближение и исходя из самых общих соображений, была произведена завышенная оценка этой величины, которая оказалась для нас вполне достаточной и которая была связана с тем, что в исходной формуле

$$w_p = \sum_{kq} \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\nu(q)}{V}\right)^2 \delta\left(E_{\mathbf{p}} + E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right) n_{\mathbf{k}}\left(1 - n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}\right)\left(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right)$$

области интегрирования по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q}$ аппроксимировались шаровыми слоями радиуса $p_F$ и толщины $p - p_F$. На самом же деле множитель $n_{\mathbf{k}}\left(1 - n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}\right)\left(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right)$, обеспечивающий условия $|\mathbf{k}| < p_F$, $|\mathbf{p} - \mathbf{q}| > p_F$ и $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| > p_F$, вырезает в этих слоях тонкие сферические луночки, и данная задача представляет характерный для электронной теории пример расчета этих геометрически сложных объемов.

Вынося за знак сумм величину $\widetilde{\nu}(q) \equiv \nu$ и переходя к интегрированию, имеем

$$w_p = \frac{m\nu^2 p_F^4}{\pi^3\hbar^7} \cdot \frac{1}{\pi^2 16 p_F^4 m} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{q}\, \delta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{k^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p}-\mathbf{q})^2}{2m} - \frac{(\mathbf{k}+\mathbf{q})^2}{2m}\right) n_{\mathbf{k}}\left(1 - n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}\right)\left(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right)$$

или, вводя безразмерные переменные для импульсных величин $\xi = k/p_F$, $\eta = q/p_F$ и $\zeta = p/p_F$, обозначая косинусы соответствующих углов как $x = \mathbf{kq}/kq$ и $y = \mathbf{pq}/pq$ и учитывая свойство $\delta$-функции $\delta(az) = \delta(z)/a$, позволяющее записать ее относительно безразмерного аргумента,

$$w_p = \frac{m\nu^2 p_F^4}{\pi^3\hbar^7} \cdot \frac{1}{4} \int \xi^2\, d\xi \int \eta\, d\eta \int dx \int dy\, \delta(\eta + \xi x - \zeta y)$$

с условиями, ограничивающими области интегрирования по $\xi$, $\eta$, $x$ и $y$,

$$|\mathbf{p} - \mathbf{q}| \geqslant p_F \longmapsto \zeta^2 + \eta^2 - 2\zeta\eta y \geqslant 1,$$
$$|\mathbf{k} + \mathbf{q}| \geqslant p_F \longmapsto \xi^2 + \eta^2 + 2\xi\eta x \geqslant 1,$$
$$\mathbf{k} \leqslant p_F \longmapsto \xi \leqslant 1.$$

Снимая интегрирование по $\eta$ с помощью $\delta$-функции в точке $\eta = \zeta y - \xi x$, что вследствие $\eta \geqslant 0$ определяет нижнюю границу для переменной $y_0 \leqslant x\xi/\zeta$ (так как $\zeta \geqslant 1$ и $\xi \leqslant 1$, то $y_0 \leqslant x$), получаем

$$w_p = \frac{m\nu^2 p_F^4}{\pi^3\hbar^7} \cdot \frac{1}{4} \int \xi^2\, d\xi \int dx \int dy\, (\zeta y - \xi x)$$

с условиями, ограничивающими область интегрирования по переменным $x$ и $y$,

$$\frac{1-\xi^2+\xi^2x^2}{\zeta^2} \leqslant y^2 \leqslant \frac{\zeta^2-1+\xi^2x^2}{\zeta^2};$$

$$y \geqslant \frac{\xi x}{\zeta};$$

$$-1 \leqslant x \leqslant +1,$$

изображенную на рис. 87 (в первом неравенстве мы учли, что $y \geqslant \xi x/\zeta$). Более того, из первого из этих трех неравенств следует, что $1-\xi^2 \leqslant \zeta^2-1$, откуда для области интегрирования по импульсной переменной $\xi = k/p_F$ имеем

$$\sqrt{2-\zeta^2} \leqslant \xi \leqslant 1.$$

Проинтегрировав по переменной $y$, получаем

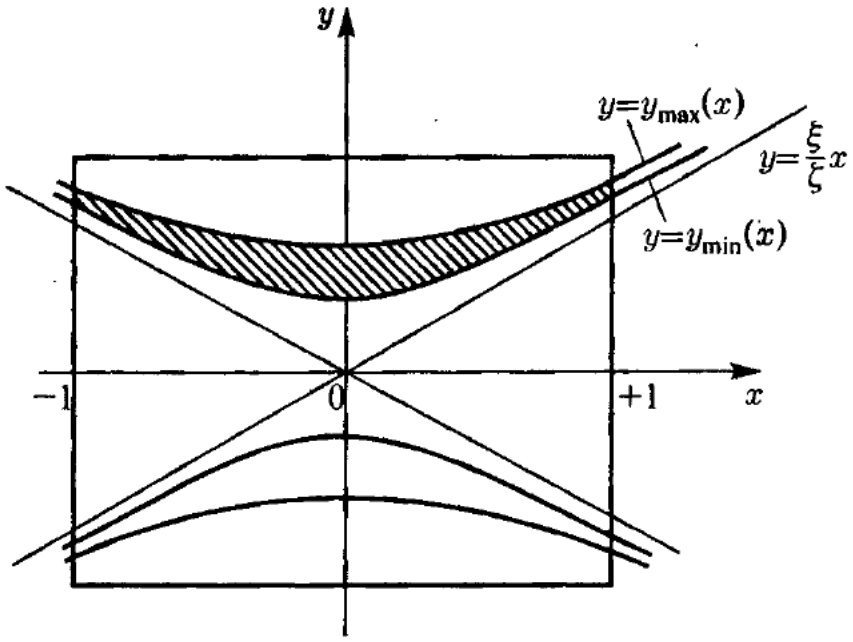



**Рис. 87.** Область интегрирования по угловым переменным $x = \mathbf{kq}/kq$ и $y = \mathbf{pq}/pq$ в выражении для вероятности $w_p$ (заштрихована)

$$w_p = \frac{m\nu^2p_F^4}{\pi^3\hbar^7} \cdot \frac{1}{8} \int\limits_{\sqrt{2-\zeta^2}}^{1} \xi\, d\xi \int\limits_{-1}^{1} dx \left[\frac{\zeta y^2}{2} - \xi xy\right]_{y=y_{\min}(x)}^{y=y_{\max}(x)}.$$

Второе слагаемое подынтегрального выражения в силу нечетности по $x$ вклада в интеграл не дает, а первое в силу независимости разности

$$y_{\max}^2(x) - y_{\min}^2(x) = \frac{(\zeta^2+\xi^2-2)}{\zeta^2}$$

от величины $x$ выносится за знак интеграла, и мы получаем

$$w_p = \frac{m\nu^2p_F^4}{\pi^3\hbar^7} \cdot \frac{1}{8} \int\limits_{\sqrt{2-\zeta^2}}^{1} \frac{\zeta^2-2+\xi^2}{\zeta} \cdot \xi^2\, d\xi.$$

Этот интеграл по $\xi$, конечно же, берется элементарно, но нас интересует результат, соответствующий пределу $p - p_F \leqslant p_F$. Полагая $\zeta = 1+\lambda$, где $\lambda = (p-p_F)/p_F \ll 1$ и $\xi = 1-\alpha$, имеем

$$\sqrt{2-\zeta^2} \cong 1-\lambda; \quad \zeta^2-2+\xi^2 \cong 2(\lambda-\alpha); \quad \xi^2 \cong 1; \quad \frac{1}{\zeta} \cong 1,$$

откуда следует, что с точностью до членов порядка $\lambda^2$ интеграл по $\xi$, преобразованный в интеграл по $\alpha$, становится равным

$$\int\limits_0^{\lambda} d\alpha\, 2(\lambda-\alpha) = \lambda^2.$$

Таким образом, окончательно получаем величину вероятности

$$w_p = \frac{1}{8}\,\frac{m\nu^2p_F^4}{\pi^3\hbar^3}\lambda^2(1+\ldots),$$

которая оказывается в восемь раз меньше полученной ее оценки в § 2, п. в)–3 основного текста. ▷

**Задача 10.** Определить барометрическое распределение для идеального ферми-газа, помещенного в однородное поле силы тяжести $U(z) = mgz$, в случае $\theta = 0$. Исследовать характер изменения этого распределения при $\theta \neq 0$. Плотность газа $n_0$ на уровне $z = 0$ считать заданной.

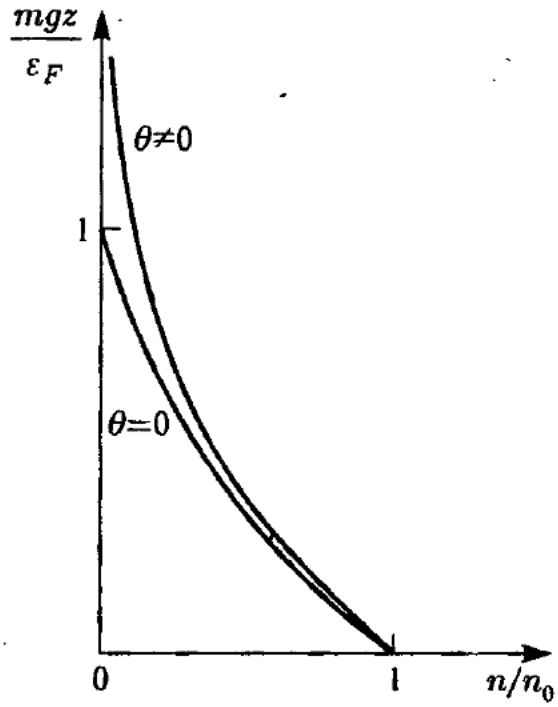



**Рис. 88.** Барометрическое распределение для идеального ферми-газа при $\theta = 0$ и $\theta \neq 0$

*Решение.* В соответствии с общим условием термодинамического равновесия во внешнем потенциальном поле (см. том 1, § 6) имеем

$$\mu(n(z), \theta) + mgz = \mu(n_0, \theta).$$

При $\theta = 0$, обозначая $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n_0\right)^{2/3}$, сразу имеем

$$\varepsilon_F(z) = \varepsilon_F\left(1 - \frac{mgz}{\varepsilon_F}\right), \quad n(z) = n_0\left(1 - \frac{mgz}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}.$$

При включении температуры, даже такой, что на уровне $z = 0$ газ остается вырожденным, $\theta \ll \varepsilon_F$, на некоторой высоте $z_0$ его плотность уменьшается настолько, что он становится классическим:

$$\varepsilon_F(z_0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n(z_0)\right)^{2/3} \cong \theta,$$

и при $z > z_0$ имеет место обычное классическое барометрическое распределение

$$n(z) \sim n(z_0) \exp\left\{-\frac{mg}{\theta}(z - z_0)\right\}.$$

На высотах $z < z_0$ газ остается вырожденным, поэтому, удерживая только первую температурную поправку, имеем

$$\varepsilon_F(z)\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F(z)}\right)^2\right) = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right)\left(1 - \frac{mgz}{\varepsilon_F}\left(1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right)\right)$$

или, полагая в поправочном члене,

$$\varepsilon_F^2 - \varepsilon_F^2(z) \cong 2\varepsilon_F(\varepsilon_F - \varepsilon_F(z)) \cong 2\varepsilon_F mgz,$$

$$n(z) \cong n_0\left(1 + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\left(\frac{mgz}{\varepsilon_F}\right)\left(1 - \frac{mgz}{\varepsilon_F}\left(1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right)\right)\right)^{3/2}.$$

Вид зависимости плотности $n(z)$ от высоты представлен на рис. 88 (графики нормированы не на общее число частиц $N$, а привязаны к плотности $n_0$ на нулевом уровне). ▷

**Задача 11.** При переходе электронного газа из нормального состояния в сверхпроводящее энергия возбужденного состояния электрона над заполненной сферой Ферми $E_p \cong p_F(p - p_F)/m$ существенно меняется: появляется энергетическая щель $\Delta$ (порядка температуры перехода в сверхпроводящее состояние $\theta_{\text{сп}}$) $E_p = \Delta + \epsilon_p$ (рис 89). Аппроксимируя функцию $\epsilon_p$ как $\epsilon_p = (p - p_F)^2/(2m^*)$, будем считать, что эта парабола очень крутая и что при $\theta \ll \Delta$ функция $\exp\{-(p - p_F)^2/(2m^*\theta)\}$ ограничивает область интегрирования небольшим интервалом $p$ вблизи $p = p_F$. Определить в сделанных предположениях теплоемкость системы $C_{VN}$.

*Решение.* В принятых условиях имеем для средних чисел заполнения

$$n_p = \left.\frac{1}{\exp\left\{\frac{\Delta + \epsilon_p}{\theta}\right\} + 1}\right|_{\theta \ll \Delta} = \exp\left\{-\frac{\Delta}{\theta}\right\} \exp\left\{-\frac{(p - p_F)^2}{2m^*\theta}\right\}.$$

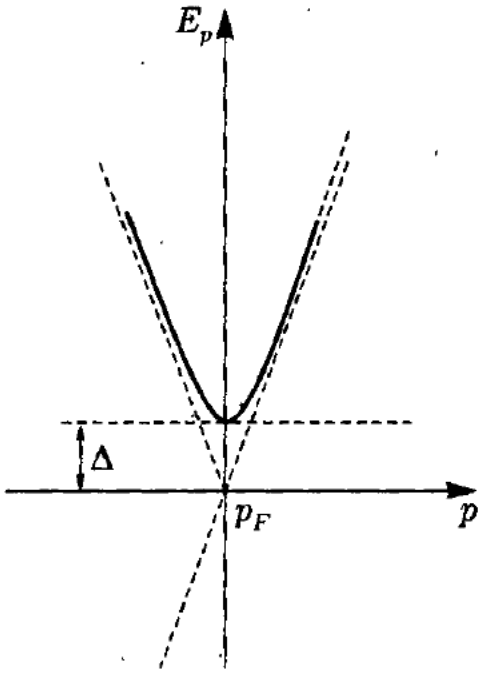



**Рис. 89.** Характер изменения энергии возбуждения электрона при появлении энергетической щели $\Delta$, отделяющей энергию основного состояния от энергий возбужденных

Заметим, что, во-первых, в этом приближении теряется тип статистики (хотя $\theta \ll \Delta \ll \varepsilon_F$) и, во-вторых, при $\theta = 0$ имеем $n_p = 0$, т. е. возбуждений нет совсем. Подсчитывая общее число возбуждений при $\theta \neq 0$, имеем

$$N^* = \sum_p n_p = \frac{\gamma 4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/\theta} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{(p-p_F)^2}{2m^*\theta}\right\} p^2\, dp$$

или, учитывая оговорку, сделанную в условии задачи,

$$N^* = \frac{\gamma 4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p_F^2 \sqrt{2\pi m^*\theta}\, e^{-\Delta/\theta}.$$

Для энергии системы имеем

$$\mathscr{E} = \sum_p \left(\Delta + \frac{(p-p_F)^2}{2m^*}\right) n_p = -\frac{\partial N^*}{\partial \beta},$$

где $\beta = 1/\theta$. Выполняя несложное дифференцирование, получим

$$\mathscr{E} = N^*\left(\Delta + \frac{1}{2}\theta\right).$$

Для теплоемкости отсюда следует

$$C_{VN} = \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta} = N^*\left[\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 + \frac{\Delta}{\theta} + \frac{3}{4}\right].$$

Рассчитывая эту теплоемкость в среднем не на число возбужденных состояний $N^*$, а на число электронов $N$, получим для ее удельной величины

$$c_{VN} = \gamma \frac{4\pi v p_F^2 \sqrt{2\pi m^*\theta}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/\theta}\left[\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 + \frac{\Delta}{\theta} + \frac{3}{4}\right].$$

График температурного поведения удельной теплоемкости электронного газа в сверхпроводящем состоянии при $\theta \ll \Delta \sim \theta_{cп}$ приведен на рис. 50. ▷

**Задача 12.** Для модели полупроводника, основное состояние ($\theta = 0$) которого представляет полностью заполненную валентную зону и пустую зону проводимости (см. рис. 90), показать, что значение химического потенциала $\mu$ лежит в интервале $0 \leqslant \mu \leqslant \Delta$ (т. е. в запрещенной зоне), определить среднее число возбужденных состояний типа частица—дырка при температуре $\theta \ll \Delta$, внутреннюю энергию и теплоемкость системы, полагая для простоты, что эффективные массы электронного $m$ и дырочного $m^*$ возбуждений равны друг другу.

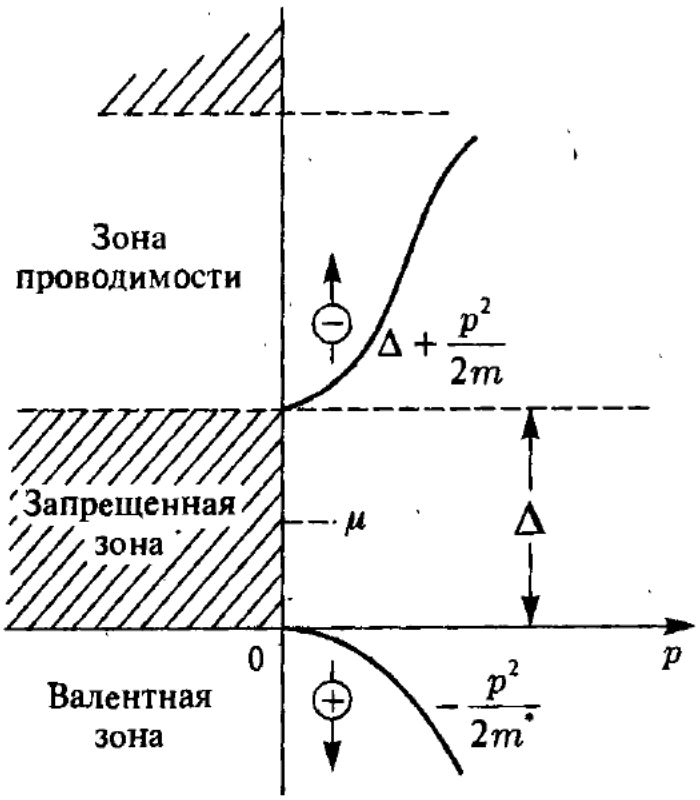



**Рис. 90.** Энергетическая схема простейшей модели полупроводника

*Решение.* Энергия электрона $E_p$, перешедшего в результате температурного возбуждения из заполненной валентной зоны в зону проводимости, вблизи дна последней можно аппроксимировать квадратичной зависимостью от импульса

$$E_p = \Delta + \frac{p^2}{2m},$$

где $m$ — эффективная масса электрона, а сама энергия отсчитывается от уровня потолка валентной зоны (см. рис. 90). Энергия же образовавшейся «дырки» (вакантного места в заполненной валентной зоне) $E_p^*$, отсчитываемая от этого же уровня и также аппроксимируемая вблизи потолка зоны квадратичной зависимостью от импульса, будет отрицательной и будет характеризоваться своей эффективной массой $m^*$

$$E_p^* = -\frac{p^2}{2m^*}.$$

Так как условие $e^{\Delta/2\theta} \gg 1$ практически выполняется вплоть до температур $\theta \sim 10^3$ К, то мы вправе положить $e^{(\Delta-\mu)/\theta} \gg 1$ и $e^{\mu/\theta} \gg 1$ (мы покажем далее, что $\mu \cong \Delta/2$), что сразу сводит проблему расчетов, как и в задаче 11, на уровень рассмотрения невырожденного ферми-газа: средние числа заполнения электронных состояний в зоне проводимости, где $E_p > \Delta > 0$, запишутся, если отсчитывать энергию от уровня потолка заполненной валентной зоны, как

$$n_p = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}+1} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta}+\frac{\Delta-\mu}{\theta}\right\}+1} \cong \exp\left\{\frac{\mu-\Delta}{\theta}\right\}\cdot\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\},$$

а средние числа «заполнения» дырочных состояний внутри валентной зоны, где $E_p^* < 0$, как

$$1-n_p^* = 1-\frac{1}{\exp\left\{\frac{E_p^*-\mu}{\theta}\right\}+1} = \frac{1}{\exp\left\{-\frac{E_p^*}{\theta}+\frac{\mu}{\theta}\right\}+1} \cong \exp\left\{-\frac{\mu}{\theta}\right\}\cdot\exp\left\{-\frac{p^2}{2m^*\theta}\right\}.$$

Так как дырочное возбуждение возникает при переходе электрона из возможной зоны через $\Delta$-барьер в зону проводимости, то число возбужденных состояний в системе можно записать в виде

$$N^*(\theta, V) = \sum_p n_p = \sum_p (1-n_p^*),$$

или, переходя к интегрированию,

$$N^*(\theta,V) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{\frac{\mu-\Delta}{\theta}\right\}\int\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}d\mathbf{p} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{-\frac{\mu}{\theta}\right\}\int\exp\left\{-\frac{p^2}{2m^*\theta}\right\}d\mathbf{p}.$$

Интегралы по импульсам электронов и дырок — максвелловские и равны соответственно $(2\pi m\theta)^{3/2}$ и $(2\pi m^*\theta)^{3/2}$, а написанное выше соотношение (равенство числа электронных и дырочных состояний) представляет уравнение для химического потенциала системы. Таким образом мы получаем

$$\mu = \frac{\Delta}{2}+\frac{3}{2}\theta\ln\frac{m^*}{m} \cong \frac{\Delta}{2}, \quad N^*(\theta,V) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\left(2\pi\sqrt{mm^*}\theta\right)^{3/2}e^{-\Delta/(2\theta)}.$$

Для температурной части внутренней энергии $\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E} - \mathscr{E}_0$, где $\mathscr{E}_0$ — энергия основного состояния системы

$$\Delta\mathscr{E} = \sum_p E_p n_p + \sum_p (1-n_p^*)\left|E_p^*\right| =$$

$$= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\exp\left\{\frac{\mu-\Delta}{\theta}\right\}\int\left(\frac{p^2}{2m}+\Delta\right)\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}d\mathbf{p} + \exp\left\{-\frac{\mu}{\theta}\right\}\int\frac{p^2}{2m^*}\exp\left\{-\frac{p^2}{2m^*\theta}\right\}d\mathbf{p}\right)$$

и теплоемкости сразу в упрощенном варианте $m = m^*$ получаем в случае $\theta \ll \Delta$ выражения

$$\Delta\mathscr{E} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2}(3\theta+\Delta)e^{-\Delta/2\theta} \cong \Delta N^*(\theta,V),$$

$$C_V = \frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\theta} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2}\left(\frac{15}{2}+3\frac{\Delta}{\theta}+\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2\right)e^{-\Delta/(2\theta)} \cong \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 N^*(\theta,V)$$

с характерным для всех систем со спектром возбужденных состояний, отделенным от основного состояния системы энергетической щелью, экспоненциальным стремлением к нулю при $\theta \to 0$. ▷

**Задача 13.** Вывести формулу для осмотического давления в случае, когда примесь является не классической системой (как в случае Вант-Гоффа, см. том 1, раздел задач, § 11, № 56), а вырожденной разреженной ферми-жидкостью.

*Решение.* Сохраняя обозначения, использованные в задаче 54 термодинамической части курса (см. том 1) в разделе, посвященном слабым растворам, имеем для химического потенциала растворителя (нулевая компонента) при малых относительных концентрациях примеси $n = N_1/N_0 \ll 1$

$$\mu_0(\theta, p, n) = \left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial N_0}\right)_{\theta V N_1} \cong \mu_0^{(0)}(\theta, p) - pnv_1 + p_0 n v_1 = \mu_0^{(0)}(\theta, p) - p_1 v_1 n,$$

где $\mu_0^{(0)}(\theta, p) = f_0(\theta, v_0) + pv_0$ — химический потенцнал чистого растворителя, $p_0$ и $p_1$ — парциальные давления растворителя и примеси ($p = p_0 + p_1$).

В случае $n \ll 1$ примесь образует разреженную систему, близкую к идеальному газу в термостате, роль которого играет растворитель. Справедливо считая малую молекулярную примесь классической системой, мы полагали поэтому $p_1 v_1 = \theta$, что приводило к формуле Вант-Гоффа. Однако для вырожденного ферми-газа (практически «идеального») в случае $\theta \ll \varepsilon_F$

$$p_1 v_1 = \frac{2}{3}\varepsilon = \frac{2}{5}\varepsilon_F\left(1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right) \cong \frac{2}{5}\varepsilon_F,$$

и мы получаем для химического потенциала растворителя несколько иное выражение

$$\mu_0(\theta, p, n) = \mu_0^{(0)}(\theta, p) - \frac{2}{5}\varepsilon_F n.$$

Для получения формулы для осмотического давления приравняем, как в задаче 56 тома 1, химические потенциалы нулевой компоненты по обе стороны полупроницаемой перегородки, делящей систему на части A и B

$$\mu_0(\theta, p_A, n_A) = \mu_0(\theta, p_B, n_B).$$

В случае $n \ll 1$ имеем, полагая $p_A = p$, $p_B = p + \Delta p$ и $\Delta p \ll p$, согласно полученной выше формуле для химического потенциала $\mu_0(\theta, p, n)$

$$\mu_0^{(0)}(\theta, p) - n_A \cdot \frac{2}{5}\varepsilon_F(n_A) = \mu_0^{(0)}(\theta, p + \Delta p) - n_B\,\varepsilon_F(n_B) \cong \mu_0^{(0)}(\theta, p) + v_0 p - n_B \cdot \frac{2}{5}\varepsilon_F(n_B)$$

(мы учли, что $(\partial\mu_0/\partial p)_\theta = v_0$), откуда

$$\Delta p v_0 = \frac{2}{5}\left(n_B\,\varepsilon_F(n_B) - n_A\,\varepsilon_F(n_A)\right).$$

Если положить $n_A = 0$, $n_B = n$ (т. е. в подсистеме A примеси вообще нет), то вместо известной формулы Вант-Гоффа $\Delta p v_0 = n\theta$ получаем

$$\Delta p v_0 = \frac{2}{5} \cdot n\,\varepsilon_F(n).$$

Сопоставляя полученные выражения с материалом гл. 2, § 2, п. д) данного тома (раствор $He^3$ в $He^4$), имеем в гарантированном приведенной выше выкладкой первом порядке по $n$, когда

$$x = \frac{N_1}{N_0 + N_1} = \frac{N_1}{N_0}\,\frac{1}{1 + N_1/N_0} = n\,\frac{1}{1+n} \cong n,$$

зависимость осмотического давлеиия от относительной концентрации примеси $x$ значительно более сильиую, чем первая степень,

$$\Delta p v_0 \cong \frac{2}{5}x \cdot \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{x}{v}\right)^{2/3} \sim x^{5/3}.$$

Возвращаясь к схеме рефрижератора, изображенной на рис. 65, заметим, что растворителем (нулевым компонентом) здесь является $He^4$ — сверхтекучая жидкость, беспрепятственно проходящая через трубку, соединяющую камеры 1 и 3. Для несверхтекучего при этих температурах $He^3$ эта трубка играет роль полупроницаемой (т. е. проницаемой только для $He^4$) перегородки, изображенной на условной схеме рис. 120, том 1. Оценка осмотического давления $\Delta p$ для $He^3$ в изображенной на рис. 65 установке дает величину порядка 0,02 ат, чего достаточно для того, чтобы без каких-либо насосов поднять $He^3$ на высоту до одного метра. ▷

## § 3. Электронный газ в магнитном поле

**Задача 14.** Определить парамагнитную восприимчивость газа свободных электронов, связанную с наличием у них собственных магнитных моментов (спиновый парамагнетизм Паули, W. Pauli, 1927). Рассмотреть случаи вырожденного и невырожденного газов.

*Решение.* В задаче требуется определить только ту часть реакции системы на внешнее магнитное поле $H$, которая связана с наличием у каждой частицы магнитного момента $\mu = \beta\sigma$, где $\sigma$ — матрицы Паули, $\beta = e\hbar/(2mc)$ — магнетон Бора. В связи с этим будем полагать, что энергия электрона в поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ имеет вид энергии свободной частицы плюс энергия взаимодействия $-(\mu\mathbf{H})$ магнитного момента с внешним полем:

$$E_p = E_{p\sigma} = \frac{p^2}{2m} - \beta H\sigma$$

где $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, $\sigma \equiv \sigma_z = \pm 1$. С формальной точки зрения такой энергией обладала бы частица, лишенная заряда, но с отличным от нуля магнитным моментом. Реальный же электрон обладает и тем, и другим, и его движение в магнитном поле не является подобным движению свободной частицы. Более подробно эта ситуация будет рассмотрена в задачах 16 и 18. Исследуемый в данной задаче спиновый парамагнетизм, связанный с учетом в гамильтониане системы члена

$$U = -\sum_{i=1}^{N} \beta H\sigma_i,$$

в полной мере проявляется в системах, в которых электроны не совершают свободного движения (например, закреплены за узлами кристаллической решетки или молекулами классического газа, добавляя к ним спиновую степень свободы $\sigma_i = \pm 1$) и поэтому не ослабляют своим круговым движением основной парамагнитной реакции системы на включение внешнего поля $H$.

Введем две величины

$$\Omega_\pm = -\theta \sum_{\mathbf{p}} \ln\left(1 + \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_\pm\right)\right\}\right)$$

— как бы потенциалы $\Omega$ для ферми-газов из бесспиновых частиц с химическими потенциалами $\mu_\pm = \mu \pm \beta H$. Введем соответствующие числа частиц

$$N_\pm = -\frac{\partial\Omega_\pm}{\partial\mu_\pm} = \sum_{\mathbf{p}} n_p(\mu_\pm),$$

где $n_p(\mu_\pm)$ — стандартные выражения для средних чисел заполнения идеального ферми-газа с химическим потенциалом $\mu_\pm$. Тогда термодинамический потенциал $\Omega$ системы, полное число частиц $N$ и намагничение системы $M$ можно представить в виде

$$\Omega = -\theta \sum_{\mathbf{p}\sigma} \ln\left(1 + \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(\frac{p^2}{2m} - \beta H\sigma - \mu\right)\right\}\right) = \Omega_+ + \Omega_-,$$

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\frac{\partial\Omega_+}{\partial\mu_+} - \frac{\partial\Omega_-}{\partial\mu_-} = N_+ + N_-,$$

$$M = \frac{1}{V}\left(-\frac{\partial\Omega}{\partial H}\right) = \frac{1}{V}\beta\left(-\frac{\partial\Omega_+}{\partial\mu_+} + \frac{\partial\Omega_-}{\partial\mu_-}\right) = \beta\frac{N_+ - N_-}{V}.$$

Интересуясь только намагничением системы и случаем слабых полей, разлагая $M$ в ряд по $\beta H$ и удерживая только первую степень этого разложения, имеем

$$M = \beta \frac{1}{V} \sum_{p} \left(n_p(\mu + \beta H) - n_p(\mu - \beta H)\right) \cong \beta^2 H \left(\frac{1}{V} \cdot 2 \sum_{p} \frac{\partial n_p}{\partial \mu}\right)_{H=0} =$$

$$= \beta^2 H \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{V} \sum_{p\sigma} n_p\right)_{H=0} = \beta^2 H \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{N}{V}\right)\right)_{H=0}.$$

Определяя восприимчивость как

$$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{M}{H},$$

получаем для искомой величины

$$\chi = \beta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{N}{V}\right)_{H=0}.$$

Характерно, что в это выражение входят характеристики ферми-газа при $H = 0$, причем из них нам понадобятся лишь формулы, выражающие зависимость $N$ от $\mu$ (или $\mu$ от $N/V$), которые были нами получены ранее. Так, в случае $\theta \ll \varepsilon_F$ мы имели (см. § 2, п. в 2))

$$N = C\mu^{3/2}\left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right),$$

откуда при $\theta = 0$ получаем для восприимчивости Паули

$$\chi_0 = \beta^2 \frac{1}{V} \cdot \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0} = \frac{\beta^2 n}{2\varepsilon_F/3},$$

где $n = N/V$, $\mu_0 = \varepsilon_F$. В случае $\theta \ll \varepsilon_F$

$$\chi = \chi_0\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right).$$

В иевырождеином случае (§ 2, п. б))

$$N = \sum_{p} n_p = e^{\mu/\theta} A(\theta, V), \quad \frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{N}{\theta},$$

откуда

$$\chi = \frac{\beta^2 n}{\theta},$$

т. е. восприимчивость невырожденного газа подчиняется закону Кюри (см. том 1, задача 18). График зависимости парамагнитиой спиновой восприимчивости от температуры приведен на рис. 91. ▷

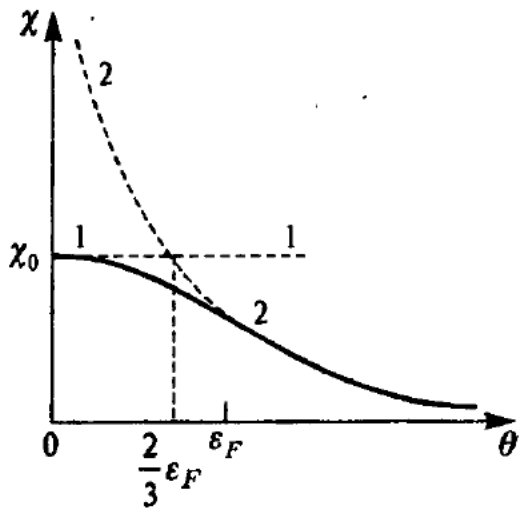



**Рис. 91.** График температурной зависимости парамагнитной восприимчивости: 1 — восприимчивость Паули $\chi = \chi_0$; 2 — закон Кюри $\chi \sim 1/\theta$.

**Задача 15.** Для крайних случаев $\theta = 0$ и $\theta \gg \varepsilon_F$ сравиить поведение намагниченности $M = M(H)$ ферми-системы, рассмотренной в предыдущей задаче, при любых значениях $\beta H$, включая область насыщеиия магнитного момента.

*Решение.* При $\theta = 0$ и $\beta H \neq 0$ сфера Ферми раздваивается: электроны со спином вдоль поля $H$ имеют граничную энергию $\mu_+ = \mu + \beta H$, против поля — граничную энергию $\mu_- = \mu - \beta H$ (рис. 92). Обозиачая традициоиио граничиую энергию Ферми в случае $H = 0$ как $\varepsilon_F = \hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}/(2m)$, где $n = N/V$, и вводя максимальное значение намагничения $M_0 = \beta n$ (спины всех частиц направлены вдоль поля $H$), будем иметь для относительного

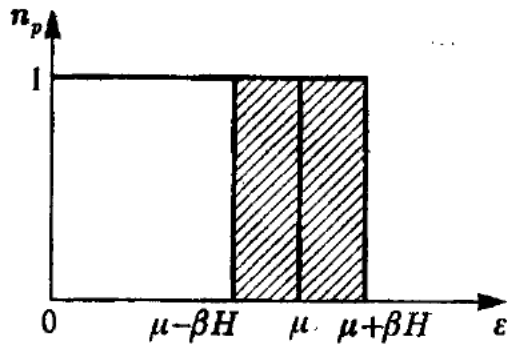



**Рис. 92.** Расслоение сферы Ферми при наличии поля $H$. Область нескомпенсированных спинов, создающих намагничение $M$, заштрихована

намагничения $\bar{\sigma} = M/M_0$ и химического потенциала $\mu = \mu(H)$ в случае $\bar{\sigma} \leqslant 1$ (т. е. когда $N_- \geqslant 0$) систему уравнений

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\beta n}\frac{\beta(N_+ - N_-)}{V} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu+\beta H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\mu-\beta H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2},$$

$$1 = \frac{N_+ + N_-}{N} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu+\beta H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu-\beta H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2},$$

а в случае более сильных полей, $H \geqslant H_0$, когда электронов со спином против поля уже нет, $N_- = 0$, оба эти уравнения превращаются в одно:

$$\bar{\sigma} = 1 = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu+\beta H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}.$$

Из последнего соотношения следует, что поле $H = H_0$, при котором устанавливается магнитное насыщение, т. е. $\mu_- = \mu - \beta H_0 = 0$, и химический потенциал системы для значений $\beta H > \beta H_0$ определяются соотношениями (см. рис. 93)

$$\beta H_0 = 2^{2/3-1}\varepsilon_F \cong 0{,}794\varepsilon_F,$$

$$\mu = 2^{2/3}\varepsilon_F - \beta H = 2\beta H_0 - \beta H.$$

При подходе к насыщению, т. е. при $\beta H \lesssim \beta H_0$, имеем в низших порядках по $(\beta H_0 - \beta H)$

$$\bar{\sigma} \cong 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{2(\beta H_0 - \beta H)}{\varepsilon_F}\right)^{3/2},$$

$$\mu \cong \beta H_0 + (\beta H_0 - \beta H).$$

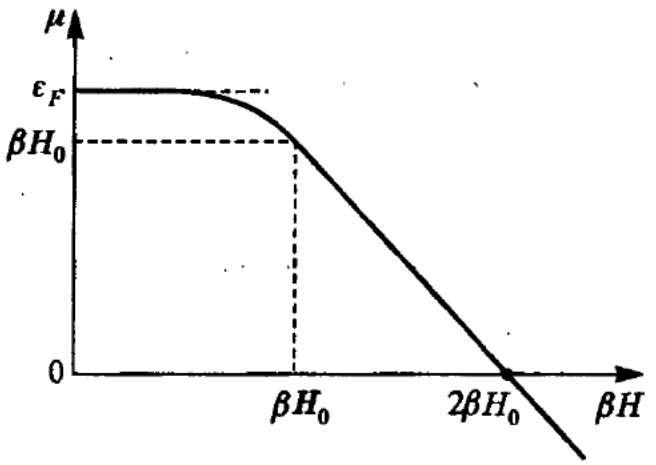



**Рис. 93.** Зависимость химического потенциала вырожденного ферми-газа от напряженности магнитного поля; $\beta H_0 = 0{,}794\varepsilon_F$

В случае слабых полей в смысле $\beta H \ll \varepsilon_F$, из написанной выше системы уравнений для восприимчивости Паули $\chi_0$ сразу следует результат, полученный в предыдущей задаче.

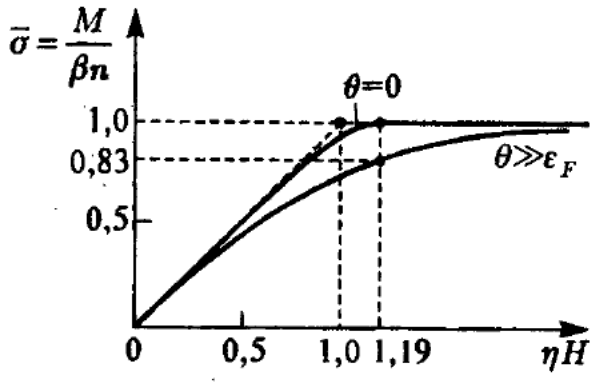



**Рис. 94.** Зависимость спинового удельного намагничения $M$ (в единицах $M_0 = \beta n$) от величины магнитного поля. Для случая $\theta = 0$ параметр $\eta = \beta/(^2/_3\varepsilon_F)$; для случая $\theta \gg \varepsilon_F$ он равен $\eta = \beta/\theta$

Рассмотрение случая $\theta \ll \varepsilon_F$ предоставляется читателю. Приведем только ответ для химического потенциала системы в случае слабых полей (сохранены лишь первые поправки по полю и по температуре):

$$\mu = \varepsilon_F\left(1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\beta H}{\varepsilon_F}\right)^2 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right),$$

из которого следует, что восприимчивость $\chi$, определяемая в пределе $H \to 0$ по линейной зависимости величины $\bar{\sigma}$ от $H$, нечувствительна к полученной полевой добавке к химическому потенциалу.

В вырожденном случае, как было показано в § 3, для свободной энергии системы после исключения химического потенциала имеем

$$\mathcal{F} = -N\theta \ln z,$$

где в нашем случае $E_p = p^2/(2m) - \beta H\sigma$, сумма $z$ включает в себя трехмерный нормировочный максвелловский интеграл и сумму по $\sigma = \pm 1$:

$$z = \frac{e}{N}\sum_{p\sigma} e^{-E_p/\theta} = \frac{e}{N}\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2}\sum_{\sigma=-1}^{+1} e^{\beta H\sigma/\theta} = z_0 \operatorname{ch}\frac{\beta H}{\theta},$$

откуда для относительного намагничения получаем

$$\bar{\sigma} = \frac{M}{\beta n} = \frac{1}{\beta n}\left(-\frac{1}{V}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H}\right) = \operatorname{th}\frac{\beta H}{\theta}.$$

В случае слабых полей, т. е. $\beta H \ll \varepsilon_F$ или $\beta H \ll \theta$, из полученных для $M$ формул следуют результаты предыдущей задачи для восприимчивости $\chi = M/H$. Графики для $\sigma$ в случаях $\theta = 0$ и $\theta \gg \varepsilon_F$ приведены на рис. 94. ▷

**Задача 16.** Определить в переменных $(\theta, V, N, H)$ намагничение невырожденного газа свободных электронов. Выделить парамагнитный и диамагнитный вклады.

*Решение.* Напомним кратко известную задачу квантовой механики о движении электрического заряда $e$ в однородном магнитном поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$. Введем соответствующий этому полю векторный потенциал $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$. Предположим сначала, что частицы не обладают собственным магнитным моментом. Волновая функция тогда является однокомпонентной и удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы, в котором сделана замена $p_y \to p_y - \frac{e}{c}A_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c}Hx$,

$$E\psi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{i}{\hbar}\frac{eH}{c}x\right)^2\psi.$$

Оно допускает разделение переменных

$$\psi(x, y, z) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_y y\right\}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_z z\right\}\varphi(x)$$

(обратим внимание на то, что по отношению к переменным $y$ и $z$ волновая функция имеет вид плоских волн, характеризующихся квантовыми числами $p_y$ и $p_z$), где $\varphi(x)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi'' + \frac{1}{2m}\left(p_y - \frac{eH}{c}x\right)^2\varphi = \left(E - \frac{p_z^2}{2m}\right)\varphi,$$

являющемуся по существу уравнением Шредингера для гармонического осциллятора

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2(x - x_0)^2}{2}\right)\varphi(x) = E'\varphi(x),$$

где

$$\omega = \frac{eH}{mc}, \quad x_0 = \frac{cp_y}{eH}, \quad E' = E - \frac{p_z^2}{2m}.$$

Это уравнение имеет нетривиальное решение только при определенных значениях $E' = \hbar\omega(n + 1/2)$. Введя магнетон Бора $\beta = e\hbar/(2mc)$ как величину, заменяющую заряд электрона $e$, получим для бесспиновой заряженной частицы, двигающейся в поле $H$, известный результат

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + 2\beta H\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Для подсчета статистической суммы нам понадобится формула, выражающая число квантовых состояний, приходящихся на интервалы $\Delta p_y \Delta p_z$ значений непрерывных квантовых чисел $p_y$ и $p_z$. Так как в направлениях $y$ и $z$ волновая функция частицы представляет собой плоские волны, то справедлива стандартная формула (см. гл. 1, § 6, п. б)):

$$\Delta\Gamma(p_y, p_z) = \frac{L_y L_z}{(2\pi\hbar)^2}\Delta p_y \Delta p_z,$$

($L_x, L_y, L_z$ — размеры сосуда по осям $x, y, z$; объем системы $V = L_x L_y L_z$). Ввиду того, что уровни энергии вырождены по квантовому числу $p_y$, суммирование по этой величине можно

произвести заранее. Полагая для конкретности стенки сосуда непроницаемыми, мы должны учитывать, что центр $x_0$, около которого происходит гармоническое колебание в направлении оси $x$, должен всегда находиться внутри сосуда, т. е.

$$0 \lesssim x_0 \lesssim L_x.$$

Поясним использованный здесь знак $\lesssim$. Волновая функция гармонического осциллятора достаточно жестко сосредоточена около центра параболической потенциальной ямы, расположенной в точке $x_0$. Пусть $\Delta \sim \left(\overline{(x-x_0)^2}\right)^{1/2}$ — тот интервал, внутри которого волновая функция осциллятора существенно отлична от нуля. Если $\Delta < x_0 < L_x - \Delta$, то осциллятор не ощущает наличие стенок, расположенных на уровнях $x = 0$ и $x = L_x$. Если же $x_0$ попадает в пристеночные $\Delta$-слои, то там и гармонического колебания не будет — будет движение в асимметричной потенциальной яме (т. е. волновая функция $\varphi(x - x_0)$ уже не будет иметь вида экспоненты $e^{-a(x-x_0)^2}$, умноженной на соответствующий полином Эрмита). Эта задача точно не решается даже для простейшей вертикальной модели стенки. Однако все эти неприятности для нас несущественны, так как в предельном статистическом случае, когда $L_x \to \infty$, все эти уточнения уходят в негарантированные основной асимптотикой члены и все равно отбрасываются. Подставляя в написанное выше условное неравенство выражение для $x_0$, получаем, что в пренебрежении граничными эффектами

$$0 < p_y < \frac{L_x eH}{c} = \Delta p_y,$$

где $\Delta p_y$ — полный интервал допустимых значений квантового числа $p_y$.

Учтем, что заряженная частица может обладать магнитным моментом, в частности, для электрона $\mu = \beta\sigma$, что энергия взаимодействия его с полем $H$ равна $-\beta(\sigma\mathbf{H})$, и подведем итог динамического этапа рассмотрения проблемы.

Микроскопическое состояние заряженной частицы со спином $1/2$ во внешнем поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ определяется квантовыми числами $k = (p_z, n, \sigma)$ и $p_y$, принимающими значения $-\infty < p_z < +\infty$; $n = 0, 1, 2, \ldots$; $\sigma = -1, +1$; $0 < p_y < \Delta p_y$, энергетические уровни частицы по квантовому числу $p_y$ вырождены:

$$E_k = \frac{p_z^2}{2m} + 2\beta H\left(n + \frac{1}{2}\right) - \beta H\sigma,$$

число микроскопических состояний, приходящихся на данный интервал $dp_z$ при всех допустимых значениях $p_y$, равно

$$d\Gamma(p_z) = \frac{L_y L_z}{(2\pi\hbar)^2}\,\frac{eHL_x}{c}\,dp_z = \frac{VeH}{(2\pi\hbar)^2 c}\,dp_z.$$

Перейдем теперь собственно к статистической задаче. Для невырожденного квантового газа, когда $\exp\{\mu/\theta\} \ll 1$, имеем в нулевом (т. е. без квантовых поправок) квазиклассическом приближении

$$\Omega(\theta, V, H, \mu) = \pm\theta \sum_k \ln\left(1 \mp \exp^{-E_k - \mu/\theta}\right) \cong -\theta e^{\mu/\theta} \sum_k e^{-E_k/\theta},$$

$$N = -\frac{\partial\Omega(\theta, V, H, \mu)}{\partial\mu} \cong e^{\mu/\theta} \sum_k e^{-E_k/\theta},$$

откуда, исключая химический потенциал, получаем для свободной энергии

$$\mathcal{F} = \Omega + \mu N \cong -N\theta - N\theta \ln\frac{1}{N}\sum_k e^{-E_k/\theta} = -N\theta \ln\frac{e}{N}\sum_k e^{-E_k/\theta} = -N\theta \ln z$$

(здесь $e$ — основание натурального логарифма, не путать с зарядом электрона, обозначаемым по традиции той же буквой). Заметим, что стоящее под знаком ln выражение представляет собой квазиклассическое выражение для статистического интеграла $z = Z^{1/N}$ (даже множитель $e/N$ — как бы остаток от $1/N! \cong (e/N)^N$ по формуле Стирлинга). Если,

как в нашем случае, энергия $E_k$ распадается на сумму независимых частей, то сумма $z$ превращается в произведение независимых сумм, свободная энергия и все выражающиеся через нее термодинамические характеристики — в сумму отдельных независимых слагаемых. Это статистическое разделение по видам микроскопического движения стало возможным благодаря переходу к невырожденному по отношению к трансляционному движению приближению $e^{\mu/\theta} \ll 1$, или, что эквивалентно, к случаю $\theta \gg \frac{\hbar^2}{2m}(N/V)^{2/3}$ (т. е. от случая квантовых статистик к статистике Больцмана). В нашем случае все суммы по $z$ берутся без труда:

$$z_{yz} = \frac{e}{N}\sum_{p_y p_z} \exp\left\{-\frac{p_z^2}{2m\theta}\right\} = \frac{eve_{\text{эл}}H}{(2\pi\hbar)^2 c}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_z^2}{2m\theta}\right\} dp_z = e\frac{v}{4}\left(\frac{2m\theta}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\beta H}{\theta},$$

$$z_x = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{2\beta H}{\theta}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right\} = \exp\left\{-\frac{\beta H}{\theta}\right\}\left(1-\exp\left\{-\frac{2\beta H}{\theta}\right\}\right)^{-1} = \frac{1}{2}\left(\operatorname{sh}\frac{\beta H}{\theta}\right)^{-1},$$

$$z_\sigma = \sum_{\sigma=-1}^{+1} \exp\left\{\frac{\beta H}{\theta}\sigma\right\} = 2\operatorname{ch}\frac{\beta H}{\theta},$$

поэтому удельная свободная энергия газа заряженных частиц со спином 1/2 будет равна

$$f_{1/2} = -\theta \ln z_{1/2} = -\theta \ln (z_{yz} z_x z_\sigma) = -\theta \ln\left\{e\frac{v}{4}\left(\frac{2m\theta}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\beta H}{\theta}\operatorname{cth}\frac{\beta H}{\theta}\right\}.$$

Выпишем отдельно вклад, связанный с наличием собственного магнитного момента,

$$f_\sigma = -\theta \ln z_\sigma = -\theta \ln\left(2\operatorname{ch}\frac{\beta H}{\theta}\right).$$

Тогда удельная свободная энергия газа заряженных частиц без спина равна

$$f_0 = f_{1/2} - f_\sigma.$$

Остановимся более подробно на намагничении системы

$$M = \frac{1}{V}\left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H}\right)_\theta = n\left(-\frac{\partial f}{\partial H}\right)_\theta.$$

Введем безразмерную переменную $\xi = \beta H/\theta$, тогда для намагничения в единицах $M_{\max} = \beta n$ получим удобную формулу

$$\frac{M}{\beta n} = \frac{1}{\beta}\left(-\frac{\partial f}{\partial H}\right)_\theta = \frac{\theta}{\beta}\frac{\partial \ln z}{\partial H} = \frac{\partial \ln z}{\partial \xi}.$$

Подставляя полученные выше выражения для $z$, получаем для газа частиц со спином 1/2

$$\frac{M_{1/2}}{n\beta} = \frac{1}{\xi} - \frac{2}{\operatorname{sh} 2\xi} = \begin{cases} \frac{2}{3}\xi + \ldots \cong \frac{2}{3}\frac{\beta H}{\theta} & \text{в случае } \frac{\beta H}{\theta} \ll 1, \\ \frac{1}{\xi} - 4e^{-2\xi} + \ldots \cong \frac{\theta}{\beta H} & \text{в случае } \frac{\beta H}{\theta} \gg 1, \end{cases}$$

для спинового намагничения —

$$\frac{M_\sigma}{n\beta} = \frac{\partial \ln z_\sigma}{\partial \xi} = \operatorname{th}\xi = \operatorname{th}\frac{\beta H}{\theta} \cong \begin{cases} \frac{\beta H}{\theta} & \text{в случае } \frac{\beta H}{\theta} \ll 1, \\ 1 - 2\exp\left\{-2\frac{\beta H}{\theta}\right\} & \text{в случае } \frac{\beta H}{\theta} \gg 1, \end{cases}$$

для намагничения газа бесспиновых заряженных частиц —

$$\frac{M_0}{n\beta} = \frac{M_{1/2} - M_\sigma}{n\beta} = \frac{1}{\xi} - \frac{2}{\operatorname{sh} 2\xi} - \operatorname{th}\xi \cong \begin{cases} -\frac{1}{3}\frac{\beta H}{\theta} & \text{в случае } \frac{\beta H}{\theta} \ll 1, \\ -1 + \frac{\theta}{\beta H} & \text{в случае } \frac{\beta H}{\theta} \gg 1. \end{cases}$$

Графики всех этих трех величин приведены на рис. 95.

Обратим внимание, что спиновая восприимчивость всегда парамагнитна, восприимчивость, связанная с изменением характера движения заряженных частиц в магнитном поле, диамагнитна (Л. Д. Ландау, 1930). В случае слабых полей $\beta H \ll \theta$ для любой из восприимчивостей имеем закон Кюри

$$\chi = \gamma \frac{\beta^2 n}{\theta},$$

где $\gamma_\sigma = 1$ (парамагнетизм Паули), $\gamma_0 = -1/3$ (диамагнетизм Ландау), $\gamma_{1/2} = 2/3$ (для невырожденного газа со спином $1/2$). ▷

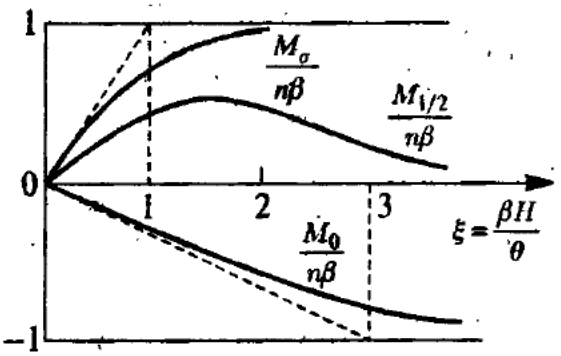



**Рис. 95.** Зависимость удельного намагничения $M$ (в единицах $M_{\max} = n\beta$) от величины магнитного поля $\beta H/\theta$ в невырожденном случае $\theta \gg \theta_0 \sim \varepsilon_F$ для газа заряженных частиц без спина, для газа заряженных частиц со спином $1/2$ и для газа незаряженных частиц, обладающих магнитным моментом $\beta\sigma$ (или пространственно локализованных электронов)

**Задача 17.** Полагая, что сумма по микроскопическим состояниям отдельной частицы идеальной системы

$$z(\theta) = \sum_p e^{-E_p/\theta}$$

может быть сосчитана, построить процедуру расчета термодинамического потенциала $\Omega$ идеального ферми-газа

$$\Omega = -\theta \sum_p \ln\left(1 + e^{-(E_p - \mu)/\theta}\right).$$

Проверить полученные формулы, рассмотрев случай $E_p = p^2/2m$, когда $\Omega = -2\mathscr{E}/3$, в вырожденном случае $\theta \ll \varepsilon_F$ сопоставив результаты с полученными в § 2, п. в)–2 основного текста.

*Решение.* Расчету потенциала $\Omega$ в общем случае мешает конструкция с логарифмом (в невырожденном случае, рассмотренном в предыдущей задаче, она пропадает, и этой трудности нет). Покажем, что «вытащить» экспоненту $e^{-(E_p-\mu)/\theta}$ из-под знака логарифма можно с помощью его интегрального представления

$$\ln(1 + e^x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \frac{\pi\xi}{\sin \pi\xi} \frac{1}{\xi^2} e^{\xi x}\, dx, \quad 0 < \sigma < 1.$$

Чтобы убедиться в этом, подсчитаем прямое преобразование Лапласа от функции $\ln(1+\exp x)$. Вводя переменную $u = \exp x$ и беря по частям, чтобы избавиться от логарифма, получим при $\xi < 1$ (подстановка в безынтегральном члене $u = 0$ и $u = \infty$ дает нули, см. для сравнения интеграл, рассмотренный в § 2, п. в)–2)

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + e^x)\, dx = \int_0^\infty \ln(1+u) \frac{du}{u^{\xi+1}} = \frac{1}{\xi} \int_0^\infty \frac{du}{u^\xi (1+u)}.$$

Рассмотрим такой же интеграл, но не по пути $0 \leqslant u \leqslant \infty$, а по контуру, изображенному на рис. 44 в § 2, п. в). Интеграл по верхнему берегу разреза дает искомую величину $I$, по нижнему — ту же величину, но умноженную на $-e^{-2\pi\xi i}$, интеграл по большой окружности при $R \to \infty$ обращается в нуль ($\xi > 0$), по малой при $r \to 0$ — тоже в нуль ($\xi < 1$). Учитывая, что внутри контура имеется единственная особенность — простой полюс в точке $u = e^{\pi i} = -1$, и собирая все части вместе, получаем

$$\left(1 - e^{-2\pi\xi i}\right) I = 2\pi i\, e^{-\pi\xi i}, \quad I = \frac{1}{\xi^2} \frac{\pi\xi}{\sin \pi\xi}, \quad 0 < \xi < 1,$$

что и доказывает правомерность интегрального представления логарифмической функции. Поэтому для термодинамического потенциала $\Omega$ и среднего числа частиц $N$ (уравнения для определения химического потенциала $\mu$) имеем

$$\Omega = -\theta \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{1}{\xi^2} \frac{\pi\xi}{\sin \pi\xi} z(\theta/\xi)\, e^{\mu\xi/\theta}\, d\xi,$$

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{1}{\xi} \frac{\pi\xi}{\sin \pi\xi} \cdot z(\theta/\xi)\, e^{\mu\xi/\theta}\, d\xi.$$

Для проверки этих формул рассмотрим случай $E_p = p^2/2m$. Сумма $z(\theta)$ считается сразу:

$$z(\theta) = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m\theta)^{3/2}, \quad z(\theta/\xi) = z(\theta) \frac{1}{\xi^{3/2}},$$

и мы, сделав замену $\xi = z\,\theta/\mu$ (или $z = \xi\mu/\theta$), получаем

$$\Omega = -\frac{V(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \mu^{5/2} \frac{\sqrt{\pi}}{i} \int_{\mu\sigma/\theta-i\infty}^{\mu\sigma/\theta+i\infty} \left( \frac{\pi\theta z}{\mu} \Big/ \sin \frac{\pi\theta z}{\mu} \right) \frac{1}{z^{7/2}} e^z\, dz,$$

$$N = \frac{V(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \mu^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{i} \int_{\mu\sigma/\theta-i\infty}^{\mu\sigma/\theta+i\infty} \left( \frac{\pi\theta z}{\mu} \Big/ \sin \frac{\pi\theta z}{\mu} \right) \frac{1}{z^{5/2}} e^z\, dz,$$

В случае низких температур, используя разложение

$$\frac{\pi\theta z}{\mu} \Big/ \sin \frac{\pi\theta z}{\mu} = 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 z^2 + \frac{7}{360} \pi^4 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^4 z^4 + \frac{31}{15\,120} \pi^6 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^6 z^6 + \ldots,$$

получаем

$$\Omega = -V\mu^{5/2} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \left\{ I_{-7/2} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 I_{-3/2} + \frac{7\pi^4}{360} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^4 I_{1/2} + \ldots \right\},$$

$$N = V\mu^{3/2} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \left\{ I_{-5/2} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 I_{-1/2} + \frac{7\pi^4}{360} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^4 I_{3/2} + \ldots \right\},$$

где

$$I_{-s} = \frac{\sqrt{\pi}}{i} \int_{\mu\sigma/\theta-i\infty}^{\mu\sigma/\theta+i\infty} \frac{1}{z^s} e^z\, dz.$$

Чтобы вычислить все эти интегралы, достаточно рассмотреть только один производящий

$$I(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{i} \int_{\mu\sigma/\theta-i\infty}^{\mu\sigma/\theta+i\infty} \frac{1}{z^{7/2}} e^{tz}\, dz.$$

Можно, конечно, деформировав путь интегрирования, как это показано на рис. 96, брать интеграл по берегам разреза и окружности вокруг точки $z = 0$. Однако, проще вспомнить, что изображение Лапласа степенной функции непосредственно связано с интегральным представлением Г-функции:

$$\int_0^\infty e^{-zt} t^{s-1}\, dt = z^{-s}\Gamma(s).$$

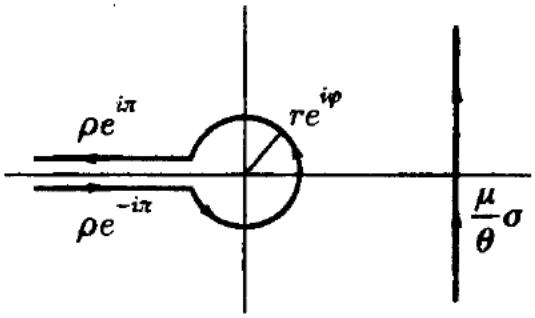



**Рис. 96.** Деформация первоначального пути интегрирования при расчете интеграла $I(t)$

Полагая $s = 7/2$ и выписывая обратное преобразование (формула Меллина) по обозначенному на рис. 96 контуру $C$, имеем

$$t^{5/2} = \frac{1}{2\pi i}\int_C e^{tz} z^{-7/2}\,dz \cdot \Gamma\left(\frac{7}{2}\right),$$

откуда, учитывая, что $\Gamma(7/2) = 15\sqrt{\pi}/8$, для искомого интеграла $I(t)$ сразу получаем

$$I(t) = \frac{16}{15}\pi t^{5/2}.$$

Поэтому

$$I_{-7/2} = I(t)\big|_{t=1} = \frac{16}{15}\pi, \quad I_{-5/2} = \frac{\partial I(t)}{\partial t}\bigg|_{t=1} = \frac{8}{3}\pi, \quad \ldots,$$

$$I_{-7/2+n} = \frac{16}{15}\pi \cdot \frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}-1\right)\ldots\left(\frac{5}{2}-(n-1)\right), \quad n = 1, 2, 3\ldots,$$

и наше температурное разложение можно выписать до любого порядка:

$$\Omega = -V\mu^{5/2}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{16}{15}\pi\left\{1 + \frac{5}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 - \frac{7}{384}\pi^4\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^4 - \frac{155}{21\,504}\pi^6\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^6 + \ldots\right\},$$

$$N = V\mu^{3/2}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{8}{3}\pi\left\{1 + \frac{1}{8}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \frac{7}{640}\pi^4\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^4 + \frac{217}{21\,504}\pi^6\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^6 + \ldots\right\}.$$

Мы не получили сейчас нового результата: ряд для $N$ совпадает с рядом, полученным в § 2, п. в), а для $\Omega$ — с рядом для $-2\mathscr{E}/3$, полученным там же. Но этот метод получения низкотемпературного разложения для ферми-интегралов оказывается эффективным в случаях, когда структура функции $E_p$ более сложна, чем изотропная структура $p^2/2m$, как это, в частности, имеет место при движении электроиов в магнитном поле. ▷

**Задача 18.** Используя метод расчета фермиевских интегралов, предложенный в предыдущей задаче, определить в переменных $(\theta, V, N, H)$ намагничение $\chi$ вырожденного газа свободных электронов.

*Решение.* Динамическая часть проблемы нами была рассмотрена при исследовании невырожденного случая. Она сохраняется полностью и здесь. Сумма $z$ тоже уже посчитана (см. задачу 16). Имеем для случая $E_k = \frac{p_z^2}{2m} + 2\beta H\left(n + \frac{1}{2}\right) - \beta H\sigma$

$$z(\theta/\xi) = \sum_k \exp\left\{-\frac{E_k}{\theta}\xi\right\} = \frac{VeH}{(2\pi\hbar)^2 c}\,\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{\sqrt{\xi}}\,\operatorname{cth}\frac{\beta H}{\theta}\xi,$$

поэтому после замены $\xi = z\theta/\mu$ получаем

$$\Omega = -\frac{V(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\mu^{5/2}\frac{\sqrt{\pi}}{i}\int_{\mu\sigma/\theta-i\infty}^{\mu\sigma/\theta+i\infty}\left(\frac{\pi\theta}{\mu}z \Big/ \sin\frac{\pi\theta}{\mu}z\right)\frac{e^z}{z^{7/2}}\,\frac{\beta H}{\mu}\,z\operatorname{cth}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)dz,$$

$$N = -\frac{d\Omega}{d\mu} = -\frac{V(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\mu^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{i}\int_{\mu\sigma/\theta-i\infty}^{\mu\sigma/\theta+i\infty}\left(\frac{\pi\theta}{\mu}z \Big/ \sin\frac{\pi\theta}{\mu}z\right)\frac{e^z}{z^{5/2}}\,\frac{\beta H}{\mu}\,z\operatorname{cth}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)dz.$$

Путь интегрирования вдоль вертикальной прямой (рис. 97) можно деформировать так, загибая его концы налево, что он распадается на петлю $C_0$, охватывающую точку ветвления $z = 0$,

и серию пар контуров $C_n$, $n = 1, 2, 3, \ldots$, охватывающих полюса $z = \pm i(\pi\mu/\beta H)n = z_n$, вблизи которых, т. е. при $z = z_n + \zeta$, где $|\zeta| \to 0$,

$$\operatorname{cth}\left(\frac{\beta H}{\mu} z\right) = -i \operatorname{ctg}\left(\pm\pi n - i\frac{\beta H}{\mu}\zeta\right) \to \frac{\mu}{\beta H}\frac{1}{\zeta}.$$

Любой вклад от пары контуров $C_n$ можно рассчитать с помощью вспомогательного интеграла

$$I(\alpha, n) = \frac{\sqrt{\pi}}{i}\int\limits_{C_n}\left(\frac{\pi\theta}{\mu}z \Big/ \sin\frac{\pi\theta}{\mu}z\right)\frac{e^{\alpha z}}{z^{7/2}}\times$$

$$\times\frac{\beta H}{\mu}z\operatorname{cth}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)dz =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{i}\cdot 2\pi i\left\{\left(\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\Big/\operatorname{sh}\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\right)\left(\frac{\beta H}{\mu\pi n}\right)^{5/2}\times\right.$$

$$\left.\times\left[\exp\left\{i\left(\alpha\frac{\mu}{\beta H}\pi n - \frac{5}{4}\pi\right)\right\} + \text{сопр}\right]\right\} =$$

$$= 4\pi^{3/2}\left(\frac{\beta H}{\pi\mu n}\right)^{5/2}\left(\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\Big/\operatorname{sh}\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\right)\times$$

$$\times\cos\left(\alpha\frac{\mu}{\beta H}\pi n - \frac{5}{4}\pi\right).$$

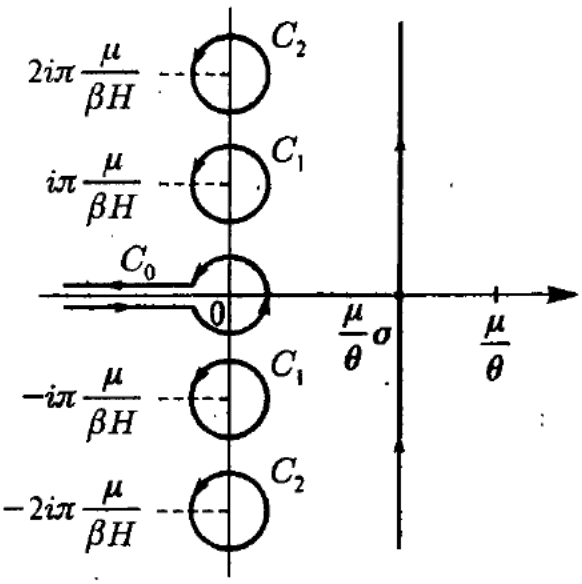



**Рис. 97.** Контур интегрирования в формуле, определяющей потенциал $\Omega$ электронного газа в магнитном поле

Действительно,

$$I_{-7/2}(n) = I(\alpha, n)\Big|_{\alpha=i},$$

$$I_{-5/2}(n) = \frac{\partial I(\alpha, n)}{\partial\alpha}\Big|_{\alpha=i} = -4\pi^{3/2}\left(\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\Big/\operatorname{sh}\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\right)\cdot\left(\frac{\beta H}{\pi\mu n}\right)^{3/2}\sin\left(\frac{\pi\mu n}{\beta H} - \frac{5}{4}\pi\right)$$

и т. д. Интеграл по контуру $C_0$ можно рассчитать в случае $\beta H \ll \mu$ (реальный случай, так как $\beta = e\hbar/2mc \cong 0{,}9\cdot 10^{-20}$ эрг/Гс или $\beta/k \cong 0{,}67\cdot 10^{-3}$ град/Гс, в то время как $\mu \sim \varepsilon_F \sim 10^5$ град) и в случае низких температур $\pi\theta \ll \mu$ (тоже реалистический случай для электронов в металле). Для этого надо воспользоваться температурным разложением функции $\frac{\pi\theta z}{\mu}\Big/\sin\frac{\pi\theta z}{\mu}$ (см. задачу 17) и разложить в ряд по магнитному полю величину $z(\theta)$:

$$\frac{\beta H}{\mu}z\operatorname{cth}\frac{\beta H}{\mu}z = 1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)^2 - \frac{1}{45}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)^4 + \frac{2}{945}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)^6 - \frac{1}{4725}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)^8 + \ldots.$$

Ограничиваясь, как всегда, только первой поправкой, имеем для вклада от контура $C_0$ в потенциал $\Omega$

$$I_{-7/2}(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{i}\int\limits_{C_0}\left(1 + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 z^2 + \ldots\right)\frac{e^z}{z^{7/2}}\left(1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 z^2 + \ldots\right)dz =$$

$$= I_{-7/2} + I_{-3/2}\left[\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2\right] + \ldots,$$

где $I_{-7/2} = 16\pi/15$, $I_{-3/2} = 4\pi$, ... — вычисленные нами ранее величины. Опуская для простоты температурные поправки (читатель без труда может восстановить их самостоятельно), будем иметь

$$I_{-7/2}(0) = \frac{16}{15}\pi + \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 + \ldots.$$

Аналогично вклад от интегрирования по $C_0$ в величину $N$ будет иметь вид

$$I_{-5/2}(0) = I_{-5/2} + \frac{1}{3}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 I_{-1/2} + \ldots = \frac{8}{3}\pi + \frac{2}{3}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 + \ldots,$$

и поэтому в этом упрощенном случае

$$\Omega_0 = -V\mu^{5/2}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{16}{15}\pi\left\{1 + \frac{5}{4}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 + \ldots\right\},$$

$$N = V\mu^{3/2}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{8}{3}\pi\left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 + \ldots\right\} = V\mu_0^{3/2}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{8}{3}\pi.$$

Из последнего соотношения следует решение для зависимости от поля $H$ химического потенциала

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} = 1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\beta H}{\mu}\right)^2 + \ldots, \quad \mu = \mu_0\left(1 - \frac{1}{6}\left(\frac{\beta H}{\mu_0}\right)^2 + \ldots\right).$$

Намагничение системы в случае слабого поля $H$, когда вклады от контуров $C_n$ несущественны, и в случае $\theta = 0$ будет равно

$$M_0 = \frac{1}{V}\left(-\frac{\partial\Omega_0}{\partial H}\right)_\mu\Bigg|_{\substack{\theta=0\\H\to 0}} = \mu^{5/2}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{4}{3}\pi\frac{2\beta^2 H}{\mu^2} = \beta n\frac{\beta H}{\mu_0} + \ldots.$$

Этот ответ для намагничения полностью вырожденного электронного газа включает как учет спинового парамагнетизма (W. Pauli, 1927) $M_\sigma/\beta n = \beta H/(2/3)\varepsilon_F$, так и диамагнетизма, возникающего за счет изменения характера квантового движения зарядов в магнитном поле (Л. Д. Ландау, 1930), $M_{\text{диа}} = -\frac{M_\sigma}{3}$.

В общем случае формулы довольно сложны:

$$\Omega = -\frac{V(2m)^{3/2}\mu^{5/2}}{(2\pi\hbar)^3}\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{i}\int_{C_0}\left(\frac{\pi\theta z}{\mu}\Big/\sin\frac{\pi\theta z}{\mu}\right)\frac{e^z}{z^{7/2}}\frac{\beta H}{\mu}z\operatorname{cth}\left(\frac{\beta H}{\beta}z\right)dz + \right.$$
$$\left. + \sum_{n=1}^{\infty}4\pi^{3/2}\left(\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\Big/\operatorname{sh}\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\right)\left(\frac{\beta H}{\pi\mu n}\right)^{5/2}\cos\left(\frac{\pi\mu n}{\beta H} - \frac{5}{4}\pi\right)\right\},$$

$$N = \frac{V(2m)^{3/2}\mu^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{i}\int_{C_0}\left(\frac{\pi\theta z}{\mu}\Big/\sin\frac{\pi\theta z}{\mu}\right)\frac{e^z}{z^{5/2}}\frac{\beta H}{\mu}z\operatorname{cth}\left(\frac{\beta H}{\mu}z\right)dz - \right.$$
$$\left. - \sum_{n=1}^{\infty}4\pi^{3/2}\left(\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\Big/\operatorname{sh}\frac{\pi^2\theta n}{\beta H}\right)\left(\frac{\beta H}{\pi\mu n}\right)^{3/2}\sin\left(\frac{\pi\mu n}{\beta H} - \frac{5}{4}\pi\right)\right\}.$$

Однако даже простого знакомства с ними достаточно, чтобы понять, что та часть их, которая связана с интегрированием по контуру $C_0$, дает описание, так сказать, традиционной парамагнитной (подправленной на диамагнетизм) реакции системы, тогда как суммы по $n$, образовавшиеся после выполнения интегрирования по парам контуров $C_n$, содержат совершенно новый эффект: появляется осцилляторная зависимость всех термодинамических характеристик (включая, конечно, намагничение, см. рис. 98) от величины $\mu/\beta H$. Основная гармоника этих осцилляции происходит от членов с $n = 1$

$$M_{\text{осц}} \sim \cos\left(\frac{\mu}{2\beta H}\cdot 2\pi + \varphi\right)$$

с «периодом» по обратной величине магнитного поля

$$\Delta\left(\frac{\mu}{2\beta H}\right) = \pm 1, \pm 2, \ldots.$$

Это — эффект де Гааза — ван Альфена (W. De Haas, P. van Alphen, 1930), обнаруженный первоначально у висмута при температуре ниже 20 К, а затем у большинства металлов и графита.

Так как эффект весьма чувствителен к температурному размытию, то для его обнаружения понадобились поля напряженностью в десятки килогаусс (в импульсах — сотни). Эффект чувствителен также и к поворотам магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям ионной решетки металла (в нашем изотропном случае в формулах участвует только $\mu \cong p_F^2/2m$, поверхность Ферми сферична) и тем служит одним из методов для экспериментального воссоздания геометрической структуры поверхности Ферми для данного образца металла. Теоретическое объяснение эффекта осцилляций намагничения в зависимости от величины магнитного поля было дано впервые Пайерлсом (R. Peierls, 1933). ▷

**Задача 19.** Исследовать термодинамические свойства двумерного идеального нерелятивистского ферми-газа.

*Решение.* В двумерном случае, обозначая $L_x L_y = V$, $p^2/2m = \varepsilon$, имеем

$$\sum_p f\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^2}\int f\left(\frac{p^2}{2m}\right) dp_x dp_y = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^\infty f\left(\frac{p^2}{2m}\right) 2\pi p\, dp = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^2}\cdot 2\pi m\int_0^\infty f(\varepsilon)\, d\varepsilon.$$

В случае $\theta = 0$ условие $N = \sum_n n_p$ дает сразу

$$p_F = \hbar\left(2\pi\frac{N}{V}\right)^{1/2}; \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(2\pi\frac{N}{V}\right).$$

В случае $\theta \neq 0$ уравнение для химического потенциала разрешается точно:

$$N = N\frac{2m}{p_F^2}\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta}+1} = N\frac{\theta}{\varepsilon_F}\ln\left(1+e^{\mu/\theta}\right),$$

откуда

$$e^{\mu/\theta} = e^{\varepsilon_F/\theta} - 1, \quad \mu = \theta\ln\left(e^{\varepsilon_F/\theta}-1\right) = \varepsilon_F + \theta\ln\left(1-e^{-\varepsilon_F/\theta}\right).$$

Желая представить этот результат в форме традиционных разложений:

$$\mu = \begin{cases} \varepsilon_F - \theta^{-\varepsilon_F/\theta} + \ldots & \text{в случае } \theta \ll \varepsilon_F, \\ \theta\ln(\varepsilon_F/\theta) + \ldots & \text{в случае } \theta \gg \varepsilon_F, \end{cases}$$

мы обнаруживаем (см. обсуждение в § 2, п. в)–2), что при $\theta/\varepsilon_F \ll 1$ химический потенциал степенных членов по $\theta/\varepsilon_F$ не содержит вообще.

Для внутренней энергии при $\theta \ll \varepsilon_F$ получаем, заимствуя значение интеграла $I_1$ из задачи 6,

$$\frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{1}{N}\sum_p \frac{p^2}{2m}n_p = \frac{1}{\varepsilon_F}\int_0^\infty \frac{\varepsilon\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta}+1} = \frac{1}{2}\varepsilon_F\left(1+\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right)$$

(следующие члены пропорциональны $e^{-\mu/\theta}$), откуда для теплоемкости

$$c_{VN} = \frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta}{\varepsilon_F} + \ldots.$$

В высокотемпературном случае мы могли бы воспользоваться общей формулой для энергии невырожденного идеального газа (см. гл. 2, § 1, п. е) данного тома), рассчитав для двумерного случая величину

$$I(\theta) = \frac{1}{N}\sum_p \exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta}\right\} = \frac{\theta}{\varepsilon_F},$$

которая после подстановки ее (а также величины $I(\theta/2)$) в формулу для удельной внутренней энергии приведет к результату

$$\varepsilon \cong \theta + \frac{1}{4}\varepsilon_F,$$

недостаточному для расчета квантовой поправки к теплоемкости системы $c_{VN} = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}$. С целью получения следующего члена высокотемпературного разложения положим $x = p^2/(2m\theta)$ и запишем величину $\varepsilon$ в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{N}\sum_p \frac{p^2}{2m\theta} n_p = \frac{\theta^2}{\varepsilon_F}\int_0^\infty x\,dx\,e^{-x}e^{\mu/\theta}\left(1+e^{-x}e^{\mu/\theta}\right)^{-1}.$$

Так как в области $\theta \gg \varepsilon_F$

$$e^{\mu/\theta} = e^{\varepsilon_F/\theta} - 1 = \frac{\varepsilon_F}{\theta} + \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_F}{\theta}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\varepsilon_F}{\theta}\right)^3 + \ldots,$$

то для внутренней энергии, избавляясь от знаменателя в вышеприведенной формуле, получаем разложение

$$\varepsilon = \frac{\theta^2}{\varepsilon_F}\int_0^\infty x\,dx\,e^{-x}e^{\mu/\theta}\left(1 - e^{-x}e^{\mu/\theta} + e^{-2x}e^{2\mu/\theta} + \ldots\right),$$

которое после взятия элементарных интегралов приводит к результату

$$\varepsilon = \theta + \frac{1}{4}\varepsilon_F + \frac{1}{36}\frac{\varepsilon_F^2}{\theta} + \ldots,$$

что дает для теплоемкости в высокотемпературной области

$$c_{VN} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = 1 - \frac{1}{36}\left(\frac{\varepsilon_F}{\theta}\right)^2 + \ldots.$$

Общий вид температурной зависимости теплоемкости двумерного идеального ферми-газа представлен на рис. 128 (см. также комментарий к задаче 53). Легко показать, что в двумерном случае (аналогичный расчет см. § 2, п. а))

$$\Omega = -\theta\sum_p \ln\left(1 + \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta}\right\}\right) = -\mathcal{E},$$

что позволяет сразу, не делая дополнительных расчетов, получить уравнение состояния

$$pv = \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N}.$$

Своеобразны магнитные свойства системы — появляется анизотропия. Если вектор магнитного поля лежит в плоскости системы, то ее реакция на поле $H$ чисто спиново-парамагнитная. Как в задаче 13, имеем

$$M = \beta\frac{N_+ - N_-}{V}, \quad N = N_+ + N_-,$$

где

$$N_\pm = \frac{N}{2}\frac{\theta}{\varepsilon_F}\ln\left(1 + \exp\left\{\frac{\mu \pm \beta H}{\theta}\right\}\right).$$

Уравнение $N = N_+ + N_-$ разрешается относительно химического потенциала довольно просто:

$$\eta = e^{\mu/\theta} = -\operatorname{ch}\frac{\beta H}{\theta} + \sqrt{\operatorname{sh}^2\frac{\beta H}{\theta} + e^{2\varepsilon_F/\theta}},$$

отсюда следует

$$\frac{M}{\beta n} = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{\theta}{2\varepsilon_F}\ln\frac{\left(1+\eta e^{(\beta H)/\theta}\right)}{\left(1+\eta e^{-(\beta H)/\theta}\right)}.$$

Для восприимчивости получаем

$$\chi = \lim \frac{M}{H}\bigg|_{H\to 0} = \begin{cases} \beta^2 n/\varepsilon_F & \text{в случае } \theta \ll \varepsilon_F, \\ \beta^2 n/\theta & \text{в случае } \theta \gg \varepsilon_F, \end{cases}$$

Если же магнитное поле перпендикулярно плоскости системы $(x, y)$, то свободного движения вдоль оси $z$ уже нет, зато возникает орбитальное движение в плоскости системы, и часть паулевского парамагнетизма будет скомпенсирована диамагнетизмом Ландау. Рассмотрение проблемы в невырожденном случае повторяет исследование, выполненное в задаче 16, с той только разницей, что при подсчете суммы $z$ из нее следует исключить множитель $(2\pi m\theta)^{1/2}$, который не содержит магнитного поля и в зависящую от $\beta H$ часть $\ln z$ не входит. В случае же $\theta \ll \varepsilon_F$ следует использовать метод, предложенный в задаче 18. Не вдаваясь в детали выкладок, несколько отличных от трехмерного случая (в интегралах, определяющих исходные выражения для $\Omega$ и $N$ в двумерном случае будут стоять целые степени переменной $z$ и химического потенциала $\mu$), отметим, что в случае $H \to 0$ мы получим, как и в трехмерном варианте, уменьшение полученной выше паулевской восприимчивости на одну треть и, конечно, ванальфеновские осцилляции восприимчивости с периодами по обратной величине магнитного поля $\Delta(\varepsilon_F/2\beta H) = \pm 1, \pm 2 \ldots$. Удельная свободная энергия $f = (\Omega + \mu N)/N$ и основной член в относительной намагниченности при $\theta \ll \varepsilon_F$ и $\beta H \ll \pi^2\theta$ имеют вид (см. рис. 98)

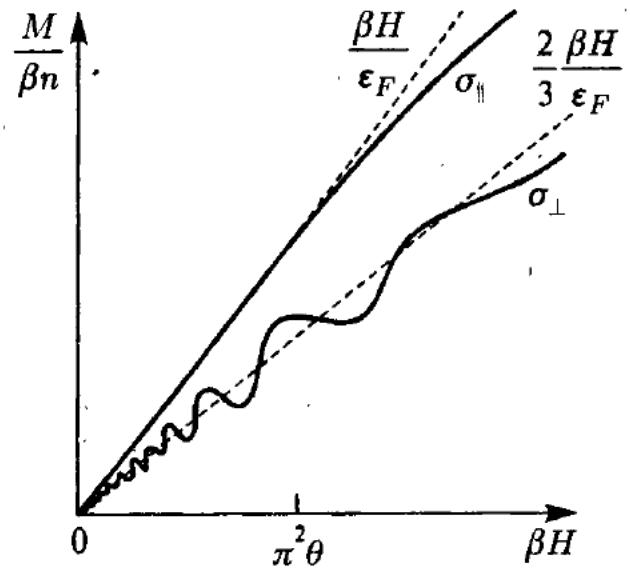



**Рис. 98.** Характер зависимости намагничения вырожденного двумерного электронного газа от величины магнитного поля в случаях его продольной и поперечной ориентации по отношению к плоскости системы

$$f = \frac{1}{2}\varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}\frac{\theta^2}{\varepsilon_F} - \frac{1}{3}\frac{(\beta H)^2}{\varepsilon_F} + \frac{\beta H\theta}{\varepsilon_F}\exp\left\{-\frac{\pi^2\theta}{\beta H}\right\}\cos\left(2\pi\frac{\varepsilon_F}{2\beta H}\right) + \ldots,$$

$$\frac{M}{\beta n} = -\frac{\partial f}{\partial(\beta H)} = \frac{2}{3}\frac{\beta H}{\varepsilon_F} - \frac{\pi\theta}{\beta H}\exp\left\{-\frac{\pi^2\theta}{\beta H}\right\}\sin\left(2\pi\frac{\varepsilon_F}{2\beta H}\right) + \ldots. \quad \triangleright$$

## § 4. Релятивистский ферми-газ

**Задача 20.** Рассчитать термодинамические характеристики идеального ферми-газа, энергия частиц которого зависит от импульса линейно, $E_p = pc$ ($c$ — скорость света).

*Решение.* В случае $E_p = pc$ мы имеем (см. задачу 4) $pv = \varepsilon/3$, и поэтому для решения задачи необходимо рассчитать только удельную внутреннюю энергию $\varepsilon = \mathcal{E}/N$, исключив из нее химический потенциал $\mu = \mu(\theta, v)$.

Положив $\theta = 0$, определим масштабные единицы импульса и энергии (для конкретности считаем $\gamma = 2$, т. е. спин частиц $s = 1/2$):

$$N = \sum_p n_p = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{4}{3}\pi p_F^3, \quad p_F = \hbar\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}, \quad \varepsilon_F = p_F c.$$

При $\theta \neq 0$ имеем

$$1 = \frac{1}{N}\sum_p n_p = \frac{1}{N}\frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}4\pi\int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{(pc-\mu)/\theta}+1} = \frac{3}{\varepsilon_F^3}I_2,$$

$$\varepsilon = \frac{1}{N}\sum_p pcn_p = \frac{1}{N}\frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}4\pi\int_0^\infty \frac{pcp^2\,dp}{e^{(pc-\mu)/\theta}+1} = \frac{3}{\varepsilon_F^3}I_3,$$

где (см. § 2 основного текста)

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta}+1} = \begin{cases} \dfrac{\mu^3}{3}\left(1+\pi^2\left(\dfrac{\theta}{\mu}\right)^2+\ldots\right) & \text{в случае } \theta \ll \mu\,, \\ e^{\mu/\theta}\cdot 2\theta^3+\ldots & \text{в случае } \theta \gg |\mu|\,, \end{cases}$$

$$I_3 = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta}+1} = \begin{cases} \dfrac{\mu^4}{4}\left(1+2\pi^2\left(\dfrac{\theta}{\mu}\right)^2+\ldots\right) & \text{в случае } \theta \ll \mu\,, \\ e^{\mu/\theta}\cdot 6\theta^4+\ldots & \text{в случае } \theta \gg |\mu|\,. \end{cases}$$

Отметим, кстати, что температурное разложение $I_2$ продолжается только до $(\theta/\mu)^4$, а $I_3$ — до $(\theta/\mu)^6$, далее уже идут члены, пропорциональные $\exp\{-\mu/\theta\}$. Разрешая первое соотношение относительно химического потенциала, получаем в области низких температур

$$\mu = \varepsilon_F\left(1-\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right), \quad \theta \ll \varepsilon_F,$$

а в области высоких (невырожденный газ)

$$e^{\frac{\mu}{\theta}} \cong \frac{1}{6}\left(\frac{\varepsilon_F}{\theta}\right)^3, \quad \mu = -3\theta\ln\frac{\theta}{\varepsilon_F} - \theta\ln 6, \quad \theta \gg \varepsilon_F.$$

Для удельной внутренней энергии при $\theta \ll \varepsilon_F$ после подстановки в формулу для $I_2$ величины $\mu^4$ получаем

$$\varepsilon = \frac{3}{4}\varepsilon_F\left(1+\frac{2}{3}\pi^2\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right), \quad \theta \ll \varepsilon_F$$

а в невырожденном случае после исключения $\exp\{\mu/\theta\}$

$$\varepsilon = 3\theta, \quad \theta \gg \varepsilon_F,$$

откуда для теплоемкости имеем

$$c_{VN} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \cong \begin{cases} \pi^2\dfrac{\theta}{\varepsilon_F} & \text{в случае } \theta \ll \varepsilon_F, \\ 3 & \text{в случае } \theta \gg \varepsilon_F \end{cases}$$

(классический результат полностью согласуется с теоремой о равнораспределении для случая $E_p = pc$, см. гл. I данного тома, задачу 44). Уравнение состояния имеет вид

$$pv = \frac{1}{3}\varepsilon \cong \begin{cases} \dfrac{1}{4}\varepsilon_F\left(1+\dfrac{2}{3}\pi^2\left(\dfrac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right) & \text{в случае } \theta \ll \varepsilon_F, \\ \theta & \text{в случае } \theta \gg \varepsilon_F\,, \end{cases}$$

Заметим в заключение, что ультрарелятивистская модель идеального ферми-газа, для которой энергия $E_p = \sqrt{p^2c^2+m^2c^4}$ заменяется на $E_p = pc$, из частиц с отличной от нуля массой покоя $m$ не реализуется при $\theta \ll \varepsilon_F$, так как те частицы из заполненной сферы Ферми, которые находятся вблизи ее центра $p = 0$, ультрарелятивистскими никогда не являются. Исключение составляет газ нейтрино (пока мы считаем, что для него $m = 0$), однако, исключая, пожалуй, только реликтовый нейтринный газ, мы не имеем оснований предполагать, что в природе существуют еще примеры равновесных систем из таких частиц. ▷

**Задача 21.** Рассчитать энергию основного состояния идеального ферми-газа из частиц, учитывая релятивистскую зависимость их энергии от импульса.

*Решение.* В отличие от предыдущей задачи теперь

$$E_p = \sqrt{p^2c^2+m^2c^4} = \begin{cases} mc^2+\dfrac{p^2}{2m}\left(1-\dfrac{1}{4}\dfrac{p^2}{m^2c^2}+\ldots\right) & \text{в случае } p \ll mc\,, \\ pc\left(1+\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{mc}{p}\right)^2+\ldots\right) & \text{в случае } p \gg mc\,, \end{cases}$$

Значение граничного импульса Ферми от вида функции $E_p$ не зависит, поэтому

$$p_F = \hbar\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \sqrt{p_F^2c^2 + m^2c^4}.$$

Для энергии основного состояния имеем

$$\mathscr{E} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^{p_F} 4\pi p^2\, dp\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}.$$

Введем безразмерную переменную интегрирования $\xi = p/mc$ и безразмерный импульс Ферми

$$\xi_F = \frac{p_F}{mc} = \frac{\hbar}{mc}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}.$$

Тогда для удельной внутренней энергии при $\theta = 0$ получим

$$\varepsilon = \frac{\mathscr{E}}{N} = 3mc^2\frac{1}{\xi_F^3}I(\xi_F),$$

где

$$I(\xi_F) = \int_0^{\xi_F} d\xi\cdot\xi^2\sqrt{\xi^2+1} = \frac{1}{4}\xi_F\left(\xi_F^2+1\right)^{3/2} - \frac{1}{8}\xi_F\left(\xi_F^2+1\right)^{1/2} - \frac{1}{8}\ln\left(\xi_F + \sqrt{\xi_F^2+1}\right)$$

(нижняя подстановка $\xi = 0$ вклада не дает). В частных случаях (нерелятивистском и ультрарелятивистском) получаем знакомые результаты

$$\varepsilon = \begin{cases} \dfrac{3mc^2}{\xi_F^3}\cdot\dfrac{1}{3}\xi_F^3\left(1 + \dfrac{3}{10}\xi_F^2 + \ldots\right) = mc^2 + \dfrac{3}{5}\dfrac{p_F^2}{2m} + \ldots & \text{в случае } p_F \ll mc, \\ \dfrac{3mc^2}{\xi_F^3}\cdot\dfrac{1}{4}\xi_F^4\left(1 + \dfrac{1}{\xi_F^2} + \ldots\right) = \dfrac{3}{4}p_Fc\left(1 + \left(\dfrac{mc}{p_F}\right)^2 + \ldots\right) & \text{в случае } p_F \gg mc, \end{cases}$$

Остановимся кратко на физических обстоятельствах, связанных с рассмотренной задачей. Традиционно равновесный релятивистский ферми-газ связывают с электронным газом в белых карликах («старые» звезды, состояние которых в некотором смысле близко к термодинамически равновесному). Приведем некоторые численные оценки для этого случая. Массовая плотность карлика порядка $10^7$ г/см$^3$ (в $10^7$ раз больше плотности Солнца). Основной состав — $\alpha$-частицы и электроны (по два на каждую $\alpha$-частицу). Так как

$$\frac{m_\alpha}{m_e} \cong 4\cdot 2\cdot 10^3, \quad m_e \cong 10^{-27}\text{ г},$$

то плотность числа электронов оказывается порядка $N/V \sim 2\cdot 10^{30}$ см$^{-3}$. При такой высокой плотности критерий «интегральной» идеальности (см. § 2, п. в 3) выполняется с большим запасом, $\overline{\varepsilon_{\text{кул}}}/\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} \sim 2\cdot 10^{-3}$, т. е. идеальность системы обеспечена в самом грубом смысле.

Далее, рассчитывая для указанной плотности энергию Ферми, получаем, что $\varepsilon_F \sim 1{,}5\cdot 10^{-6}$ эрг$\cong 10^{10}$ К, в то время как температура карлика (порядка солнечной) $\theta \sim 10^7$ К, т. е. $\theta/\varepsilon_F \sim 10^{-3}$, и электронный газ оказывается глубоко вырожденным. Температурные поправки к химическому потенциалу, внутренней энергии, теплоемкость и т. д. в случае $p_F \ll mc$ считаются по нерелятивистским формулам (см. § 2, п. в 2), при $p_F \gg mc$ — ультрарелятивистским (см. предыдущую задачу), в промежуточной области — с помощью ЭВМ. Так как $mc^2 \sim 10^{10}$ К, то приведенный выше пример $N/V \sim 2\cdot 10^{30}$ как раз попадает в этот промежуточный случай ввиду того, что $\varepsilon_F \sim 10^{10}$ К.

Заметим в заключение, что случаи $\varepsilon_F \gg mc^2$, $\theta \gg mc^2$ связаны с появлением в системе еще одной компоненты — газа позитронов. При указанной плотности электрон-позитронный газ остается идеальным, но фактор $\gamma$ равен уже не двум, а, грубо говоря, четырем (избыток электронов над позитронами фиксирован, он обеспечивает электрическую нейтральность всей системы в целом). ▷

**Задача 22.** Считая, что электрон-позитронная система находится в состоянии термодинамического равновесия с электромагнитным излучением (с газом фотонов), определить зависимость от температуры $\theta$ плотности числа электронов $N_-/V = n_-$ и позитронов $N_+/V = n_+$. В ультрарелятивистском случае сравнить их с плотностью фотонного газа $n_\gamma$, а плотности их энергий $u_\pm = \mathscr{E}/V$ — с плотностью энергии равновесного электромагнитного излучения $u_\gamma = \sigma\theta^4$.

*Решение.* Так как «химическая» реакция (см. том 1, гл. 1, задачу 58) в данном случае имеет вид

$$e_- + e_+ = n\gamma,$$

то условие равновесия такой системы, учитывая, что химический потенциал $\mu_\gamma$, равновесного излучения равен нулю, запишется как

$$\mu_- + \mu_+ = n\mu_\gamma = 0.$$

В нерелятивистском случае, когда $\varepsilon_F \ll mc^2$, $\theta \ll mc^2$, можно положить (см. предыдущую задачу) $E_p = mc^2 + p^2/2m$, и мы получим (аналогичная ситуация с щелью в энергетическом спектре была рассмотрена в задачах 11 и 12)

$$n_\mp = \frac{1}{V}\sum_p (n_p)_\mp = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{\frac{\mu_\mp - mc^2}{\theta}\right\}\int \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}4\pi p^2\,dp =$$

$$= \frac{2(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{-\frac{mc^2}{\theta}\right\}\exp\left\{\frac{\mu_\mp}{\theta}\right\},$$

откуда, обозначая плотность избыточных электронов как $n = N/V$ (их заряд компенсируется $\alpha$-частицами), получаем для $n_+$ и $n_-$ два уравнения

$$n_- = n + n_+,$$

$$n_+ n_- = \left(\frac{2(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{-\frac{mc^2}{\theta}\right\}\right)^2 \exp\left\{\frac{\mu_+ + \mu_-}{\theta}\right\} = \frac{4(2\pi m\theta)^3}{(2\pi\hbar)^6}\exp\left\{-\frac{2mc^2}{\theta}\right\}.$$

Решение их имеет вид

$$n_- = n + n_+ = \frac{n}{2} + \left(\frac{n^2}{4} + 4\left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \exp\left\{-\frac{2mc^2}{\theta}\right\}\right)^{1/2} \cong n\left(1 + \frac{4}{n^2}\left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \exp\left\{-\frac{2mc^2}{\theta}\right\}\right).$$

В ультрарелятивистском случае, полагая, что при достаточной плотности электронного и позитронного газов избыток электронного газа $n$ несуществен, мы должны положить $\mu_- = \mu_+$, откуда сразу следует, что $\mu_+ = \mu_- = 0$ и что

$$n_- = n_+ = \frac{1}{V}\sum_p n_p\big|_{\mu=0} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{4\pi p^2\,dp}{e^{E_p/\theta} + 1}.$$

Ограничиваясь приближением $E_p = pc$ и вводя переменную $pc/\theta = x$, получим

$$n_- = n_+ = \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x + 1}.$$

Вспоминая, что равновесная плотность числа фотонов равна (см. гл. 2, § 4 данного тома)

$$n_\gamma = \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} \cong 0{,}244\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3$$

и что (см. задачу 5)

$$\int_0^\infty \frac{x^{p-1}\,dx}{e^x+1} = (1-2^{1-p})\int_0^\infty \frac{x^{p-1}\,dx}{e^x-1} = (1-2^{1-p})\Gamma(p)\zeta(p),$$

получим, что равновесная плотность числа электронов и позитронов

$$n_- = n_+ = \frac{3}{4}n_\gamma.$$

Аналогично проводится расчет плотности энергии $u = \mathscr{E}/V$ электронного и позитронного газов:

$$u_- = u_+ = \frac{1}{V}\sum_p E_p n_p = \frac{\theta^4}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x+1} = \frac{7}{8}u_\gamma,$$

где $u_\gamma$ — энергия равновесного электромагнитного излучения:

$$u_\gamma = \sigma\theta^4 = \frac{\theta^4}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3}\,\frac{\pi^4}{15}\theta^4.$$

Расчет теплоемкости $c_{VN} = \partial\varepsilon/\partial\theta$, уравнения состояния $pv = \varepsilon/3$, энтропии и т. д. предоставляется читателю (см. также том 1, гл. 1, задачу 22). ▷

**Задача 23.** Исходя из модели адронного мешка и данных о плотности числа нуклонов в нем:

А. Оценить в квантовомеханическом варианте плотность числа частиц вырожденного газа кварков, образующих это адронное состояние, и «внешнее» давление, необходимое для удержания этого газа внутри мешка.

Б. Предполагая, что состояние внутри мешка реализуется как высокотемпературная кварк-глюонная плазма, оценить ее температуру, химический потенциал газа кварков и плотность их числа частиц, сопоставив ее с плотностью числа глюонов в системе.

Релятивистская часть данной задачи нашла свое применение в модельных построениях квантовой хромодинамики для получения грубых оценок характерных для многочастичных систем свойств и качеств этих моделей. Вторжению макроскопической идеологии в супермикроскопическую область с использованием специфических для термодинамической теории величин и понятий (таких, как температура, химический потенциал, энтропия, аддитивные свойства системы и т. д.) для описания систем, имеющих размеры ядер, измеряемые в единицах $\mathrm{fm} = 10^{-13}$ см, вряд ли можно подыскать научное оправдание, так как все эти понятия органично связаны с системами совсем иных масштабов (см. том 1). Но пробный «эксперимент» привлекателен хотя бы тем, что он, являясь чисто «теоретическим» и достаточно элементарным, не требует особых усилий для его реализации и проведения необходимых оценок.

Еще в 1950 г. великий Ферми использовал термодинамические понятия и модель равновесного излучения при рассмотрении множественного рождения $\pi$-мезонов, возникающих в промежуточном состоянии в результате столкновения частиц высокой энергии. Это придает нам смелость при подходе к рассмотрению кварк-глюонной системы методами статистической теории, хотя, следуя примеру божества, мы можем, забывшись, попасть в незавидное положение того быка, которому по природе своей подобные деяния недозволены.

Ниже мы рассмотрим только одну такую модельную задачу, которая в высокотемпературном варианте является откровенным слепком только что рассмотренной задачи об ультрарелятивистской электрон-позитронной плазме.

*Решение.* Рассматриваемая в задаче модель требует пояснений. Не давая себя увлечь детской игрой, которую придумали взрослые дяди, ограничимся необходимым для нас самым минимумом сведений, касающихся схемы квантовой хромодинамики.

1. Адроны, в нашем случае только протоны и нейтроны (без полей $\pi$-мезонов), комплектуются из кварков (упомянутые нуклоны — из трех), которые являются ферми-частицами с отличной от нуля массой покоя, имеют спин $1/2$, электрический заряд $2/3$ и $-1/3$ и дополнительно цветовой заряд трех видов: красный, зеленый и синий (их смесь в равных долях полагается нейтральным цветовым зарядом и условно считается белым цветом). Кварки различаются по ароматам, число которых с того времени, как их в 1964 г. придумали, увеличивалось и стало уже более пяти. Нам нужны для формирования нуклонов только первые два из них: u- и d-кварки (*up and down*) без странностей, очарований и т. д. Взаимодействие кварков друг с другом не только сильное (их до сих пор не удалось обнаружить в свободном друг от друга состоянии, они все время как бы склеены), но и своеобразное: оно растет с увеличением расстояния между ними предположительно по закону $U(r) \sim r^a$ при малых $r$, где $a > 0$, и резко возрастает, стремясь к $+\infty$, когда $r$ достигает размеров адрона. Разорвать кварки, т. е. создать цветовой ион, благодаря этому неубывающему с ростом $r$ взаимодействию не удается (впрочем как и ион дробного электрического заряда), и это удержание цвета (*colour confinement*) является одной из наиболее характерных особенностей кварковой модели. Образно говоря, поле $U(r)$ не распространяется во все стороны, как, например, кулоновское или юкавское, а сжато в узком канале (или трубке) между взаимодействующими кварками. При укорочении этой трубки, т. е. при $r \to 0$, это взаимодействие кварков исчезает, и тогда говорят об асимптотической их свободе.

Рассматривая систему в ультрарелятивистском варианте, т. е. при условии $\varepsilon_F \gg m_к c^2$ в случае $\theta = 0$ (см. задачу 21) или при температурах $\theta \gg m_к c^2$, мы полагаем, что зависимость энергии кварков от импульса перестает зависеть от их масс и определяется линейной формой $E_p = pc$. Число различных кварковых состояний с импульсом $\mathbf{p}$ определяется фактором $\gamma_к = 2 \cdot 3 \cdot 2 = 12$ (два спиновых состояния, три цвета и два аромата).

2. Глюоны — кванты полей, осуществляющих взаимодействие кварков, — безмассовые частицы с энергией $E_p = pc$, подобно фотонам имеют спин 1 и две независимые его поляризации и дополнительно один из трех цветовых зарядов. В соответствии с особенностями группы $SU(3)$ имеется восемь независимых компонент глюонов (матрица $\mathbf{A}$ имеет $3 \times 3$ комплексных элементов, т. е. 18 действительных величин, половина из которых убирается условием $\mathbf{AA}^+ = \mathbf{I}$, с учетом условия $\det \mathbf{A} = 1$ остается только октет независимых генераторов), т. е. $\gamma_г = 2 \cdot 8 = 16$.

3. Наконец, о модели кварковых мешков. Развивая феноменологическую теорию путем введения упрощенных моделей и не имея определенных надежд точно описать динамику взаимодействия кварков, мы предполагаем, удовлетворяя идее асимптотической свободы, что внутри области, именуемой мешком и имеющей размер адронов (т. е. измеряемой в единицах $\text{fm} = 10^{-13}$ см), кварки при полном присутствии глюонного газа (т. е. поля взаимодействия кварков) не асимптотически, а вообще свободны. Чтобы эта смесь идеальных ферми- и бозе-газов не разлеталась во все стороны, разрушая идею конфайнмента, «стенки» мешка создают давление (точнее, его создает физический «вакуум», окружающий мешок), уравновешивающее внутреннее давление идеальной кварк-глюонной плазмы. Так как мешок моделирует адронное состояние, то он заполнен скомпенсированной по цветам смесью и поэтому считается в целом белым. При очень высоких плотностях ядерной материи и температурах мешки могут перекрываться, поэтому кварк-глюонная плазма может находиться в мешках значительно больших размеров, чем $10^{-13}$ см, как это, возможно, было в первые моменты после Большого Взрыва Вселенной (см. том 1, § 5, реликтовое излучение) и, может быть, реализуется внутри гигантских квазаров и тяжелых нейтронных звезд. В этих случаях термодинамическое рассмотрение становится более адекватным хотя бы потому, что для больших мешков, содержащих много «ядерного» материала, начинает реализовываться принцип термодинамической аддитивности (мешок же, соответствующий одному нейтрону или протону, на «равновесные» части не делится), без которого (см. том 1, § 4) невозможно введение такого основного термодинамического понятия, как температура системы (а следовательно, и других термодинамических величин, характеризующих равновесное состояние многочастичной системы).

Если, не придираясь, принять на веру сделанные выше пояснения 1, 2 и 3 относительно рассматриваемой системы, то поставленная в условии статистическая задача становится элементарной.

А. В качестве исходных параметров системы имеем: энергия нуклона $m_p c^2 \cong m_n c^2 \cong 939$ MeV $\cong 1{,}09 \cdot 10^{12}$ K; плотность числа нуклонов $n_{яд} \cong 0{,}8$ fm$^{-3} = 0{,}8 \cdot 10^{39}$ см$^{-3}$ (1 fm $= 10^{-13}$ см). Энергия покоя u- и d-кварков относительно мала и составляет, по некоторым предположениям, величины $m_u c^2 \cong 4$ MeV и $m_d c^2 \cong 7$ MeV.

Рассматривая эквивалентную адронам идеальную систему кварков в потенциальном мешке при $\theta = 0$, имеем в качестве основного ее состояния заполненную сферу Ферми кварков, антикварковые состояния не возбуждены; газа глюонов, плотность числа которых зависит от температуры как $n_г \sim \theta^3$, тоже нет. Плотность энергии системы

$$u = m_p c^2 \cdot n_{яд} = 0{,}751 \cdot 10^{12} \text{ MeV/см}^3 = 0{,}87 \cdot 10^{52} \text{ K/см}^3 = 1{,}20 \cdot 10^{36} \text{ эрг/см}^3$$

(мы учли здесь, что 1 K $\cong 0{,}862 \cdot 10^{-10}$ MeV и 1 ev $\cong 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ эрг $\cong 1{,}16 \cdot 10^4$ K) в этом случае равна плотности энергии эквивалентного ей вырожденного идеального ферми-газа кварков $u_к$, и именно его давление $p_к$ в силу условия механического равновесия системы должно быть уравновешено стенками мешка или «внешним» давлением $B$ (от англ. *bag pressure*), являющимся, по существу, параметром данной феноменологической модели:

$$B = p_к = \frac{1}{3} u_к = \frac{1}{3} u = 2{,}5 \cdot 10^4 \text{ MeV/см}^3 = 2{,}9 \cdot 10^{51} \text{ K/см}^3 = 4{,}06 \cdot 10^{29} \text{ ат.}$$

Мы учли здесь, что 1 ат $= 1$ кг/см$^2 = 9{,}8$ Н/см$^2 = 9{,}8 \cdot 10^5$ дин/см$^2$ (или эрг/см$^3$) и что для вырожденного ультрарелятивистского (что мы должны будем еще подтвердить численной оценкой) идеального ферми-газа согласно задаче 21 средняя энергия кварка равна

$$\overline{E_p} = \frac{3}{4} p_F c \left(1 + \left(\frac{mc}{p_F}\right)^2 + \ldots\right) \cong \frac{3}{4} p_F c,$$

а давление, создаваемое этим газом, равно одной трети плотности его внутренней энергии. Если мы запишем плотность энергии мешка кварков в виде

$$u = n_к \cdot \frac{3}{4} p_F c_т$$

где

$$n_к = \frac{\gamma_к}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} p_F^3,$$

и исключим из этих двух выражений импульс Ферми $p_F = \varepsilon_F / c$, то после несложных преобразований получим для плотности числа кварков в мешке

$$n_к = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2u}{3c\hbar}\right)^{3/4}.$$

Подставляя численные значения для $u$ (в эргах на см$^3$) и величину $c\hbar = 3 \cdot 10^{-17}$ эрг $\cdot$ см, получаем, что эта плотность оказывается равной

$$n_к \cong \frac{2}{1{,}77} \left(\frac{2 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{36}}{3 \cdot 3 \cdot 10^{-17}}\right)^{3/4} \cong 2{,}37 \cdot 10^{39} \text{ см}^{-3},$$

что с точностью до погрешностей арифметического расчета совпадает с утроенной величиной плотности числа ядер $n_{яд} \cong 0{,}8 \cdot 10^{39}$ см$^{-3}$ (т. е. полностью соответствует кварковой модели нуклонов).

Наконец, оценивая среднюю энергию кварка

$$\overline{E_p} \cong \frac{3}{4} p_F c = \frac{u}{n_к} = \frac{m_p c^2}{3} = \frac{1}{3} \cdot 939 \text{ MeV} = 313 \text{ MeV},$$

что соответствует граничной энергии Ферми

$$\varepsilon_F = p_F c \cong 417 \text{ MeV} \cong 4{,}84 \cdot 10^{12} \text{ K},$$

и учитывая, что энергия покоящегося кварка $m_к c^2$ составляет менее 1/100 части от $m_p c^2$, мы гарантированно имеем $\varepsilon_F \gg m_к c^2$, что обеспечивает правомерность использования в данной задаче ультрарелятивистского приближения $E_p = pc$.

Полученный нами результат $n_к = 3n_{яд}$ (т. е. нуклон — это три кварка), несмотря на его согласованность с общей конструкцией, предложенной Гелл-Манном и Цвейгом, все же является утешительным, так как при $\theta = 0$ в системе нет глюонов, т. е. нет даже символических следов квантов поля взаимодействия кварков. Поэтому начинает представляться несколько шаткой сама рассматриваемая модель, так как становится непонятным, кто держит эту коробочку с кварками, имеющую размеры в 1 fm, которую в прямом переводе с английского мы называем мешком.

Если учесть сделанное замечание, то предположение о том, что кварковый мешок находится не в основном состоянии (случай $\theta = 0$), а в термодинамическом, оказывается более предпочтительным, несмотря на то, что принадлежность этой системы к разряду статистических продолжает оставаться спорной.

Б. Переходя к рассмотрению второго, плазменного вариаита задачи, необходимо учесть, что, как и в случае равновесного газа фотонов (см. том 1, § 5, п. д)), химический потенциал равновесного газа безмассовых глюонов равен нулю, поэтому условие «химического» равновесня в трехкомпонентной кварк-антикварк-глюонной плазме запишется в том же виде, что и в предыдущей задаче об электрон-позитрон-фотонной плазме,

$$\mu_к + \mu_{\bar к} = 0.$$

Отличне состоит в том, что полной компенсации плотностей чнсла кварков $n_к$ и антикварков $n_{\bar к}$ в данном случае мы не предполагаем: остаток кварков, поделенный на три, определяет число нуклонов в системе, плотность числа которых $n_{яд}$ мы по-прежнему будем считать реально задаваемой величиной,

$$\Delta n = n_к - n_{\bar к} = 3n_{яд}.$$

Вторым параметром системы, также не зависящим от температуры, является плотность энергии $u = m_p c^2 n_{яд}$ (или давленне $B$, которое в случае смеси ультрарелятивистских идеальных газов равно трети этой энергии, $B = u/3$). Учитывая, что $\mu_{\bar к} = -\mu_к$ и опуская ненужный индекс у химического потенциала газа кварков, имеем в качестве первого условия

$$3n_{яд} = \gamma_к \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\left\{\int\limits_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{(pc-\mu)/\theta}+1} - \int\limits_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{(pc+\mu)/\theta}+1}\right\},$$

а полная плотность энергии складывается из плотности энергии газа кварков и антикварков

$$u_к + u_{\bar к} = \gamma_к \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\left\{\int\limits_0^\infty \frac{pc\cdot p^2\,dp}{e^{(pc-\mu)/\theta}+1} + \int\limits_0^\infty \frac{pc\cdot p^2\,dp}{e^{(pc+\mu)/\theta}+1}\right\}$$

и плотности энергни равновесного же газа глюонов, являющейся аналогом закона Стефана—Больцмана,

$$u_г = \gamma_г \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \frac{pc\cdot p^2\,dp}{e^{pc/\theta}-1} = \gamma_г \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{\pi^4}{15}\cdot\theta^4.$$

Используя методику предыдущей задачи (см. также задачу 5 к гл. 2, § 2 данного тома), введем безразмерные фермиевские интегралы

$$I_p(\alpha) = \int\limits_0^\infty \frac{x^{p-1}\,dx}{e^{x-\alpha}+1}.$$

Тогда, обозначая $\alpha = \mu/\theta$ и переходя к безразмерной переменной интегрирования $x = pc/\theta$, получаем систему двух соотношений

$$3n_{яд} = \gamma_к \frac{4\pi\theta^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\left(I_3(\alpha) - I_3(-\alpha)\right),$$

$$B = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}(u_к + u_{\bar{к}} + u_г) = \frac{1}{3}\gamma_к \frac{4\pi\theta^4}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\left(I_4(\alpha) + I_4(-\alpha)\right) + \frac{1}{3}\gamma_г \frac{4\pi\theta^4}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\cdot\frac{\pi^4}{15},$$

являющихся уравнениями для равновесных значений температуры $\theta$ и величины $\alpha$ (т. е. химического потенциала $\mu = \theta\alpha$), соответствующих заданным величинам $n_{нд}$ и $u = m_p c^2 \cdot n_{нд}$.

Случай $\theta = 0$ был уже нами рассмотрен в пункте А. Если мы обратимся к анвлизу зависимости от $\varepsilon = pc$ средних чисел заполнения кварков и антикварков,

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta}+1}; \quad \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon+\mu)/\theta}+1},$$

изображенной на рисунке 99, то станет ясно, что в вырожденном случае $\theta \ll \varepsilon_F$ экспоненциальный хвост размытия антисферы Ферми, проникающий в область $\varepsilon > 0$, не изменит квадратичной по температуре поправки к химическому потенциалу, и мы в соответствии с задачей 20 будем иметь в этой области температур

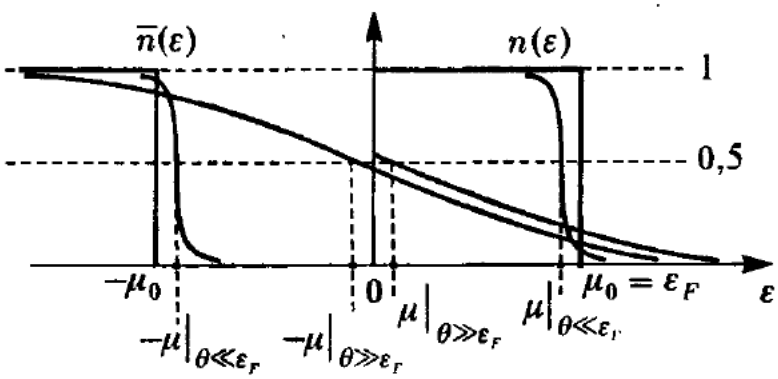



**Рис. 99.** Средние числа заполнения $n(\varepsilon)$ для кварков и $\bar{n}(\varepsilon)$ для антикварков в случаях вырожденного состояния ($\theta = 0$ и $\theta \ll \varepsilon_F$) и состояния равновесной плазмы ($\theta \gg \varepsilon_F$)

$$\mu = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right).$$

Как это видно из приведенного рисунка, ситуация существенно изменяется при высоких температурах $\theta \gg \varepsilon_F$, когда $\alpha = \mu/\theta \ll 1$ (мы покажем чуть позже, что за счет увеличения плотности числа кварков, связанного с ростом температуры, химический потенциал $\mu$ не достигает нулевого значения, оставаясь все время положительным). Чтобы оценить балансировку кварковых и антикварковых состояний в этом случае, нам будет необходимо исследовать высокотемпературную аппроксимацию интегралов $I_p(\alpha)$. Ограничиваясь первыми членами их асимптотических разложений по степеням $\alpha = \mu/\theta \ll 1$, имеем

$$I_4(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^{x-\alpha}+1} = \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x+1} + 3\alpha\int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x+1} + 3\alpha^2\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x+1} + \alpha^3\int_0^\infty \frac{dx}{e^x+1} + \ldots \cong$$

$$\cong 5{,}67 + 5{,}413\alpha + 1{,}85\alpha^2 + \alpha^3 \ln 2 + \ldots,$$

$$I_3(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^{x-\alpha}+1} = \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x+1} + 2\alpha\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x+1} + \alpha^2\int_0^\infty \frac{dx}{e^x+1} + \ldots \cong$$

$$\cong 1{,}804 + 1{,}232\alpha + \alpha^2 \ln 2 + \ldots,$$

где мы воспользовались приведенным в предыдущей задаче представлением этих интегралов $I_p(0)$ через $\zeta$-функции Римана и значениями $\Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15$, $1 - 2^{-3} = 7/8$; $\Gamma(3)\zeta(3) = \pi^2 \cdot 0{,}244$, $1 - 2^{-2} = 3/4$; $\Gamma(2)\zeta(2) = \pi^2/8$, $1 - 2^{-1} = 1/2$.

Заметим, так сказать, в скобках интересную особенность рассматриваемых интегралов: их элементарный расчет в больцмановском приближении сразу дает разложение по $\alpha$

$$I_4^{(Б)}(\alpha) = \int_0^\infty x^3 e^{-x}\,dx \cdot e^\alpha = 6e^\alpha = 6 + 6\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3 + \ldots,$$

$$I_3^{(Б)}(\alpha) = \int_0^\infty x^2 e^{-x}\,dx \cdot e^\alpha = 2e^\alpha = 2 + 2\alpha + \alpha^2 + \ldots,$$

коэффициенты которого при проведении оценочных расчетов можно считать совпадающими с полученными выше.

Заимствуя из предыдущего рассмотрения значение плотности числа нуклонов $n_{яд} \cong 0{,}8 \cdot 10^{39}$ см$^{-3}$, и учитывая, что $\hbar c/k \cong 2{,}17 \cdot 10^{-1}$ см·град (соответственно $(\hbar c/k)^3 \cong 1{,}027 \cdot 10^{-2}$), получаем в низшем приближении для химического потенциала кварков

$$\alpha = \frac{\mu}{\theta} = 2n_{яд}\left(\frac{\hbar c}{\theta}\right)^3 \cong \left(\frac{2{,}54 \cdot 10^{12}}{T(\mathrm{K})}\right)^3 \cong \left(\frac{219}{T(\mathrm{MeV})}\right)^3,$$

где $T(\mathrm{K})$ и $T(\mathrm{MeV})$ — температура в градусах Кельвина и в единицах MeV (один градус K соответствует энергии $0{,}862 \cdot 10^{-10}$ MeV).

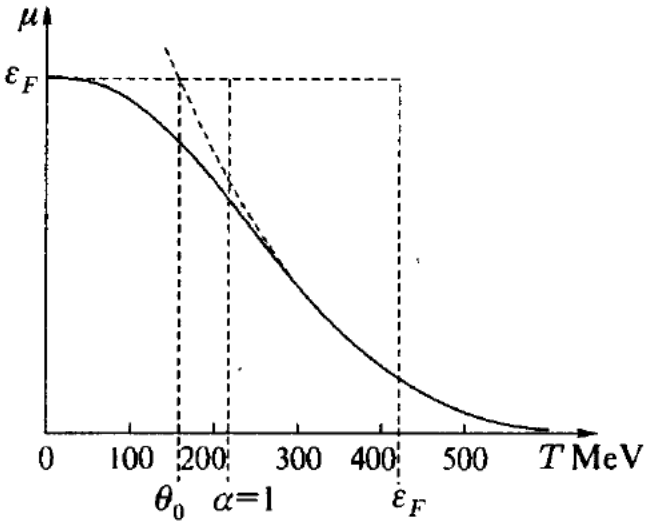



**Рис. 100.** Температурная зависимость химического потенциала кварковой системы от вырожденного состояния до состояния кварк-антикварк-глюонной плазмы. $\theta_0 \cong 159$ MeV; $\theta|_{\alpha=1} \cong 219$ MeV; $\varepsilon_F \cong 417$ MeV

Отметим, кстати, что если бы плотность числа кварков была бы фиксирована, то, решая упомянутую ранее задачу 5 в варианте $E_p = pc$ (а не $E_p = p^2/2m$), мы получили бы, используя численное значение интеграла $I_3(0)$, что при температуре $\theta_0 \cong 0{,}57\varepsilon_F$, где $\varepsilon_F = \hbar c\left(\frac{2}{\gamma_к} 3\pi^2 n_к\right)^{1/3}$, химический потенциал ультрарелятивистского ферми-газа меняет знак на отрицательный, а сам газ при $\theta > \theta_0$ становится классическим. В нашем случае этого не происходит, так как с ростом температуры, как мы покажем ниже, плотность числа кварков $n_к$ (а также и антикварков $n_{\bar{к}}$) растет пропорционально $\theta^3$ при сохранении постоянной разности $\Delta n = n_к - n_{\bar{к}}$. Согласно полученному выше результату для $\alpha$ химический потенциал с ростом температуры ведет себя как $\mu \sim \theta^{-2}$, всегда оставаясь большим нуля, т. е. рассматриваемая система все время остается слабо вырожденной.

Отвлекаясь от решения задачи и обращаясь к температурной зависимости химического потенциала газа кварков $\mu$ от температуры в целом, изображенной на рис. 100, заметим, что мы исследовали эту зависимость только в крайних случаях,

$$\mu \cong \begin{cases} \varepsilon_F\left(1 - \dfrac{\pi^2}{3}\left(\dfrac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right) & \text{в случае } \theta \ll \varepsilon_F, \\ \dfrac{1}{\theta^2}(0{,}52\varepsilon_F)^3 \cong 0{,}14\varepsilon_F\left(\dfrac{\varepsilon_F}{\theta}\right)^2 & \text{в случае } \theta \gg \varepsilon_F, \end{cases}$$

позволяющих говорить, что в первом случае система реализуется как вырожденный газ кварков, а во втором — как слабовырожденная кварк-антикварк-глюонная высокотемпературная плазма. Произвольно экстраполируя полученные зависимости (пунктирные линии на рис. 100), мы придем к точке пересечения графиков низко- и высокотемпературной аппроксимаций при температуре $\theta_0$, ниже которой система представляет собой как бы стандартный вырожденный ферми-газ из кварков, а выше — плазменное состояние смеси трех компонент. О «фазовом» переходе в данном случае можно говорить лишь с большой степенью условности, да и то лишь на дурную голову: существование такого перехода было бы отмечено разрывом первой (или более высокой) производной в температурном поведении химического потенциала, существование которого исходные соотношения для $\alpha$ и $\theta$ совершенно не предусматривают (см. тонкую линию, соединяющую область низких и высоких температур). Кстати, необходимо еще раз отметить, что свободно распоряжаться величиной температуры $\theta$ в данной модельной системе мы не можем: величины $\theta$ и $\alpha = \mu/\theta$ однозначно определяются

выписанными выше двумя соотношениями, в которых значения $n_{яд}$ и $u = m_p c^2 n_{яд}$, стоящие в левых частях этих уравнений, являются заданными параметрами системы.

Так как, в отличие от первой части задачи, в данном случае система трехкомпонентна, то для давления $B$, создаваемого стенками мешка или «вакуумом», имеем в качестве условия механического равновесия с последним

$$B = p_г + p_к = \frac{1}{3}(u_г + u_к + u_{\bar{к}}) = \frac{1}{3}u,$$

откуда в низшем по $\alpha$ порядке получаем, подставляя значения $\gamma_г$ и $\gamma_к$,

$$B = \frac{1}{3}\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\left[\gamma_г\theta^4 + \gamma_к\theta^4\left(I_4(\alpha) + I_4(-\alpha)\right)\right] \cong$$

$$\cong \frac{1}{6\pi^2(\hbar c)^3}\cdot\frac{\pi^4}{15}\theta^4\left[16 + 12\cdot\frac{7}{4}\left(1 + \frac{3}{7\cdot 2\pi^2}\alpha^2\right)\right].$$

Замечая, что коэффициент при $\alpha^2$ во внутренней скобке равен $0{,}0217 \ll 1$ и учитывая физически осмысленное условие $\alpha < 1$, мы можем, даже не располагая еще оценкой для температуры плазмы, с полным правом пренебречь влиянием нескомпенсированности плотностей кварков и антикварков на значение полной плотности энергии системы. В задаче 22 мы сделали это сразу, положив $n_+ = n_-$ и $\mu = 0$, и получили, что плотность энергии электрон-позитронного газа в 1,75 раза больше плотности электромагнитного излучения. В данном случае мы получили практически тот же заранее ожидаемый результат с той только разницей, что плотность энергии кварк-антикваркового ультрарелятивистского идеального ферми-газа $u_к + u_{\bar{к}} \cong 2u_к$ за счет оговоренных нами значений $\gamma_г = 16$ и $\gamma_к = 12$ в 1,312 раза превосходит плотность энергии равновесного газа глюонов $u_г$ (соотношение соответственно 56,8 % и 43,2 %, то же относится и к сопоставлению парциальных давлений). В результате для искомой температурной оценки сдерживающего мешок давления получаем ($T$ — в градусах Кельвина)

$$B \cong 4{,}053\frac{\theta^4}{(\hbar c)^3} \cong 5{,}446\cdot 10^{-14}T^4.$$

Так как плотность энергии мешка $u = m_p c^2 n_{яд}$, являясь параметром системы, не зависит от «температурного» состояния кварк-глюонной системы, то мы, подставляя рассчитанное в пункте А значение величины $u$, получаем возможность оценить температуру этой плазмы. После извлечения корня 4-й степени, получим

$$T \cong 1{,}52\cdot 10^{16}\ \text{K} \cong 1{,}31\cdot 10^{6}\ \text{MeV}.$$

При этой температуре

$$\alpha = \frac{\mu}{\theta} \cong 4{,}66\cdot 10^{-12} \quad \text{и} \quad \mu \cong 0{,}98\cdot 10^{-11}\ \text{K},$$

что полностью обеспечивает применимость высокотемпературного приближения $\alpha \ll 1$. Для плотности же числа кварков имеем оценку

$$n_к = \gamma_к\frac{4\pi\theta^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3}I_3(0) \cong 3{,}76\cdot 10^{50}\ \text{см}^{-3},$$

что в $1{,}57\cdot 10^{11}$ раз больше плотности числа кварков в рассмотренном в пункте А пределе $\theta = 0$, равной $3n_{яд} \cong 2{,}4\cdot 10^{39}\ \text{см}^{-3}$. Плотность числа глюонов соответственно равна

$$n_г = \gamma_г\frac{4\pi\theta^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\Gamma(3)\zeta(3) = \frac{4}{3}\cdot\frac{16}{12}n_к \cong 4{,}76n_к$$

(т. е. в среднем почти по два глюона на кварк), так что на один нуклон приходится эквивалентный ему «мешок», содержащий $4{,}7\cdot 10^{11}$ кварков, почти столько же антикварков и $8{,}27\cdot 10^{11}$ глюонов (напомним, что все это сосредоточено в области, имеющей размер $1\ \text{fm} = 10^{-13}$ см). ▷

**Задача 24.** Полагая, что в белом карлике гравитационное сжатие $\alpha$-частиц уравновешивается давлением, создаваемым вырожденным электронным газом (паулиевское расталкивание), оценить зависимость радиуса карлика от его массы.

*Решение.* Рассматриваемая модель системы ($\alpha$-частицы + электронный газ) — это система без стенок. Она удерживается в стационарном состоянии (с неизменным радиусом $R$) исключительно внутренними силами. Во-первых, $\alpha$-частицы стягиваются гравитационными силами, так как это бозоны и паулевского расталкивания у них нет (гравитациоиные эффекты для электронов слабее, так как их масса в $8 \cdot 10^3$ раз меньше). Во-вторых, электрические силы взаимодействия $\alpha$-частиц с электронами обеспечивают в среднем нейтральность среды, поэтому плотность числа $\alpha$-частиц всюду пропорциональна плотности электронного газа, $n_\alpha = n_e/2$. В-третьих, электронный газ «расталкивается» вследствие принципа Паули, создавая давление, равное при $\theta = 0$ величине $p_{эл} = -\partial \mathscr{E}/\partial V$ (при $\theta = 0$ свободная энергия совпадает с внутренней). Так как

$$-\frac{\partial}{\partial v} f(p_F) = f'(p_F) \cdot \frac{1}{3} \frac{p_F}{v} = \frac{\hbar}{9\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar}\right)^4 f'(p_F),$$

то, используя решение, полученное для $\varepsilon = \varepsilon(p_F)$ в задаче 21, имеем для крайних случаев

$$p = \begin{cases} \dfrac{1}{15\pi^2} \dfrac{\hbar^2}{m} \left(\dfrac{p_F}{\hbar}\right)^5 & \text{в случае } p_F \ll mc, \\ \dfrac{c\hbar}{12\pi^2} \left(\dfrac{p_F}{\hbar}\right)^4 \left(1 - \dfrac{m^2c^2}{\hbar^2} \left(\dfrac{\hbar}{p_F}\right)^2\right) & \text{в случае } p_F \gg mc. \end{cases}$$

Оценим теперь давление, создаваемое гравитационным притяжением тяжелых $\alpha$-частиц. Разделив мысленно гравитирующую сферу на две половинки, мы можем сказать, что сила, сдавливающая полусферы, пропорциональна $\varkappa M^2/R^2$, где $\varkappa = 6{,}673 \cdot 10^{-8}$ см$^3$/г $\cdot$ с$^2$ — гравитационная постоянная, $M$ — масса сферы, $R$ — ее радиус. Разделив эту силу на площадь соприкосновения полусфер (т. е. $\pi R^2$), получим оценку для давления

$$p_\alpha \cong k \frac{\varkappa M^2}{R^4},$$

где $k$ — некоторая безразмерная величина порядка единицы, зависящая от распределения масс и т. п.

Условия равновесия и устойчивости системы будут иметь вид

$$p_{общ}(R) = -p_\alpha + p = 0, \quad \frac{\partial p_{общ}(R)}{\partial R} < 0.$$

Так как

$$\frac{p_F}{\hbar} = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = \left(3\pi^2 \cdot 2 \frac{M}{m_\alpha} \frac{1}{4/3 \pi R^3}\right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{2m_\alpha}\right)^{1/3} \frac{M^{1/3}}{R},$$

то условие равновесия $p_\alpha = p$ представляет собой уравнение, определяющее радиус белого карлика как функции его массы, $R = R(M)$. В случае малой плотиости электронного газа после всех сокращений получаем оценку

$$R = \frac{1}{M^{1/3}} \frac{\hbar^2}{15\pi^2 k \varkappa m} \left(\frac{9\pi}{2m_\alpha}\right)^{5/3} \quad \text{— в случае } p_F \ll mc,$$

в пределе высокой плотности электронного газа —

$$R = M^{1/3} \frac{\hbar}{mc} \left(\frac{9\pi}{2m_\alpha}\right)^{1/3} \left(1 - M^{2/3} \frac{12\pi^2 k \varkappa}{c\hbar} \left(\frac{2m_\alpha}{9\pi}\right)^{4/3}\right)^{1/2}, \quad p_F \gg mc.$$

Найденное решение устойчиво. Действительно, обозначая положительные коэффициенты латинскими буквами, имеем для случая $p_F \ll mc$

$$p_{\text{общ}} = -\frac{A}{R^4} + \frac{B}{R^5} = 0,$$

$$\frac{R}{4}\frac{\partial p_{\text{общ}}}{\partial R}\bigg|_{p_{\text{общ}}=0} = \frac{A}{R^4} - \frac{5}{4}\frac{B}{R^5} = -\frac{B}{4R^5} < 0,$$

в случае $p_F \gg mc$

$$p_{\text{общ}} = -\frac{A}{R^4} + \frac{b}{R^4}\left(1 - aR^2\right) = 0,$$

$$\frac{R}{4}\frac{\partial p_{\text{общ}}}{\partial R}\bigg|_{p_{\text{общ}}=0} = \frac{A}{R^4} - \frac{b}{R^4} + \frac{ab}{2R^2} = -\frac{ab}{2R^2} < 0.$$

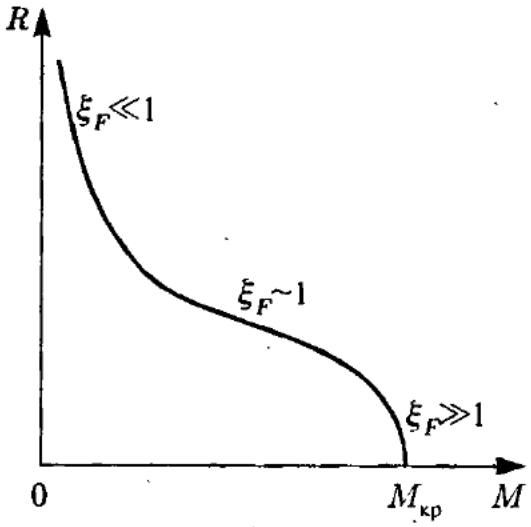



**Рис. 101.** Характер зависимости размера белого карлика от его массы. Область $\xi_F = p_F/mc \sim 1$ интерполирована

График зависимости устойчивого размера белого карлика от его массы приведен на рис. 101. Характерно, что в зависимости $R = R(M)$ имеется критическое значение, называемое пределом Чандрасекара (S. Chandrasekhar, 1957):

$$M_{\text{кр}} = \left(\frac{c\hbar}{12\pi^2 k\varkappa}\right)^{3/2}\left(\frac{9\pi}{2m_\alpha}\right)^2 \sim 10^{33}\ \text{г} \sim M_{\text{Солнца}}.$$

Если $M > M_{\text{кр}}$, то принцип Паули уже не может обеспечить стабильности системы, т. е. не может сдержать гравитационного притяжения $\alpha$-частиц, поэтому системы с $M > M_{\text{кр}}$ эволюционируют в сторону гравитационного коллапса. Более точные расчеты Чандрасекара, связанные с уточнением модели (распределение масс и т. п.), дали $M_{\text{кр}} \cong 1{,}4M_{\text{Солнца}}$, т. е. в отношении коллапса за наше светило мы можем быть спокойны. Заметим в заключение, что участок графика в области $R \sim 0$ условен, так как при $R \to 0$ (плотность звезды $\to \infty$) равновесная модель из $\alpha$-частиц и электронов реальности уже не соответствует. Также условен и участок $R \to \infty$, так как с понижением плотности газ электронов перестает быть и идеальным, и вырожденным. ▷

## § 5. Идеальный бозе-газ

**Задача 25.** Показать, что ни одномерный, ни двумерный идеальные бозе-газы не обладают свойством бозе-конденсации.

*Решение.* Бозе-конденсация, как это было показано в § 2, п. г), связана с появлением решения для химического потенциала системы типа $\lambda = -\mu = \theta/N\varphi \sim n^{-1}$ (т. е. без основной статистической асимптотики $\lambda \sim N^0 = 1$), когда $e^{\lambda/\theta} \to 1$. В двумерном случае нормировочное соотношение, служащее уравнением для $\lambda$

$$N = \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} + \frac{L^2}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^\infty \frac{2\pi p\, dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} + \frac{\lambda}{\theta}\right\} - 1} = \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} + \frac{L^2 2\pi m\theta}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^\infty \frac{dx}{\exp\left\{x + \frac{\lambda}{\theta}\right\} - 1},$$

не имеет такого решения, так как при подстановке $e^{\lambda/\theta} = 1$ интегральный член в правой части расходится на нижнем пределе как $\ln x|_{x\to 0}$ (подынтегральная функция при $x \to 0$ ведет себя как $1/x$). В одномерном случае соответствующий интеграл расходится еще сильнее — как $x^{-1/2}|_{x\to 0}$ (подынтегральная функция ведет себя как $x^{-3/2}$). Поэтому в одно- и двумерных

случаях химический потенциал во всей температурной области отличен от нуля (статистический асимптотический порядок его всегда $\lambda \sim N^0 = 1$), и число частиц с нулевым импульсом не выделено по сравнению с другими $n_p$ (асимптотический статистический порядок $N_0 \sim n_p \sim N^0 = 1$). ▷

**Задача 26.** Рассчитать термодинамические характеристики двумерного нерелятивистского идеального бозе-газа.

*Решение.* Поступая так же, как при рассмотрении двумерного идеального ферми-газа (см. задачу 19), имеем, обозначая $L^2 = V$,

$$N = \sum_p n_p = \frac{\gamma V \cdot 2\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\infty \frac{p\,dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}\right\} - 1} = \frac{\gamma V \cdot 2\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\exp\left\{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right\} - 1}.$$

Учитывая, что

$$\theta d \ln\left(1 - e^{-(\varepsilon-\mu)/\theta}\right) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} - 1}\, d\varepsilon,$$

и обозначая температуру статистического вырождения по отношению к трансляционному движению

$$\theta_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{\gamma} \frac{N}{V},$$

получаем

$$\mu = \theta \ln\left(1 - e^{-\theta_0/\theta}\right) = \begin{cases} -\theta e^{-\theta_0/\theta} & \text{в случае } \theta \ll \theta_0, \\ -\theta \ln \dfrac{\theta}{\theta_0} & \text{в случае } \theta \gg \theta_0. \end{cases}$$

Заметим, что для аналогичной задачи в ферми-случае ($\theta_0 = \varepsilon_F$) мы получили

$$\mu = \varepsilon_F + \theta \ln\left(1 - e^{-\varepsilon_F/\theta}\right),$$

т. е. ту же зависимость от $\theta$, но сдвинутую в положительную сторону на величину $\varepsilon_F$. Чтобы рассчитать теплоемкость системы в области низких температур (при $\theta \gg \theta_0$ система классична и $c_{VN} = 1$), рассмотрим выражение для удельной внутренней энергии. Обозначив $-\mu/\theta = \alpha$ ($\alpha > 0$) и введя переменную $x = p^2/2m\theta$, запишем удельную внутреннюю энергию в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p = \frac{\theta^2}{\theta_0} \int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^{x+\alpha} - 1}.$$

Приступая к исследованию этого выражения в случае низких температур, когда $\theta \ll \theta_0$ и $\alpha \cong e^{-\theta_0/\theta} \ll 1$, заметим, что непосредственное разложение величины $\varepsilon$ по степеням $\alpha$ не реализуется: коэффициент уже при первой степени $\alpha$ расходится. Поэтому, положив $x + \alpha = y$, представим $\varepsilon$ в виде

$$\varepsilon = \frac{\theta^2}{\theta_0} \int_\alpha^\infty \frac{(y-\alpha)\,dy}{e^y - 1} = \frac{\theta^2}{\theta_0}\left[\int_0^\infty \frac{y\,dy}{e^y - 1} - \int_0^\alpha \frac{y\,dy}{e^y - 1} - \alpha \int_\alpha^\infty \frac{dy}{e^y - 1}\right].$$

Первый интеграл в квадратных скобках (см. § 2, п. г)) представляет число, равное $\Gamma(2)\zeta(2) = \pi^2/6$, второй интеграл в случае $\alpha \ll 1$ ($y \leqslant \alpha$) представляется регулярным разложением $\alpha - {}^1\!/_4\alpha^2 + \ldots \cong \alpha$, третий интеграл берется точно, он равен $\ln(1 - e^{-y})$ при нижней подстановке $y = \alpha$. Собирая все слагаемые, получаем низкотемпературную асимптотику для удельной внутренней энергии

$$\varepsilon = \frac{\pi^2}{6} \frac{\theta^2}{\theta_0} - \theta e^{-\theta_0/\theta}\left(1 + \frac{\theta}{\theta_0}\right) + \ldots \cong \frac{\pi^2}{6} \frac{\theta^2}{\theta_0} - \theta e^{-\theta_0/\theta}.$$

В облвсти высоких температур ситуация в математическом отношении много проще: в области $\theta/\theta_0 \gg 1$ имеем регулярное разложение по степеням обратной температуры

$$e^{-\alpha} = 1 - e^{-\theta_0/\theta} = \frac{\theta_0}{\theta} - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^3 + \dots .$$

Записывая энергию $\varepsilon$ в виде

$$\varepsilon = \frac{\theta^2}{\theta_0}\int_0^\infty x\,dx\,e^{-x}e^{-\alpha}\left(1-e^{-x-\alpha}\right)^{-1} = \frac{\theta^2}{\theta_0}\int_0^\infty x\,dx\,e^{-x}e^{-\alpha}\left(1+e^{-x}e^{-\alpha}+e^{-2x}e^{-2\alpha}+\dots\right),$$

получаем после взятия элементарных интегралов и приведения подобных членов

$$\varepsilon = \theta - \frac{1}{4}\theta_0 + \frac{1}{36}\frac{\theta_0^2}{\theta} + \dots .$$

Уравнение состояния идеального двумерного нерелятивистского бозе-газа определяется формулой (см. § 2, п. а)) $pv = \varepsilon$, несколько отличной от трехмерной ($pv = {}^2/_3\varepsilon$), а калорическое уравнение — соотношением $c_{vN} = \partial\varepsilon/\partial\theta$.

Дифференцируя исходное интегральное выражение для $\varepsilon$ по температуре, можно получить также, используя полученное ранее решение для $\alpha$, самостоятельную формулу для теплоемкости

$$c_{vN} = \frac{2\varepsilon}{\theta} + \frac{\theta_0}{\theta}\,\frac{1}{1-e^{\theta_0/\theta}},$$

которая в частных случаях дает

$$c_{vN} = \begin{cases} \dfrac{\pi^2}{3}\theta - \dfrac{\theta_0}{\theta}e^{-\theta_0/\theta} & \text{при } \theta \ll \theta_0, \\ 1 - \dfrac{1}{36}\left(\dfrac{\theta_0}{\theta}\right)^2 + \dots & \text{при } \theta \gg \theta_0. \end{cases}$$

График зависимости $c_{vN}$ от температуры представлен на рис. 128 (см. комментарий к задаче 53). Неожиданным в этих результатах может показаться полное совпадение низкотемпературного поведения $c_{vN}$ с теплоемкостью идеального двумерного ферми-газа (см. задачу 19) $c_{vN} = \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta}{\varepsilon_F} + \dots$ и отрицательность квантовой поправки к классическому пределу для теплоемкости $c_{vN} = 1$ в высокотемпературном случае, которая, кстати, тоже совпадает с аналогичной поправкой к $c_{vN}$ в ферми-случае. ▷

**Задача 27.** Показать, что наличие выделенного слагаемого с $p = 0$ в выражении для термодинамического потенциала $\Omega$ для трехмерного идеального бозе-газа при $\theta < \theta_0$ не изменяет полученного в § 1 для идеальных газов результата

$$\Omega = -pV = -\frac{2}{3}\mathscr{E}.$$

*Решение.* Используя соотношение

$$\exp\left\{\frac{E_p - \mu}{\theta}\right\} = \frac{n_p + 1}{n_p},$$

получаем

$$\Omega = \theta\sum_p \ln\left(1 - \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}\right) = -\theta\sum_p \ln(n_p+1) =$$

$$= -\theta\ln(N_0+1) + \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \ln(n_p+1)4\pi p^2\,dp.$$

Нетрудно заметить, что два слагаемых в последней строчке неравноценны: если второе слагаемое имеет порядок $V \sim N^1$, то первое

$$-\theta \ln (N_0 + 1) = -\theta N \left( \frac{1}{N} \ln (N_0 + 1) \right)$$

слабее этой главной асимптотики, так как $\ln N/N \to 0$ при $N \to \infty$, и поэтому должно быть отброшено. Оставшийся интегральный член обрабатывается по частям, как это было сделано в § 2 (см. также задачу 4), и приводит к стандартному результату $\Omega = -2/3\mathscr{E}$. ▷

**Задача 28.** На $(p-v)$-диаграмме (см. рис. 55) определить границу области конденсации идеального бозе-газа. Исследовать, как меняется вдоль этой границы энтропия системы и теплоемкость $c_{VN}$.

*Решение.* Учитывая, что $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, имеем в соответствии с § 2, п. г) для удельной энергии

$$\varepsilon = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} \frac{\theta^{5/2}}{\theta_0^{3/2}},$$

где $\zeta(5/2) = 1{,}341\ldots$, $\zeta(3/2) = 2{,}612\ldots$. Отсюда следует, что $c_{VN} = \partial\varepsilon/\partial\theta \sim \theta^{3/2}$, а значит, в соответствии со следствием из III начала термодинамики (см. том 1, § 4, а также задачу 22)

$$s = \frac{2}{3} c_{VN} = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right)^{3/2}.$$

Вдоль линии конденсации $\theta = \theta_0(v)$ обе эти величины постоянны:

$$s = 1{,}282\ldots; \quad c_{VN} = 1{,}925\ldots.$$

Чтобы определить уравнение границы конденсации в $(p-v)$-переменных, воспользуемся соотношением $pv = (2/3)\varepsilon$, положив в правой части $\theta = \theta_0(v)$. Тогда получим

$$p = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{\theta_0(v)}{v} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{\zeta(5/2)}{[\zeta(3/2)]^{5/3}} \frac{1}{v^{5/3}}.$$

График этой границы приведен на рис. 55. ▷

**Задача 29.** Исследовать, как ведут себя термодинамические характеристики идеального бозе-газа в непосредственной близости от границы конденсации сверху при $\theta \gtrsim \theta_0$.

*Решение.* Полагая $\theta = \theta_0(1 + \tau)$, рассчитаем в случае

$$\tau = \frac{\theta - \theta_0}{\theta_0} \ll 1, \quad \alpha = \frac{\lambda}{\theta} \ll 1$$

интеграл

$$I_{1/2}(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^{x+\alpha} - 1}.$$

В отличие от аналогичного интеграла в ферми-случае (см. задачу 5) теперь коэффициент при $\alpha^1$ формального разложения величины $I_{1/2}(\alpha)$ в ряд Тейлора расходится. Выделим из рассматриваемого интеграла его значение при $\alpha = 0$:

$$I_{1/2}(\alpha) - I_{1/2}(0) = -(e^\alpha - 1) \int_0^\infty \frac{e^x x^{1/2}\, dx}{(e^x - 1)(e^{x+\alpha} - 1)}$$

и рассмотрим, как ведет себя правая часть при $\alpha \to 0$. Подынтегральная функция при $x \to 0$ ведет себя как $dx/\left(x^{1/2}(x+\alpha)\right)$ и при $\alpha \to 0$ имеет неинтегрируемую особенность. Выделим эту особенность, рассмотрев интеграл

$$\int_0^\infty \frac{dx}{x^{1/2}(x+\alpha)} = 2\int_0^\infty \frac{dy}{y^2+\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\alpha}}\int_0^\infty \frac{d\eta}{\eta^2+1} = \frac{2}{\sqrt{\alpha}}\operatorname{arctg}\Big|_0^\infty = \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}}.$$

Тогда величину $I_{1/2}(\alpha)$ можно записать в виде

$$I_{1/2}(\alpha) = I_{1/2}(0) - \frac{e^\alpha - 1}{\sqrt{\alpha}}\pi + (e^\alpha - 1)\int_0^\infty \left(\frac{1}{x(x+\alpha)} - \frac{e^x}{(e^x-1)(e^{x+\alpha}-1)}\right)x^{1/2}\,dx.$$

Обращая внимание на то, что оставшийся интеграл по $dx$ особенности в точке $\alpha = 0$ уже не имеет, получаем необходимое нам представление для $I_{1/2}(\alpha)$ при $\alpha \ll 1$:

$$I_{1/2}(\alpha) = I_{1/2}(0) - \pi\alpha^{1/2} + \alpha\int_0^\infty \left(\frac{1}{x^2} - \frac{e^x}{(e^x-1)^2}\right)x^{1/2}\,dx - \frac{\pi}{2}\alpha^{3/2} + \ldots,$$

где

$$I_{1/2}(0) = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot 2{,}612\ldots = \frac{(2\pi\hbar)^3}{v\cdot 2\pi(2m\theta_0)^{3/2}}.$$

Уравнение для химического потенциала при $\tau \ll 1$ теперь приобретает вид

$$1 = v\frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}(I_{1/2}(0) - \pi\alpha^{1/2} + \ldots) \cong \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2} - \frac{\pi}{I_{1/2}(0)}\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}\alpha^{1/2},$$

откуда

$$\alpha^{1/2} \cong \frac{2{,}612}{2\sqrt{\pi}}\left(1 - \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{3/2}\right) = \frac{2{,}612}{2\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{v_0}{v}\right),$$

или

$$\alpha \cong \left(\frac{3}{2}\,\frac{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}{\pi}\right)^2\left(\frac{\theta-\theta_0}{\theta_0}\right)^2 \cong 1{,}225\tau^2.$$

Таким образом, при приближении к точке конденсации $\theta_0$ химический потенциал $\mu = -\lambda = -\theta\alpha$ стремится к нулю как $(\theta-\theta_0)^2$ (рис. 102). С повышением температуры химический потенциал стремится к больцмановскому пределу:

$$\mu = -\theta\ln\frac{v(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} = -\theta\ln\left[\frac{1}{\zeta(3/2)}\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}\right].$$

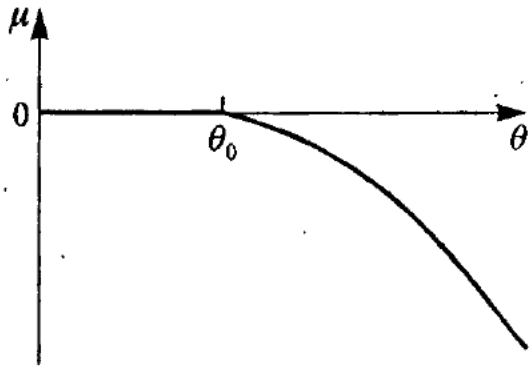



**Рис. 102.** Температурное поведение химического потенциала идеального бозе-газа; $\mu = 0$ при $\theta < \theta_0$; $\mu \sim (-\theta - \theta_0)^2$ при $\theta \gtrsim \theta_0$; $\mu = -\theta\ln\{(\theta/\theta_0)^{3/2}/\zeta(3/2)\}$ при $\theta \gg \theta_0$

Изотермы на $(p-v)$-диаграмме

$$p = \frac{2}{3}\frac{\epsilon}{v} = \frac{2}{3}\,\frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}\theta}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^{x+\alpha}-1}$$

можно в области $\alpha \ll 1$ записать как

$$p \cong \frac{2}{3}\frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}\theta}{(2\pi\hbar)^3}\left(\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x-1} - \alpha\int_0^\infty \frac{e^x x^{3/2}\,dx}{(e^x-1)^2}\right) =$$

$$= p_0(\theta)\left(1 - \left(\frac{v-v_0}{v}\right)^2\left(\frac{2{,}612}{2\sqrt{\pi}}\right)^2\frac{\zeta(3/2)}{\zeta(5/2)}\right) \cong p_0(\theta)\left(1 - 2{,}118\left(\frac{v-v_0}{v}\right)^2\right),$$

где мы учли, что

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x-1} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right),$$

$$\int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x-1)^2}x^{3/2}\,dx = -\frac{1}{e^x-1}x^{3/2}\Big|_{x=0}^{\infty} + \frac{3}{2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x-1} = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

т. е. изотерма $p = p(v)$ при $v \to v_0(\theta)$ подходит к своему горизонтальному участку (см. рис. 55) по параболе $\sim (v - v_0)^2$.

Наконец, исследуем поведение теплоемкости $c_{VN}$ при $\theta \sim \theta_0$. Само значение $c_{VN}|_{\theta=\theta_0} = 1{,}925\ldots$ мы уже получили (см. рис. 54). Рассчитаем величину скачка производной $\partial c_{VN}/\partial\theta$ в точке излома $\theta = \theta_0$. Учитывая, что

$$\frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2} = \frac{2}{\theta_0^2}\left(\frac{3}{2}\,\frac{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}{\pi}\right)^2,$$

и используя только что выписанное при расчете давления $p$ разложение по $\alpha$ внутренней энергии $\epsilon$, получаем

$$\Delta\left(\frac{\partial c_{VN}}{\partial\theta}\right)_0 = \frac{\partial c_{VN}}{\partial\theta}\Big|_{\theta=\theta_0+0} - \frac{\partial c_{VN}}{\partial\theta}\Big|_{\theta=\theta_0-0} = -\frac{v\cdot 2\pi(2m\theta_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\theta_0\int_0^\infty \frac{e^x x^{3/2}dx}{(e^x-1)^2}\left(\frac{3}{2}\,\frac{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}{\pi}\right)^2\frac{2}{\theta_0^2}.$$

Подставляя уже использованные ранее численные значения $\zeta$-функций и интеграла по $dx$, а также выражая удельный объем $v$ через величину $\theta_0$, получаем

$$\Delta\left(\frac{\partial c_{VN}}{\partial\theta}\right)_0 \cong -3{,}66\frac{1}{\theta_0}$$

Так как при $\theta = \theta_0 - 0$ (т. е. с внутренней стороны)

$$\frac{\partial c_{VN}}{\partial\theta} \cong \frac{3}{2}\cdot 1{,}925\frac{1}{\theta_0} \cong 2{,}899\frac{1}{\theta_0},$$

то по другую сторону от точки конденсации при $\theta = \theta_0 + 0$

$$\frac{\partial c_{VN}}{\partial\theta} \cong -0{,}77\frac{1}{\theta_0}.$$ ▷

**Задача 30.** Вырожденный идеальный бозе-газ находится в поле силы тяжести $mgz$ в бесконечно высоком вертикальном цилиндре с площадью основания 1 см$^2$. Определить барометрическое распределение плотности частиц $n(z)$ и выяснить условие вырожденности такой системы.

*Решение.* В случае $\theta = 0$ все частицы идеального бозе-газа, занимая низшее энергетическое состояние, находятся на уровне $z = 0$, образуя на дне сосуда конденсат $N_0 = N$ (для сравнения с ферми-случаем см. задачу 10). Если при $\theta \neq 0$ конденсат на уровне $z = 0$ еще сохраняется, то газ на этом уровне вырожден и его химический потенциал $\mu(n(0), \theta) = 0$. Поэтому общее условие равновесия газа в поле $mgz$ (см. том 1, § 6, п. б)) приобретает вид

$$\mu(n(z), \theta) + mgz = \mu(n(0), \theta) = 0.$$

Таким образом, на всех уровнях $z > 0$ (кроме $z = 0$) бозе-газ уже невырожден, так как $\mu(n(z), \theta) = -mgz \neq 0$.

В области малых отклонений удельного объема $v = 1/n$ от критического значения $v_0$ (т. е. в области $z$ вблизи $z = 0$) мы можем воспользоваться результатом задачи 29, согласно которому

$$\frac{\mu}{\theta} = -\alpha = -\left(\frac{\zeta(3/2)}{2\sqrt{\pi}}\right)^2\left(1 - v_0 n(z)\right)^2$$

(мы положили $(\theta_0/\theta)^{3/2} = v_0/v$ и ввели вместо удельного объема $v$ плотности числа частиц на уровне $z$: $n(z) = 1/v$), откуда следует в случае $mgz/\theta \ll 1$

$$n(z) \cong n(0)\left(1 - \frac{2\sqrt{\pi}}{\zeta(3/2)}\sqrt{\frac{mgz}{\theta}}\right),$$

где

$$n(0) = \frac{1}{v_0} = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\,\zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

В области больших значений $mgz \gg \theta$ газ становится классическим и химический потенциал определяется соотношением (см. предыдущую задачу)

$$\frac{\mu}{\theta} = -\ln\frac{v(z)\,(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3},$$

откуда следует, что в случае $mgz/\theta \gg 1$

$$n(z) = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{-\frac{mgz}{\theta}\right\}.$$

Полученное барометрическое распределение представлено на рис. 103.

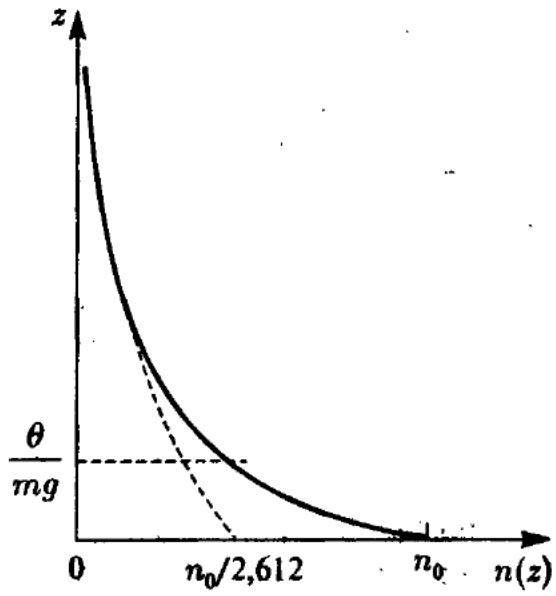



**Рис. 103.** Барометрическое распределение для вырожденного бозе-газа. Пунктирная линия представляет распределение $n_0 \exp\{-mgz/\theta\}/\zeta(3/2)$

Число частиц конденсата $N_0$ определяется из условия (при площади сечения цилиндра 1 см$^2$)

$$N_0(\theta) = N - N^*(\theta),$$

где число «испарившихся» частиц в случае бесконечного цилиндра

$$N^*(\theta) = \int_0^\infty n(z)\,dz.$$

Полный расчет величины $N^*(\theta)$ можно провести только с привлечением численных методов (аналитические выражения для $n(z)$ мы получили только для малых и больших $z$, чего недостаточно для точного расчета интеграла). Эта величина растет с повышением температуры. Так, если пренебречь слоем $z \sim \theta/mg$, т. е. распространить формулу $n(z) \sim e^{-mgz/\theta}$ до самого дна сосуда (пунктирная линия на рис. 103), то мы получим грубую оценку этого роста $N^*(\theta) \sim \theta^{5/2}$. При температуре $\tilde{\theta}_0$, определяемой соотношением

$$N^*(\tilde{\theta}_0) = N$$

(или $N_0(\tilde{\theta}_0) = 0$), все частицы газа находятся на уровнях $z > 0$, а при температурах $\theta > \tilde{\theta}_0$ газ становится полностью классическим, и при $\theta \gg \tilde{\theta}_0$ мы приходим к стандартному барометрическому распределению для плотности числа частиц (см. том 1, гл. 1, § 6, п. б)) при сечении цилиндра 1 см$^2$ и бесконечной его высоте

$$n(z) = N\frac{mg}{\theta}\exp\left\{-\frac{mgz}{\theta}\right\}. \quad \triangleright$$

**Задача 31.** Газ, рассмотренный в предыдущей задаче, находится в цилиндре ограниченной высоты, такой, что $mgh/\theta \ll 1$. Определить число надконденсатных частиц и температуру, при которой конденсат на уровне $z = 0$ полностью исчерпывается.

*Решение.* В соответствии с полученным в предыдущей задаче решением для случая $mgz/\theta \ll 1$ имеем в нашем варианте

$$N^*(\theta) = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) V\frac{1}{h}\int_0^h\left(1-\frac{2\sqrt{\pi}}{\zeta(3/2)}\left(\frac{mgz}{\theta}\right)^{1/2}\right)dz =$$

$$= \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) V\left(1-\frac{4\sqrt{\pi}}{3\zeta(3/2)}\sqrt{\frac{mgh}{\theta}}\right)$$

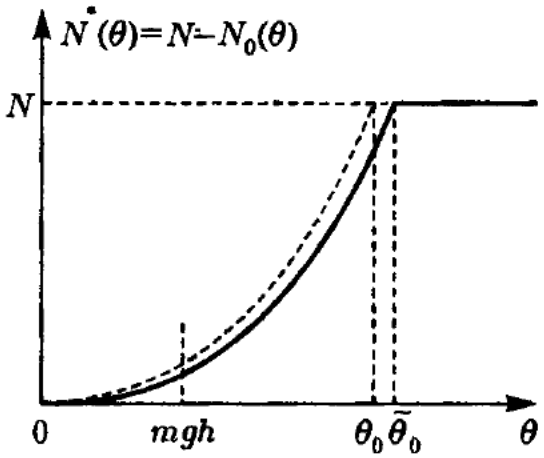



**Рис. 104.** Температурная зависимость числа надконденсатных частиц в бозе-газе, помещенном в поле силы тяжести и находящемся в цилиндре ограниченной высоты. Пунктирный график — случай $g = 0$

(здесь $V = Sh$, где $S$ — площадь сечения цилиндра). Условие исчезновения конденсата имеет вид $N^*(\tilde{\theta}_0) = N$. Полагая $\tilde{\theta}_0 = \theta_0 + \delta\theta_0$, где $\theta_0$ — температура бозе-конденсации в случае $g = 0$, и считая $\delta\theta_0/\theta_0 \ll 1$, имеем

$$\left(1+\frac{3}{2}\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}\right)\left(1-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{\pi}}{\zeta(3/2)}\sqrt{\frac{mgh}{\theta_0}}\right) \cong 1,$$

откуда

$$\frac{\delta\theta_0}{\theta_0} = \frac{8}{9}\frac{\sqrt{\pi}}{\zeta(3/2)}\sqrt{\frac{mgh}{\theta_0}}.$$

Характер изменения величины $N^*(\theta)$ приведен на рис. 104. Полученная выше формула для $N^*(\theta)$ соответствует части $\theta > mgh$. При $\theta < mgh$, как отмечалось в предыдущей задаче, $N^*(\theta) \sim \theta^{5/2}$. Пунктирной линией дан график $N^*(\theta)$ для случая $g = 0$, когда $N^*(\theta) = N(\theta/\theta_0)^{3/2}$ (см. § 2, п. г)). ▷

**Задача 32.** Исследование неидеального бозе-газа методами квантовой статистики при температурах $\theta \cong 0$ с учетом наличия в нем макроскопической доли сконденсированных частиц $N_0 \sim N$ (Н. Н. Боголюбов, 1946 г.) выявило характерную зависимость энергии его возбуждений $E(p)$ от импульса

$$E(p) = \sqrt{\frac{p^2}{2m}\left(\frac{p^2}{2m}+2n_0\nu(p)\right)},$$

где $n_0 = N_0/V$ — плотность числа частиц конденсата, $\nu(p)$ — фурье-образ потенциала взаимодействия частиц, изображенную на рис. 105 сплошной линией. Аппроксимируя начальный участок спектра подобного вида линейной по модулю импульса $p$ зависимостью $E_{\text{фон}}(p) = pc$ («фононы»), где $c$ — скорость распространения упругих (акустических) колебаний, а в области боголюбовского провала функции $E(p)$ $p \sim p_0$, где точка $p_0$ соответствует условию $\partial E(p)/\partial p = 0$, — квадратичной (параболической) конструкцией $E_{\text{рот}}(p) = \Delta + (p-p_0)^2/2m^*$ («ротоны»), где $\Delta = E(p_0)$ и

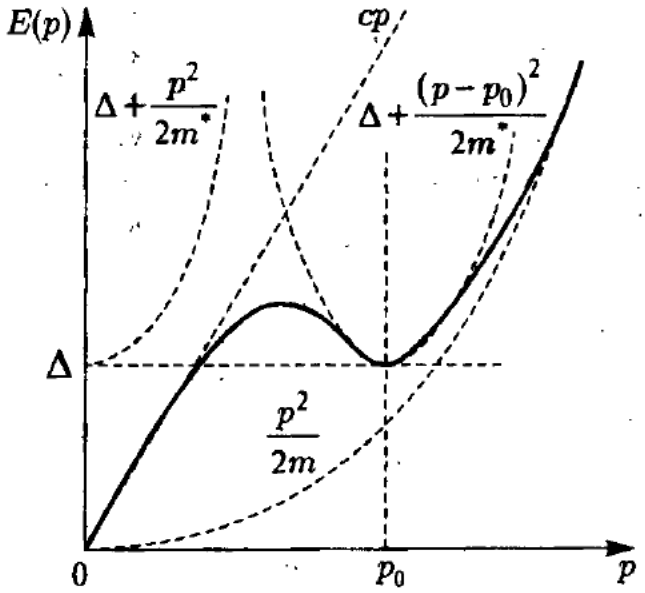



**Рис. 105.** Характер зависимости спектра неидеального бозе-газа от импульса и его аппроксимации в области $p \sim 0$ функцией $E_{\text{фон}}(p) = pc$ и в области провала — функцией $E_{\text{рот}} = \Delta + (p-p_0)^2/2m^*$

$1/m^* = \partial^2 E(p)/\partial p^2\big|_{p=p_0}$ — как бы обратная эффективная масса возбужденного состояния, и полагая, что параметры $\Delta$, $p_0$ и $m^*$ являются константами, определить в случае $\theta \ll \Delta$ среднее число фононов $N^*_{\text{фон}}$ и ротонов $N^*_{\text{рот}}$, а также удельную теплоемкость системы $c_{VN}$ упрощенной фонон-ротонной модели гелия.

Сделаем несколько необходимых пояснений к этой задаче. В 1941 г. Л. Д. Ландау в расчете на теоретическое осмысление характерных особенностей в поведении жидкого гелия-II предложил феноменологическую схему описания его возбужденных состояний, которая включала два их вида: колебания плотности числа частиц, т. е. акустические колебания, называемые по традиции фононами, с дисперсионной зависимостью $E_{\text{фон}}(p) = pc$, и возбуждения, отделенные от нуля энергетической щелью $\Delta$ и характеризуемые квадратичной зависимостью от импульса $E^{(\Delta)}_{\text{рот}}(p) = \Delta + p^2/2m^*$, которые были названы ротонами (см. пунктирный график на рис. 105).

Конечно же, в этой схеме явно просматривается идея Борна и Кармана 1912 г. (см. гл. 2, § 4 данного тома, обсуждение) о существовании в твердом теле, помимо акустических, еще и отделенных от нулевого уровня энергетической щелью $\Delta$ так называемых оптических колебаний (в отличие от твердого тела, в изотропном гелии существуют не три, а только одна ветвь акустических колебаний и один тип возбуждений, возникающих при энергиях, превышающих величину $\Delta$). Так как оптическая ветвь возбуждений связана в основном с передачей от узла решетки к соседним ее узлам крутильных колебаний ячеек твердого тела, то название «ротон» с точки зрения физической концепции оказалось вполне подходящим для несущих определенную порцию момента количества движения возбуждений $E^{(\Delta)}_{\text{рот}}(p)$. Однако, как это бывает с любвеобильными родителями, которые, желая выделить свое чадо, дают ему при рождении многообязывающее смысловое имя (которое оно впоследствии чаще всего не оправдывает), так и в данном случае мы получили фактически аналогичную ситуацию. Зная результат Боголюбова, Ландау объединил обе предложенные им ранее ветви возбуждений в одну, опубликовав в 1947 г. график, подобный изображенному на рис. 105 сплошной линией, где провал дисперсионной зависимости $E(p)$ вблизи значения $p = p_0$ объявлялся модифицированными ротонами (при этом в феноменологическую теорию помимо $\Delta$ и $m^*$ вошел еще один параметр — $p_0$). Так как в области $p \sim 0$ в длинноволновых продольных акустических колебаниях ничего не крутится, а график $E(p)$ представляет собой единую дисперсионную зависимость энергии возбуждений системы от импульса, то с ростом $p$, в соответствии с известными законами сохранения, по дороге закрутиться уже ничего не может (так как вся ветвь $E(p)$ — это продольные колебания плотности), и термин «ротон» теряет первоначально заложенное в него смысловое значение. А в итоге получилось так: во всем мире физики, занимающиеся проблемой жидкого гелия, знают, что такое спектр Боголюбова $E(p)$, начальный его участок называют фононами, а область провала — ротонной ямой, уже не придавая этому термину никакого «вращательного» смысла.

Между тем, в реальном жидком гелии ниже $\lambda$-точки существуют долгоживущие вихревые образования различной пространственной конфигурации. Однако для их описания используются другие пространственные и временные масштабы и строится уже совсем не квазистатическая теория, связанная с использованием локальных термодинамических характеристик, в которой время является не параметром, указывающим направление процесса, а динамической величиной. Описание кинетических явлений в гелии укладывается уже в рамки феноменологической двухжидкостной гидродинамической теории, основополагающие идеи которой принадлежат Тиссе и, в основном, Ландау (L. Tisza, 1938; Л. Д. Ландау, 1941).

Необходимо отметить, что предложенная в условиях задачи упрощенная фонон-ротонная модель, включающая феноменологические параметры $\Delta$, $p_0$ и $m^*$ и аппрок-

симирующая реальную бозе-систему смесью идеальных газов из квазичастиц (фононов и ротонов), конечно же, не решает проблемы общего термодинамического описания жидкого гелия-II, она рассчитана только на низкотемпературную область $\theta \ll \Delta$, далекую от точки исчезновения бозе-конденсата и связанного с этим исчезновением $\lambda$-перехода в нормальное состояние (см. также § 2, п. 4 данной главы).

*Решение.* Для числа фононов в полной аналогии с проблемой равновесного излучения (в отличие от § 4, п. а) здесь $c$ — скорость звука и $\gamma = 1$, а не $\gamma = 2$, как для фотонов) имеем, обозначая $pc/\theta = x$,

$$N^*_{\text{фон}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{4\pi p^2\,dp}{e^{pc/\theta}-1} = V\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3 \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x-1} = V\,\frac{\zeta(3)}{\pi^2}\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3$$

(коэффициент $\zeta(3)/\pi^2 \cong 0{,}122$). Для энергии получаем по существу закон Стефана—Больцмана

$$\mathscr{E}_{\text{фон}} = V\,\frac{4\pi\theta^4}{(2\pi\hbar)^3 c^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = V\,\frac{\pi^2}{30}\,\frac{\theta^4}{(\hbar c)^3},$$

откуда для фононной части теплоемкости системы получаем

$$C_{\text{фон}} = \frac{\partial \mathscr{E}_{\text{фон}}}{\partial\theta} = V\,\frac{2\pi^2}{15}\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3 = \frac{2\pi^4}{15\zeta(3)}N^*_{\text{фон}},$$

или в расчете на частицу системы

$$c_{\text{фон}} = v\,\frac{2\pi^2}{15}\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3.$$

Для числа ротонов в полной аналогии с задачей 11 (только в данном случае фигурирует параметр $p_0$, а не $p_F$, и, конечно, $\gamma = 1$, а не $\gamma = 2$; еще раз отметим, что в случае $\Delta \gg \theta$ тип статистики не сохраняется)

$$N^*_{\text{рот}} = V\,\frac{4\pi p_0^2}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{2\pi m^*\theta}\,e^{-\Delta/\theta},\quad \mathscr{E}_{\text{рот}} = N^*_{\text{рот}}\left(\Delta + \frac{1}{2}\theta\right),\quad C_{\text{рот}} = N^*_{\text{рот}}\left(\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 + \frac{\Delta}{\theta} + \frac{3}{4}\right)$$

или в расчете на частицу системы при $\theta \ll \Delta$

$$c_{\text{рот}} = \frac{C_{\text{рот}}}{N} = \frac{v\cdot 4\pi p_0^2}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{2\pi m^*\theta}\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 e^{-\Delta/\theta}.$$

Общая теплоемкость $c_{VN}$ складывается из двух частей:

$$c_{VN} = v\,\frac{2\pi^2}{15}\left(\frac{\theta}{\hbar c}\right)^3 + v\,\frac{4\pi p_0^2}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{2\pi m^*\theta}\left(\frac{\Delta}{\theta}\right)^2 e^{-\Delta/\theta},$$

первая из которых, пропорциональная $\theta^3$, естественно, преобладает в рассматриваемой области температур и для жидкого гелия ниже $\lambda$-точки действительно имеет место (см. § 2, п. г), рис. 57). ▷

## § 6. Идеальный газ в случае парастатистики

Если значения чисел заполнения ограничены каким-либо целым числом $k \geqslant 1$, так что допустимыми значениями являются $N_p = 0, 1, 2, \ldots, k$, то такой случай называется случаем парастатистики. Свойства симметрии функций состояния в случаях конечных $k > 1$ будут более сложными, чем рассмотренные в § 1. Имеются некоторые основания предполагать, что случай парастатистики может проявиться в некоторых субчастичных моделях современной теории элементарных частиц. Крайние случаи $k = 1$ и $k \to +\infty$ соответствуют случаям ферми- и бозе-статистики, рассмотренным в § 2 основного текста.

**Задача 33.** Определить средние числа заполнения в случае парастатистики и исследовать их свойства в случаях $\theta = 0$ и $\theta \neq 0$.

*Решение.* Обозначим $e^{-(E_p-\mu)/\theta} = a_p$ и просуммируем конечную геометрическую прогрессию, определяющую величину $\zeta_p$ (см. § 1, п. б)):

$$\zeta_p = \sum_{N_p=0}^{k} a_p^{N_p} = \frac{1 - a_p^{k+1}}{1 - a_p}.$$

Учитывая, что $\theta \partial a_p/\partial \mu = a_p$, получаем для средних чисел заполнения

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta_p = \frac{a_p}{1 - a_p} - \frac{(k+1)a_p^{k+1}}{1 - a_p^{k+1}}$$

или, исключая $a_p$, окончательно

$$n_p = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\} - 1} - \frac{k+1}{\exp\left\{(k+1)\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\} - 1}.$$

Из этой формулы в предельном случае $k \to \infty$ (при условии $\mu - E_0 < 0$) следует стандартное для средних чисел заполнения бозе-распределение, а в случае $k = 1$ (без ограничений на величину химического потенциала $\mu$) — ферми-распределение,

$$n_p\big|_{k\to\infty} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\} - 1}; \quad n_p\big|_{k=1} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\} + 1}.$$

Рассмотрим сначала случай $\theta = 0$. Из общей формулы при $\theta \to 0$ получаем ступеньку с параметрами

$$n_p = \begin{cases} k & \text{в случае } p < p_F, \\ \dfrac{k}{2} & \text{в случае } p = p_F, \\ 0 & \text{в случае } p > p_F, \end{cases}$$

где граничный импульс $p_F$ определяется с помощью нормировочного соотношения

$$N = \sum_p n_p = \frac{\gamma V \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} k \cdot \frac{1}{3} p_F^3, \quad p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \left(\frac{2}{\gamma k}\right)^{1/3}.$$

Граничная энергия в случае $E_p = p^2/2m$ (нерелятивистский парастатистический газ) равна

$$\varepsilon_F = \mu = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \left(\frac{2}{\gamma k}\right)^{2/3}.$$

Интересно проследить на этих формулах образование бозе-конденсата в процессе $k \to \infty$: так как $\varepsilon_F \sim k^{-2/3}$, то при $k \to \infty$ граница распределения стремится к нулю, тогда как высота ступеньки растет ($n_0 = k$), заполненная сфера в $p$-пространстве сжимается в точку $p = 0$, сохраняя все время внутри себя все $N$ частиц системы, — образуется то, что в § 2, п. г) мы называли бозе-конденсатом.

При конечной величине $k$ при низких температурах, таких, что $\theta/\mu \ll 1$, заполненная сфера слегка размывается, так что низкотемпературное поведение теплоемкости $c_{VN}$ будет, исходя из соображений § 2, п. в), линейным по температуре, $c_{VN} \sim \theta$ (чтобы определить коэффициент пропорциональности в этой формуле, необходимо разработать технику расчета парастатистических интегралов при $\theta/\mu \ll 1$, чего мы делать не будем). При дальнейшем повышении температуры значение $\mu(\theta)$ все время сползает к нулю (рис. 106). Не требуется специальной техники, чтобы определить температуру $\theta_0$, при которой $\mu(\theta_0) = 0$ (при этом

автоматически $n_0 = k/2$). Подставляя $n_p$ в нормировочное соотношение и переходя от суммы к интегралу, имеем

$$N = \frac{\gamma 4\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\int\limits_0^\infty \frac{p^2\,dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta_0}\right\}-1} - (k+1)\int\limits_0^\infty \frac{p^2\,dp}{\exp\left\{(k+1)\frac{p^2}{2m\theta_0}\right\}-1}\right).$$

Делая подстановку $\frac{p^2}{2m\theta_0} = x$ в первом интеграле и $(k+1)\frac{p^2}{2m\theta_0} = x$ во втором и учитывая, что стандартный бозевский интеграл

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot 2{,}612\ldots,$$

получаем

$$N = V\frac{\gamma\cdot 2\pi(2m\theta_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{k+1}}\right)\frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

откуда температура обращения химического потенциала в ноль

$$\theta_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}\frac{4\pi}{(\zeta(3/2))^{2/3}}\left(\frac{1}{\gamma\left(1-1/\sqrt{k+1}\right)}\right)^{2/3} = \theta_0^{(\text{Бозе})}\left[\gamma\left(1-\frac{1}{\sqrt{k+1}}\right)\right]^{-2/3}.$$

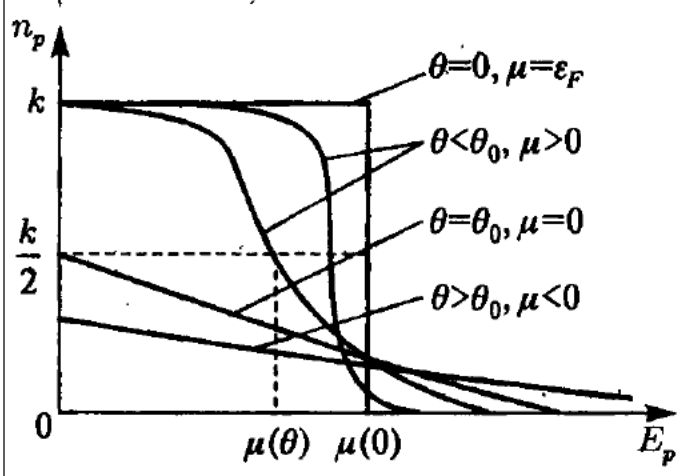



**Рис. 10б.** Характер изменения средних чисел заполнения идеального парастатистического газа с ростом температуры

С геометрической точки зрения достижение температуры $\theta_0$ означает утоньшение ступеньки (уже, конечно, размытой), граница которой отмечается величиной $\mu(\theta)$, до нуля. В бозе-случае (т. е. при $k \to \infty$) это означало бы, что конденсат исчез, так как именно эта узкая высокая ступенька была его символом, и все частицы стали двигаться. Формально при $k \to \infty$ и $\theta = 0$ химический потенциал $\mu \sim k^{-2/3}$, т. е. фактически равен нулю все время вплоть до температуры $\theta_0$. В этой области мы, используя процедуру § 2, п. г), можем выделить в нормировочном соотношении в асимптотическом пределе $N \to \infty$, когда $-\mu/\theta = \lambda/\theta \to 1/(N\varphi)$ и когда $k \sim N^{2/3}$, слагаемое с нулевым импульсом

$$n_p\big|_{p=0} \equiv N_0 = \frac{1}{e^{\lambda/\theta}-1} - \frac{k+1}{e^{(k+1)\lambda/\theta}-1} \to \frac{1}{e^{\lambda/\theta}-1} \to N\varphi.$$

Тогда получим, учитывая, что интегральный член в правой части нормировочного соотношения отличается от выписанного ранее для случая $\mu(\theta_0) = 0$ лишь заменой $\theta_0 \to \theta$, для числа частиц, образующих бозе-конденсат,

$$N_0 = N - \sum_{p\neq 0} n_p = N\left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}\right)$$

и все остальные результаты, относящиеся к вырожденному нерелятивистскому идеальному бозе-газу.

В области $\theta > \theta_0$ химический потенциал парастатического идеального газа начинает все более изменяться в сторону отрицательных значений $\mu < 0$. В случае же $\theta \gg \theta_0$ (или $e^{-\mu/\theta} \gg 1$) характерные особенности парастатистики (так же, как в бозе- и ферми-случаях) вообще теряются, и мы приходим к больцмановскому пределу

$$n_p \cong e^{\mu/\theta}e^{-E_p/\theta}, \quad \mu = -\theta\ln\left(\frac{v\gamma}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2}\right). \qquad \triangleright$$

**Задача 34.** Определить дисперсию чисел заполнения

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = \overline{(N_p - \overline{N}_p)^2} = \overline{N_p^2} - n_p^2$$

идеального газа в случае парастатики.

*Решение.* Используя обозначения, введенные в § 1, п. б), имеем

$$n_p = \overline{N}_p = \sum_{N_p} N_p \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta}N_p\right\} \Big/ \sum_{N_p} \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta}N_p\right\} = \frac{1}{\zeta_p}\theta\frac{\partial\zeta_p}{\partial\mu},$$

$$\overline{N_p^2} = \sum_{N_p^2} N_p^2 \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta}N_p\right\} \Big/ \sum_{N_p} \exp\left\{-\frac{E_p-\mu}{\theta}N_p\right\} = \frac{1}{\zeta_p}\theta^2\frac{\partial^2\zeta_p}{\partial\mu^2},$$

откуда для дисперсии $\overline{(\Delta N_p)^2}$ получаем вне зависимости от типа статистики

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = \frac{1}{\zeta_p}\frac{\partial^2\zeta_p}{\partial(\mu/\theta)^2} - \frac{1}{\zeta_p^2}\left(\frac{\partial\zeta_p}{\partial(\mu/\theta)}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial(\mu/\theta)}\left(\frac{1}{\zeta_p}\frac{\partial\zeta_p}{\partial(\mu/\theta)}\right) = \theta\frac{\partial}{\partial\mu}n_p.$$

Дифференцируя по химическому потенциалу выражение для $n_p$, полученное в предыдущей задаче, получаем для любых значений $k$

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = \frac{\exp\left\{\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}}{\left(\exp\left\{\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}-1\right)^2} - \frac{(k+1)^2\exp\left\{(k+1)\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}}{\left(\exp\left\{(k+1)\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}-1\right)^2} = \left(\frac{1}{2\operatorname{sh}\frac{E_p-\mu}{\theta}}\right)^2 - \left(\frac{k+1}{2\operatorname{sh}\left\{(k+1)\frac{E_p-\mu}{\theta}\right\}}\right)^2.$$

В частных случаях $k \to \infty$ и $k = 1$, как это следует из арифметической обработки написанной формулы, дисперсия $\overline{(\Delta N_p)^2}$ выражается через средние числа заполнения $n_p$ в виде простых соотношений

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = n_p(1+n_p) \quad \text{и} \quad \overline{(\Delta N_p)^2} = n_p(1-n_p),$$

характерных для бозе- и ферми-случаев, соответственно. Чтобы получить выражение для $\overline{(\Delta N_p)^2}$ через $n_p$ в общем случае, необходимо выразить величину $e^{(E_p-\mu)/\theta} = \xi_p$ как функцию $n_p$, обратив соотношение для средних чисел заполнения

$$n_p = \frac{1}{\xi_p - 1} - \frac{k+1}{\xi_p^{k+1}-1} \longmapsto \xi_p = \xi(n_p)$$

с тем, чтобы затем исключить ее из полученного выше выражения для $\overline{(\Delta N_p)^2}$,

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = \frac{\xi(n_p)}{\left(\xi(n_p)-1\right)^2} - \frac{(k+1)^2\xi(n_p)^2}{\left(\xi(n_p)^{k+1}-1\right)^2}.$$

Следует заметить, что только полученные выше в частных случаях $k \to \infty$ и $k = 1$ простые выражения для среднего $\overline{N_p^2} = n_p(1 \pm n_p) + n_p^2$ служат отправным элементом при доказательстве методом математической индукции так называемой теоремы о спариваниях (теоремы Блоха и Доминисиса, см. том 3, задачи к гл. 1, § 2), позволяющей практически сразу выписывать ответы для средних от любых комбинаций чисел заполнений идеальных бозе- и ферми-газов. В парастатическом же случае эта удобная техника расчета средних значений, как мы убедились на примере $\overline{(\Delta N_p)^2}$, уже не работает. ▷

**Задача 35.** Показать, что в случае парастатистики сохраняются соотношения $pV = {}^2/_3\mathscr{E}$ для нерелятивистского газа ($E_p = p^2/(2m)$) и $p/V = {}^1/_3\mathscr{E}$ для ультрарелятивистского газа ($E_p = pc$).

*Решение.* Учитывая, что $\partial a_p/\partial E_p = -a_p/\theta$, имеем, полагая $E_p = \varepsilon$,

$$\Omega = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = -\theta C \int_0^\infty \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon\, \ln \frac{1-a^{k+1}}{1-a}.$$

Беря интеграл по частям, получаем

$$\Omega = -\theta C \left\{ \frac{2}{3}\varepsilon^{3/2} \ln \frac{1-a^{k+1}}{1-a}\Bigg|_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} - \frac{2}{3}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}\left(\frac{(k+1)a^{k+1}}{1-a^{k+1}} - \frac{a}{1-a}\right)\frac{d\varepsilon}{\theta}\right\} = -\frac{2}{3}\sum_p n_p E_p = -pV,$$

откуда в нерелятивистском случае следует

$$pV = \frac{2}{3}\mathcal{E}.$$

Для случая $E_p = pc$ рассмотрение аналогично проведенному. ▷

## § 7. Учет вращательной и колебательной степеней свободы в молекулах идеального газа

**Задача 36.** Показать, что при условии $\hbar^2/I\theta \ll 1$ для интегральной аппроксимации вращательной суммы $z_{\text{вращ}}(\hbar^2/I\theta)$ можно использовать формулу Эйлера—Маклорена (см. гл. 1 данного тома, задачу 7).

*Решение.* Исследуем вопрос, при каких значениях безразмерного параметра $\hbar^2/I\theta$ имеет место неравенство

$$1 - \frac{f(x_{s-1})}{f(x_s)} \ll 1,$$

позволяющее использовать формулу Эйлера—Маклорена, где в нашем случае (см. § 3, п. б)) $x_s = l = 0, 1, 2, \ldots$,

$$f(l) = (2l+1)\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta}l(l+1)\right\}.$$

Определим сначала значение $l_0$, при котором $f(l_0) = \max$, т. е. выделим область значений $l$, дающих основной вклад в сумму $z_{\text{вращ}}$ при высоких температурах. Имеем

$$\frac{\partial f(l)}{\partial l} = 0 \longmapsto l_0 = \sqrt{\frac{I\theta}{\hbar^2}} - \frac{1}{2} \cong \sqrt{\frac{I\theta}{\hbar^2}} \gg 1,$$

поэтому

$$1 - \frac{f(l_0-1)}{f(l_0)} = 1 - \left(1 - \frac{1}{l_0 + 1/2}\right)\exp\left\{\frac{\hbar^2}{I\theta}l_0\right\} = \frac{\hbar^2}{I\theta} + \ldots \ll 1,$$

что и оправдывает использование в этом случае формулы Эйлера—Маклорена вместе с поправочными членами в § 3, п. б) основного текста. ▷

**Задача 37.** Рассчитать вращательную теплоемкость для системы из одинаковых атомов — водорода $H_2$ и дейтерия $D_2$, учитывая пара- и ортосостояния их ядер и соответствующие изменения правил суммирования по орбитальному квантовому числу $l$.

*Решение.* Низкотемпературное поведение теплоемкости $H_2$ и $D_2$, как это было видно из рис. 69, не укладывается в стандартную схему — эти случаи выпадают из закона соответственных состояний для вращений. Так как отличие получилось значительным, то это послужило сигналом о том, что в приведенном в § 3 стандартном расчете допущен существенный просчет. Действительно, как $H_2$, так и $D_2$ — системы из одинаковых (неразличимых

в квантовомеханическом смысле) ядер, и при их микроскопическом рассмотрении необходимо учитывать принцип Паули (кстати, для дейтероводорода DH экспериментальные данные полностью совпали с теоретической кривой, но DH — это молекула из разных атомов). Рассмотрим этот вопрос подробнее. Микроскопическое состояние такой молекулы определяется не только вращательными числами $l$ и $m$ (мы только это и предполагали ранее), но и моментным состоянием системы ядер, т. е. числами $s$ и $s_m = -s, \ldots, +s$. Энергия вращения от этих квантовых чисел, конечно, не зависит, поэтому, опуская индекс «вр», имеем

$$z = \sum_{s, s_m} \sum_{l, m} e^{E(l)/\theta} = \sum_{s} (2s+1) z_s,$$

однако четность числа $s$ в соответствии с требованием антисимметрии функции состояния по отношению к замене индексов ядер (следствие квантовомеханического принципа тождественности частиц, см. § 1, п. в)) должна сочетаться с античетностью чисел $l$, которые используются при расчете суммы $z_s$ (напомним, что четность орбитального квантового числа $l$ совпадает с четностью состояния ротатора, определяемого шаровыми функциями $Y_l^m$).

Составим таблицу (пусть простят специалисты по квантовой механике ее откровенную условность) для $H_2$ и $D_2$, из которой будет ясна вся микроскопическая структура моментных состояний этих молекул.

| | $H_2$ | | $D_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| Состав молекулы | $p$—$p$ | $p$—$p$ | $pn$—$pn$ | $pn$—$pn$ |
| Спиновые состояния ядер в молекуле | ↑↑ | ↑↓ | ↑↓ — ↑↑ | ↑↓ — ↓↑<br>↑↑ — ↑↑ |
| Число $s$ | 0 | 1 | 1 | 0; 2 |
| $2s+1$ | 1 | 3 | 3 | 1; 5 |
| Симметрия функции $\psi_{яд}$ | As | S | S | As |
| Симметрия функции $\psi_{вр}$ | S | As | As | S |
| Четность числа $l$ | четн. | нечетн. | нечетн. | четн. |
| Название | параводород | ортоводород | парадейтерий | ортодейтерий |

Введем суммы отдельно по четным и нечетным числам $l$:

$$z_0 = \sum_{l_{чети}} (2l+1) \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)\right\}, \quad z_1 = \sum_{l_{нечетн}} (2l+1) \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)\right\},$$

тогда вращательные суммы для водорода и дейтерия запишутся в виде

$$z_{H_2} = z_0 + 3z_1, \quad z_{D_2} = 3z_1 + 6z_0.$$

Интересно отметить, что низкотемпературное поведение сумм $z_0$ и $z_1$ существенно отличается друг от друга:

$$z_0 = 1 + 5\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{I\theta} \cdot 3\right\} + \ldots, \quad z_1 = 3\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{I\theta}\right\} + \ldots \quad \text{в случае } \theta \ll \frac{\hbar^2}{I},$$

в то время как классические их пределы при $\theta \gg \hbar^2/I$ совпадают:

$$z_0 \cong z_1 \cong \frac{1}{2}(z_{вращ})_0 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)\right\}(2l+1)\,dl$$

(в формуле Эйлера—Маклорена надо положить $\Delta l = 2$).

Так как вероятность обнаружить молекулу в состоянии с определенным значением $l$ равна

$$w_l = \sum_m w_{lm} = \frac{1}{z}(2l+1)\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta}l(l+1)\right\},$$

то вероятности обнаружить молекулы $H_2$ и $D_2$ в пара- и ортосостояниях будут равны

$$w_{H_2\text{-пара}} = \frac{1}{z_{H_2}}(2s+1)\Big|_{s=0}\sum_{l_{\text{четн}}}(2l+1)\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2I\theta}l(l+1)\right\} = \frac{z_0}{z_{H_2}}, \qquad w_{H_2\text{-орто}} = \frac{3z_1}{z_{H_2}},$$

$$w_{D_2\text{-пара}} = \frac{3z_1}{z_{D_2}}, \qquad w_{D_2\text{-орто}} = \frac{6z_0}{z_{D_2}},$$

откуда следует, что относительное число молекул орто- и параводорода и дейтерия в случае полного термодинамического равновесия равно

$$\frac{N_{H_2\text{-орто}}}{N_{H_2\text{-пара}}} = \frac{3z_1}{z_0} = \begin{cases} 9\exp\left\{-\dfrac{\hbar^2}{I\theta}\right\} & \text{в случае } \theta \ll \dfrac{\hbar^2}{I}, \\ 3 & \text{в случае } \theta \gg \dfrac{\hbar^2}{I}, \end{cases}$$

$$\frac{N_{D_2\text{-пара}}}{N_{D_2\text{-орто}}} = \frac{3z_1}{6z_0} = \begin{cases} \dfrac{3}{2}\exp\left\{-\dfrac{\hbar^2}{I\theta}\right\} & \text{в случае } \theta \ll \dfrac{\hbar^2}{I}, \\ \dfrac{1}{2} & \text{в случае } \theta \gg \dfrac{\hbar^2}{I}. \end{cases}$$

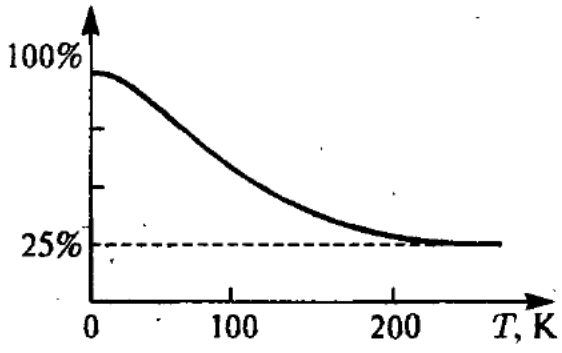



**Рис. 107.** Процент параводорода в равновесной смеси пара- и ортоводородов как функция температуры

Таким образом, при низких температурах водород находится практически целиком в парасостоянии, а дейтерий — в ортосостоянии (рис. 107). Однако переход из пара- в ортосостояние и обратно с точки зрения квантовомеханической теории переходов оказывается запрещенным, поэтому в реальных экспериментах с $H_2$ и $D_2$ относительные концентрации $H_2$-орто и $H_2$-пара, $D_2$-орто и $D_2$-пара, охлаждаемых до низких температур непосредственно перед экспериментом, сохраняются практически такими же, какими они были при комнатной температуре (время релаксации без катализаторов составляет десятки дней). Таким образом, измеренная при $\theta \ll \hbar^2/I$ теплоемкость газов оказывается равной

$$c_{H_2} = \frac{1}{4}c_0 + \frac{3}{4}c_1, \quad c_{D_2} = \frac{1}{3}c_1 + \frac{2}{3}c_0.$$

Именно эти теоретические величины теплоемкостей соответствуют измеряемым аномальным значениям (рис. 108). ▷

**Задача 38.** Рассчитать классическую вращательную сумму $(z_{\text{вращ}})_{\text{кл}}$, используя для описания микроскопических состояний двухатомной молекулы сферические координаты.

*Решение.* Помещая центр инерции молекулы (для простоты будем считать $m_1 = m_2 = m$) в начало координат, имеем для описания ее микроскопического состояния (рис. 109) координаты $(q_1, q_2, q_3) = (r_0 = \text{const}, \vartheta, \varphi)$, где $r_0$ — расстояние от центра инерции до точечной массы, и скорости $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3) = (0, r_0\dot{\vartheta}, r_0 \sin\vartheta \cdot \dot{\varphi})$. Кинетическая энергия системы в этих переменных равна

$$T = 2\frac{mv^2}{2} = \frac{I}{2}(\sin^2\vartheta \cdot \dot{\varphi}^2 + \dot{\vartheta}^2),$$

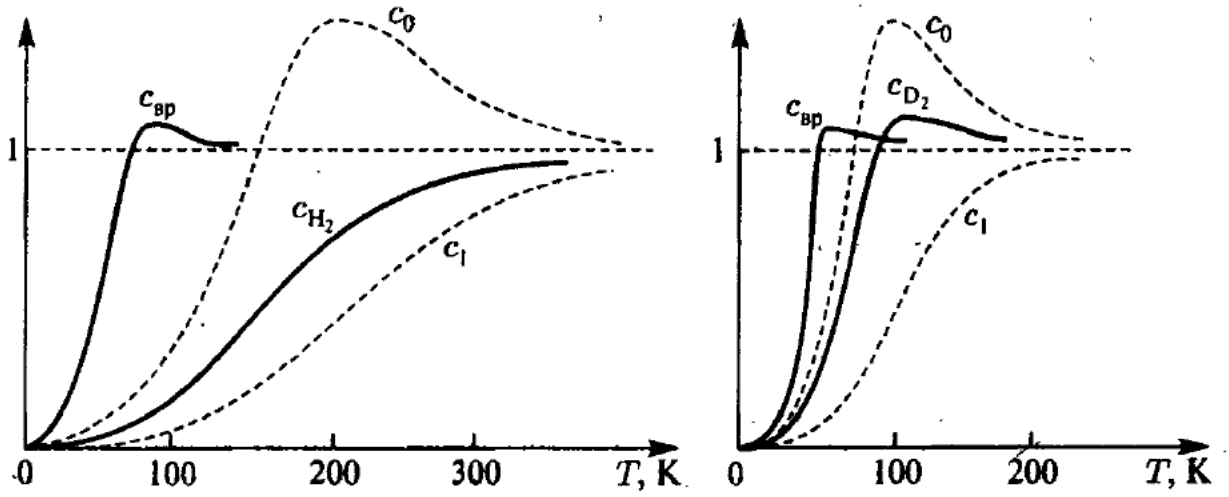



**Рис. 108.** Графики теплоемкостей водорода и дейтерия. Для сравнения приведены кривые $c_{вр}$, рассчитанные без учета тождественности ядер. Пунктирные линии — вклады только от четных ($c_0$) и только от нечетных ($c_1$) чисел $l$

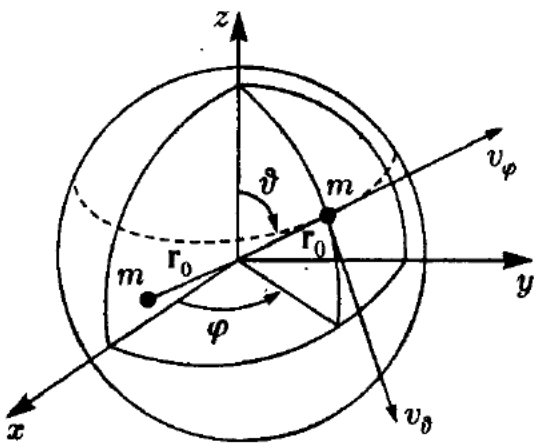



**Рис. 109.** К описанию состояний двухатомной молекулы в сферических координатах

где $I = 2mr_0^2$ — момент инерции молекулы. Координатами соответствующего описанию вращений фазового пространства являются углы $\vartheta$, $\varphi$ и канонически сопряженные по отношению к ним импульсы (лагранжиан системы $L = T$ для свободного вращения).

$$p_\vartheta = \frac{\partial L}{\partial \dot\vartheta} = I\dot\vartheta,$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot\varphi} = I\sin^2\vartheta\cdot\dot\varphi.$$

Гамильтониан в канонических переменных запишется в виде

$$H(p,q) = \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I(\sin\vartheta)^2},$$

и поэтому

$$(z_{\text{вращ}})_{\text{кл}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\frac{p_\vartheta^2}{2I} - \frac{1}{\theta}\frac{p_\varphi^2}{2I(\sin\vartheta)^2}\right\} =$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta\, 2\pi I\theta\sin\vartheta = \frac{4\pi\cdot 2\pi I\theta}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{2I\theta}{\hbar^2}. \quad \triangleright$$

**Задача 39.** Молекулы классического идеального газа состоят из упруго связанных пар одинаковых атомов, потенциал взаимодействия которых $U(r) = k(r - r_0)^2$, где $2r$ — расстояние между атомами (рис. 110). Считая, что $kr_0^2 \gg \theta$, и пренебрегая экспоненциально малыми поправками, пропорциональными $e^{-kr_0^2/\theta}$, по сравнению с членами $\sim \theta/kr_0^2$, определить теплоемкость газа.

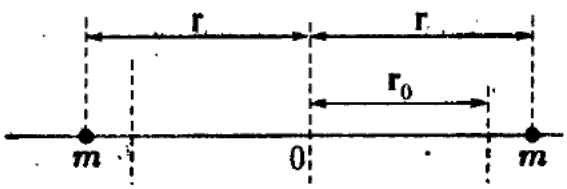



**Рис. 110.** Схема двухатомной молекулы из атомов одинаковой массы; $r_0$ — равновесное расположение $m$ по отношению к центру инерции системы 0

*Решение.* Зафиксируем центр инерции молекулы в точке $r = 0$ и, учитывая, что движения обоих атомов по отношению к нему совершенно одинаковы («зеркальны» в отношении скоростей и координат), будем фиксировать микроскопическое состояние молекулы положением $\mathbf{r}$

и скоростью $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ только одного из них. Если $2r_0$ — равновесное расстояние между ними, $k/2$ — упругая константа соединяющей их связи, то потенциальная энергия взаимодействия в гармоническом приближении

$$U(r) = \frac{k}{2}\frac{(2r - 2r_0)^2}{2} = k(r - r_0)^2, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Квадрат собственной частоты гармонических колебаний равен

$$\omega^2 = \frac{k_{\text{связи}}}{m_{\text{привед}}} = \frac{k/2}{m/2} = \frac{k}{m}.$$

Задачу можно решать, используя сферическую систему координат, как в предыдущей задаче (см. рис. 109), включив дополнительно радиальную степень свободы $|\mathbf{r}| = r$. Проще, однако, на начальной стадии рассмотрения использовать декартовы координаты (хотя в сферических координатах решение выглядит достаточно элегантно).

Так как кинетическая энергия системы двух масс $T(v) = 2mv^2/2 = mv^2$, то канонически сопряженный по отношению к координате $\mathbf{r}$ импульс будет равен

$$\mathbf{p} = \frac{\partial T(v)}{\partial \mathbf{v}} = 2m\mathbf{v},$$

а кинетическая энергия $T(p) = p^2/4m$. В случае, когда связь атомов абсолютно жесткая, $r = r_0$, удобным окажется выражение кинетической энергии через момент количества движения $M = pr = 2mvr$, компоненты которого играют роль обобщенных импульсов по отношению к углам поворота, соответствующим двум независимым вращениям. Рассмотрим отдельные виды внутренних движений в классической двухатомной молекуле, соответствующие суммы $z_{\text{внутр}}$ и вклады в удельную внутреннюю энергию и теплоемкость.

*а) Учет только вращений.* Жесткая двухатомная система может совершать два независимых вращения вокруг осей, перпендикулярных межатомной связи и друг к другу (см. § 3, п. б)), фазовое пространство образуется двумя компонентами момента количества движения и двумя углами. Интегрируя сразу по углам (это дает полный телесный угол $4\pi$), имеем

$$z_{\text{вращ}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\iint_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{M_x^2 + M_z^2}{2I\theta}\right\} dM_x\, dM_z \cdot 4\pi = \frac{2I\theta}{\hbar^2} = \frac{4mr_0^2\theta}{\hbar^2},$$

$$\varepsilon_{\text{вращ}} = \theta^2\frac{\partial \ln z_{\text{вращ}}}{\partial\theta} = \theta, \qquad c_{\text{вращ}} = \frac{\partial\varepsilon_{\text{вращ}}}{\partial\theta} = 1$$

*б) Учет только колебаний.* Микроскопическое состояние одномерного гармонического осциллятора задается величинами $r$ и $p_r = p$, гамильтониан системы равен

$$H = \frac{p^2}{4m} + k(r - r_0)^2$$

и внутренняя колебательная сумма

$$z_{\text{колеб}} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p^2}{4m\theta}\right\} dp \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{k(r - r_0)^2}{\theta}\right\} dr.$$

Сделаем замечание относительно условности пределов интегрирования по переменной $r$. Полагая $U = k(r - r_0)^2$, мы, естественно, предполагаем относительно небольшие отклонения координаты $r$ от ее равновесного значения $r_0$, хотя формально распространяем эту квадратичную зависимость на все возможные значения от нуля до бесконечности. С физической точки зрения состояние $r = 0$ недостижимо, так как атомы имеют конечный размер, и при их сближении до этого расстояния потенциальная яма сильно деформируется (см. задачу 40). Состояния с $r \to \infty$ с физической точки зрения также невозможны, так как упругая связь имеет конечный предел прочности, и выше некоторого $r_{\max}$ молекула диссоциирует. Но в условиях

$kr_0^2/\theta \gg 1$ (когда средний энергетический уровень системы $\theta$ находится в районе дна параболической потенциальной ямы) вклады от указанных областей (точнее, ошибки, связанные с их неучетом) оказываются малыми и по форме своей напоминающими поправки к интегралу ошибок (см. гл. 1 данного тома, задачу 2), связанными с учетом экспоненциальных хвостов гауссовых распределений. Такого же характера ошибки вносятся и при перемещении начала интегрирования в точку $r_0$ с сохранением при этом бесконечных пределов интегрирования по $r$ в обе стороны от $r_0$. После всего сказанного, полагая $R = r - r_0$, имеем

$$z_{\text{колеб}} \cong \frac{1}{2\pi\hbar}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{p^2}{4m\theta}\right\}dp\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{kR^2}{\theta}\right\}dR = \frac{\sqrt{4\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{\pi\theta}{k}} = \sqrt{\frac{m}{k}}\,\frac{\theta}{\hbar} = \frac{\theta}{\hbar\omega},$$

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \theta^2\frac{\partial \ln z_{\text{колеб}}}{\partial\theta} = \theta, \qquad c_{\text{колеб}} = \frac{\partial\varepsilon_{\text{колеб}}}{\partial\theta} = 1.$$

Результаты а) и б) полностью соответствуют теореме о равнораспределении (см. гл. 1 данного тома, задачу 44).

*в) Общий случай — трехмерное движение.* Механическое состояние системы задается вектором (**p**, **r**):

$$z_{\text{внутр}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}\exp\left\{-\frac{p^2}{4m\theta} - \frac{k(r-r_0)^2}{\theta}\right\} = \frac{(4\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot 4\pi\int\limits_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{k(r-r_0)^2}{\theta}\right\}r^2\,dr =$$

$$= \frac{(4\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot 4\pi\int\limits_{-r_0}^{\infty}\exp\left\{-\frac{kR^2}{\theta}\right\}\left(R^2 + 2r_0R + r_0^2\right)dR.$$

Как и в предыдущем случае, заменяя нижний предел $-r_0$ на $-\infty$, т. е. пренебрегая членами, пропорциональными $e^{-kr_0^2/\theta}$ по сравнению с поправками $\sim \theta/kr_0^2 \ll 1$, и используя значения пуассоновских интегралов (см. гл. 1 данного тома, задачу 1) (второе слагаемое под знаком интеграла $\sim 2r_0R$ вклада не дает как нечетная функция $R$), получим

$$z_{\text{внутр}} \cong \frac{4mr_0^2\theta}{\hbar^2}\sqrt{\frac{m}{k}}\,\frac{\theta}{\hbar}\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{\theta}{kr_0^2}\right) = z_{\text{вращ}}\,z_{\text{колеб}}\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{\theta}{kr_0^2}\right),$$

$$\varepsilon_{\text{внутр}} = \theta^2\frac{\ln z_{\text{внутр}}}{\partial\theta} \cong \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{колеб}} + \theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\theta}{2kr_0^2}\right) = 2\theta + \frac{\theta^2}{2kr_0^2}, \quad c_{\text{внутр}} \cong 2 + \frac{\theta}{kr_0^2}.$$

*Сделаем два замечания.* Во-первых, задача по существу решена точно. Учет высших степенных по $\theta/\left(kr_0^2\right)$ и экспоненциальных $\sim e^{-kr_0^2/\theta}$ поправок к $\varepsilon_{\text{внутр}}$ и $c_{\text{внутр}}$ можно произвести без труда. Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на явное разделение видов движения на уровне механики, сумма $z_{\text{внутр}}$ не оказалась равной $z_{\text{вращ}}z_{\text{колеб}}$, т. е. статистического разделения этих видов движения в общем случае (даже в классическом приближении) не происходит. Линейная поправка по температуре $\sim \theta/\left(kr_0^2\right)$ имеет определенную аналогию с членом, учитывающим ангармонизм одномерного осциллятора (см. задачу 40).

Во-вторых, почти не затрачивая усилий, мы можем оценить изменение размера молекул газа, связанное с увеличением его температуры, $\overline{\Delta l} = 2(\bar{r} - r_0) = 2\bar{R}$. Подставляя величину $2R$ под знак написанного ранее интеграла для $z_{\text{внутр}}$, замечаем, что теперь первое и третье слагаемые подынтегрального выражения ввиду их антисимметрии по $R$ дают нулевые вклады, поэтому, разделив оставшийся пуассоновский интеграл на $z_{\text{внутр}}$, получаем

$$\Delta\bar{l} = \frac{1}{1 + \frac{\theta}{2kr_0^2}}\sqrt{\frac{k}{\pi\theta}}\,\frac{1}{r_0^2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}e^{-kR^2/\theta}2R\cdot 2r_0R\,dR = 4r_0\frac{\theta}{2kr_0^2}\left(1 + \frac{\theta}{2kr_0^2}\right)^{-1} \cong 2\,\frac{\theta}{kr_0}.$$

Полагая $\overline{\Delta l} = l\alpha\theta$, где $l \cong 2r_0$, получаем для коэффициента линейного расширения молекулы $\alpha = 1/\left(kr_0^2\right)$. ▷

**Задача 40.** Для классического газа из одномерных осцилляторов определить первые, пропорциональные температуре поправки к удельной теплоемкости $c_{\text{колеб}}$ и к средней длине молекул, связанные с учетом малых ангармонических членов в потенциале взаимодействия ее атомов: $U(x) = \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4$, $\alpha > 0$, где $x$ — отклонение атомов от положения их равновесия.

*Решение.* Реальный потенциал $\Phi(r)$ взаимодействия атомов вблизи точки его минимума $r_0$ (рис. 111) можно представить в виде разложения по степеням $x = r - r_0$:

$$U(x) = \Phi(r) - U_0 = \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4 + \ldots,$$

где вследствие условия минимума функции $\Phi(r)$ в точке $r = r_0$ коэффициент $\alpha > 0$, коэффициент $\beta$ характеризует отклонение потенциальной ямы от симметричной формы (для ямы изображенного типа $\beta < 0$), коэффициент $\gamma$ — первая поправка к параболической аппроксимации ямы и т. д. Отметим, что величина $x$ ограничена со стороны малых значений r размерами атомов, со стороны больших значений — условием сохранения молекулы в недиссоциированном состоянии, т. е. $-a < x < b$. Пусть $x_0$ — наименьшее значение из $a$ и $b$. Тогда условие малости колебаний можно записать в виде

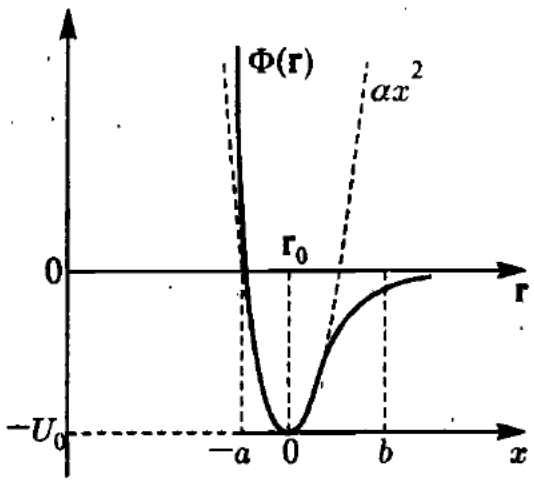



**Рис. 111.** График потенциальной энергии взаимодействия атомов в двухатомной молекуле

$$\varepsilon_{\text{колеб}} \cong \theta \ll |U_0| \sim \alpha x_0^2, \longrightarrow e^{-\alpha x_0^2/\theta} \ll 1,$$

а условие малости ангармонических членов — как

$$|\beta x^3| \ll \alpha x^2, \quad |\gamma x^4| \ll \alpha x^2$$

в реальной области значений $|x| < x_0$.

При этих допущениях интеграл $z_{\text{внутр}}$ с учетом того, что интегрирование по импульсу в классическом случае дает стандартную величину $\sqrt{2\pi m\theta}$, будет иметь вид

$$z_{\text{внутр}} = \frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar} \int_{-a}^{b} \exp\left\{-\frac{\alpha}{\theta}x^2 - \frac{\beta}{\theta}x^3 - \frac{\gamma}{\theta}x^4\right\} dx =$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar} \int_{-a}^{b} \exp\left\{-\frac{\alpha}{\theta}\right\} x^2 \left(1 - \frac{\beta x^3}{\theta} - \frac{\gamma x^4}{\theta} + \frac{\beta^2 x^6}{2\theta^2} + \ldots\right) dx.$$

Пренебрегая членами, пропорциональными $e^{-\alpha x_0^2/\theta}$, мы можем расширить область интегрирования по $x$ от $-\infty$ до $+\infty$. Тогда вместо интегралов ошибок получим пуассоновские интегралы (см. гл. 1 данного тома, задачу 1), что приведет к ответу

$$z_{\text{внутр}} = \frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{\pi\theta}{\alpha}}(1 + \xi\theta + \ldots), \qquad \xi = \frac{15}{16}\frac{\beta^2}{\alpha^3} - \frac{3}{4}\frac{\gamma}{\alpha^2}$$

(член $-\beta x^3/\theta$ выпадает как антисимметричный по $x$). Нетрудно видеть, что невыписанные члены разложения $e^{-\beta x^3/\theta - \gamma x^4/\theta}$ дадут поправки $\sim\theta^2$ и выше. Сохраняя ту же степень точности, для удельной внутренней энергии и теплоемкости получаем

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \theta^2 \frac{\partial \ln z_{\text{внутр}}}{\partial\theta} = \theta(1 + \xi\theta + \ldots), \qquad c_{\text{колеб}} = \frac{\partial\varepsilon_{\text{колеб}}}{\partial\theta} = 1 + 2\xi\theta + \ldots.$$

Линейная поправка к классической колебательной теплоемкости $c_{\text{гарм}} = 1$ обнаруживается экспериментально.

Чтобы определить, как меняется средний размер молекулы $\bar{r} = r_0 + \bar{x}$ в зависимости от $\theta$, нам необходимо рассчитать интеграл, отличающийся от $z_{\text{внутр}}$ множителем $x$ под знаком

интеграла, при этом несущественный для $z_{\text{внутр}}$ член $-\beta x^3/\theta$ превращается в главный $-\beta x^4/\theta$, в то время как остальные из выписанных вклада в $\bar{x}$ не дают. Получаем

$$\bar{r} \cong r_0 - \frac{\frac{\beta}{\theta}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^4 \exp\left\{-\frac{\alpha x^2}{\theta}\right\} dx}{\sqrt{\frac{\pi\theta}{\alpha}}\,(1+\xi\theta)} = r_0 - \frac{3}{4}\,\frac{\beta\theta}{\alpha^2(1+\xi\theta)},$$

или с учетом $\beta < 0$

$$\bar{r} \cong r_0 + \frac{3}{4}\,\frac{|\beta|}{\alpha^2}\,\theta,$$

т. е. линейное тепловое расширение.

Несмотря на то, что мы получили этот результат на примере отдельного линейного осциллятора, становится ясным, что в рамках чисто гармонического приближения невозможно объяснить явления теплового расширения и для более сложных систем, в частности, для системы из многих связанных осцилляторов, каким является твердое тело. ▷

**Задача 41.** Полагая, что учет ангармонизма квантовых колебаний дает поправку к традиционной энергии $\hbar\omega(n+1/2)$ квадратичную по квантовому числу $(n+1/2)$:

$$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) - \alpha\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)^2,$$

рассчитать вклад в удельную энергию и теплоемкость от колебательных молекул газа из таких ангармонических осцилляторов с точностью до линейных по $\alpha$ членов.

*Решение.* В нулевом по $\alpha$ приближении, полагая $\hbar\omega/\theta = \xi$, имеем

$$z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{\theta}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right\} = e^{-\xi/2}\,\frac{1}{1-e^{-\xi}} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\,(\xi/2)}.$$

Удерживая только первую по $\alpha$ поправку, получаем для колебательной суммы

$$z \cong \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\xi\left(n+\frac{1}{2}\right)\right\}\left(1+\alpha\xi\left(n+\frac{1}{2}\right)^2+\ldots\right) = z_0 + \alpha\xi\,\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\,z_0 + \ldots.$$

Производя двукратное дифференцирование по $\xi$ и учитывая простые соотношения гиперболической тригонометрии, получим

$$z \cong z_0\left(1+2\alpha\xi\left(z_0^2+\frac{1}{8}\right)+\ldots\right) \quad \text{и} \quad \ln z \cong \ln z_0 + 2\alpha\xi\left(z_0^2+\frac{1}{8}\right)+\ldots,$$

откуда, обозначая энергию в нулевом приближении

$$\varepsilon_0 = -\hbar\omega\,\frac{\partial \ln z_0}{\partial\xi} = \frac{\hbar\omega}{2}\,\mathrm{cth}\,\frac{\xi}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}$$

и учитывая, что

$$z_0^2 = \left(\frac{\varepsilon_0}{\hbar\omega}\right)^2 - \frac{1}{4},$$

получим для средней энергии колебательного движения с учетом первой ангармонической поправки

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{1}{4}\,\alpha\hbar\omega - 2\alpha\hbar\omega\left[\left(\frac{\varepsilon_0}{\hbar\omega}\right)^2 - \frac{1}{4}\right]\left(1-2\,\frac{\hbar\omega}{\theta}\,\frac{\varepsilon_0}{\hbar\omega}\right).$$

В классическом пределе, когда $\varepsilon_0/(\hbar\omega) \to \theta/(\hbar\omega) = 1/\xi \gg 1$, имеем

$$\varepsilon \cong \theta + 2\alpha\,\frac{\theta^2}{\hbar\omega}, \qquad c_{\text{колеб}} \cong 1 + 4\alpha\,\frac{\theta}{\hbar\omega},$$

т. е. ответ, по форме совпадающий с полученным в классическом случае (см. задачу 40), где коэффициент $\xi_{\text{анг}} = 2\alpha/(\hbar\omega)$.

В теории двухатомных газов для объяснения отклонений величины $c_{\text{внутр}}$ от модельного значения $c_{\text{колеб}}+c_{\text{вращ}}$, возникающих за счет искажений гармонических колебаний и свободных вращений, а также за счет взаимодействия этих видов внутренних движений, используют и более сложные конструкции для спектра энергии микроскопических состояний молекулы, например, форму

$$E_{nl}=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)-\alpha\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)^2+\ldots+\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)-\beta\frac{\hbar^2}{2I}[l(l+1)]^2+\ldots$$
$$\ldots-\gamma\varepsilon_0\left(n+\frac{1}{2}\right)l(l+1)+\ldots\ .$$

Имея в распоряжении величины $(z_0)_{\text{колеб}}$ и $(z_0)_{\text{вращ}}$, рассчитанные в § 3, пп. б) и в), с помощью дифференцирования по параметрам $\xi=\hbar\omega/\theta$ и $\eta=\hbar^2/(2I\theta)$ можно, как это мы только что сделали для колебаний, получить соответствующие поправки к термодинамическим характеристикам в виде разложений по степеням $\alpha$, $\beta$ и $\gamma$. ▷

## § 8. Идеальный газ в магнитном поле и молекулярные цепочки из свободно сочлененных звеньев

**Задача 42.** Доказать теорему Бора и ван Левен: намагниченность классической системы электрических зарядов, взаимодействие которых друг с другом не зависит от их скоростей, равно нулю (N. Bohr, 1911; H. A. Lorents, 1914; miss van Leeuwen, 1919).

*Решение.* Предположим, что гамильтониан указанной системы имеет вид

$$H(p,q)=T(p)+U(q),\quad T(p)=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m},$$

где $p=\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N$; $q=\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N$, т. е. потенциал взаимодействия частиц друг с другом не зависит от их скоростей (только кулоновское взаимодействие, а взаимодействие зарядов типа ток—ток не учитывается как релятивистский эффект). Если такая система помещена во внешнее магнитное поле, то ее гамильтониан можно получить из написанного, заменив $\mathbf{p}_i\to\mathbf{p}_i-(e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$, где $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — векторный потенциал, соответствующий данному полю $\mathbf{H}=(0,0,H)$. Для классического статистического интеграла тогда имеем в условной записи

$$Z(\mathbf{A})=\frac{1}{N!}\int dq\int\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\,dp\,\exp\left\{-\frac{(p-(e/c)A(q))^2}{2m\theta}\right\}\exp\left\{-\frac{U(q)}{\theta}\right\}.$$

Совершая в каждом из интегралов по $(p_i)_\alpha$, $\alpha=x,y,z$, замену переменной интегрирования $\eta_\alpha=p_\alpha-(e/c)A_\alpha$ и интегрируя в бесконечных пределах $-\infty<\eta_\alpha<+\infty$, убеждаемся в том, что внутренний интеграл по импульсам не зависит от $\mathbf{A}$

$$Z(\mathbf{A})=Z_0Q=Z(0),$$

а это значит, что система не обнаруживает реакции в виде возникающего намагничения $M$ на включение магнитного поля $\mathbf{H}=(0,0,H)$,

$$M=\frac{1}{V}\theta\frac{\partial\ln Z(\mathbf{A})}{\partial H}=\frac{1}{V}\theta\frac{\partial\ln Z(\mathbf{A})}{\partial\mathbf{A}}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial H}=0,$$

что и требовалось доказать.

Этот результат на фоне классической ланжевеновской теории диамагнетизма кажется совершенно неожиданным. Каждый заряд в поле $H$ должен описывать окружности в плоскости, перпендикулярной полю, с циклотронной частотой, создавая тем самым диамагнитный момент. Подобное представление о природе диамагнетизма не лишено оснований применительно к электронам, входящим в оболочку атомов, однако газ свободных зарядов, как мы показали выше, магнитной восприимчивости вообще не имеет.

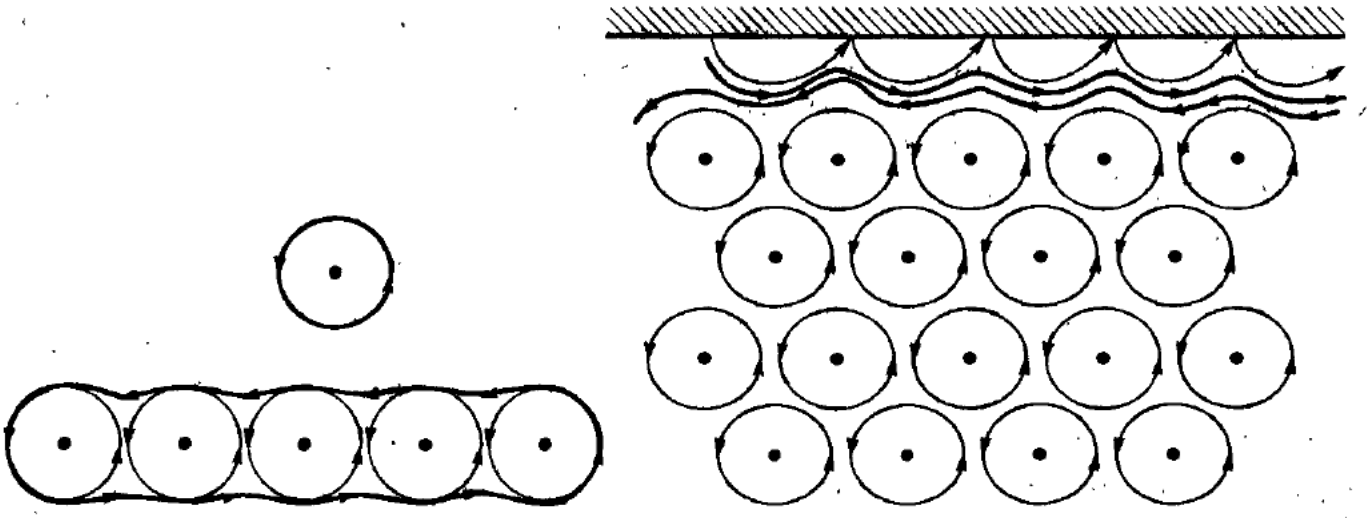


**Рис. 112.** К интерпретации самокомпенсации диамагнитной реакции в классической системе из свободных зарядов. Магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости чертежа

Парадоксальность этого результата сразу же вызвала желание найти ему наглядную физическую интерпретацию. Уступая моде, распространенной среди физиков первой половины XX века, интерпретировать все формально получаемые результаты с помощью простых физических представлений, выделим из всех свободно двигающихся заряженных частиц те, которые имеют одинаковую поперечную по отношению к внешнему магнитному полю скорость $v_\perp$. Все они описывают в поле $H_\parallel$ круги одинакового радиуса, пространственное расположение которых в среднем равномерно. В очень условной манере эта ситуация изображена на рис. 112.

Если мы рассмотрим один изолированный виток, описываемый заряженной частицей, то он действительно как виток тока создает магнитный момент, направленный против поля $H$, т. е. создает основу для возникновения диамагнетизма системы. Если бы этот электрон был не свободен, а входил бы в оболочку отдельной молекулы (или принадлежал бы узлу кристаллической решетки), из которых состоит вся рассматриваемая система, то этот чисто электродинамической природы диамагнетизм действительно бы возник как средняя реакция единицы объема системы на включение внешнего магнитного поля $H$. Если слепить группу из двух или большего числа таких витков, образующих линейную их цепочку, как это изображено в левой части рис. 112, то соприкасающиеся токи соседних витков скомпенсируются встречным движением зарядов, а огибающий «поверхностный» ток возрастет во столько раз, во сколько возрастет площадь общего контура, так что средний магнитный момент останется тем же.

Ситуация существенно меняется, когда эти витки (организованные в «строчки» или, вообще говоря, как угодно) заполняют всю плоскость, перпендикулярную полю $H$: компенсация токов каждого витка будет происходить не только с соседями слева и справа, но и переходя от каждого слоя (каждой горизонтальной «строчки» из витков) к соседнему вплоть до достижения границы системы (на рис. 112 она расположена сверху). В результате получается, что вся внутренность системы круговых орбит в магнитном отношении самокомпенсировалась, последний же приграничный слой создает как бы поверхностный ток, величина которого определяется числом только тех орбит, которые этот слой образуют.

Таким образом, в предельном статистическом случае, когда $N \to \infty$ и удельные характеристики системы сохраняют свой реальный смысл и когда эффекты, создаваемые границей системы, относятся к объемным как $N^{2/3}/N = N^{-1/3}$, влияние диамагнитного поверхностного тока на удельную намагниченность системы (т. е. на среднее значение магнитного момента единицы объема системы) оказывается не только малым, но и негарантированным (т. е. в статистическом предельном случае — нулевым).

Можно, конечно, в духе классиков начала XX в. еще порассуждать, например, представить, что граница системы — это зеркальная стенка (опять — уступка прежней моде). Тогда не поместившиеся в системе орбиты зарядов, отражаясь от нее, создадут огибающий эти полуокружности противоток, который скомпенсирует ток, огибающий верхушки последнего ряда системы из круговых орбит, и причина для возникновения какого-либо диамагнетизма системы вообще пропадает. Конечно же, приведенные «физические» рассуждения не претендуют

на перевывод теоремы Бора и ван Левен (это — как бы дань истории), а служат лишь в качестве утешительной интерпретации содержащегося в ней утверждения.

В связи с теоремой Бора и мисс ван Левен возникает также еще один вопрос: не противоречит ли ей полученный в 1930 г. Л. Д. Ландау результат для диамагнетизма свободного электронного газа (см. задачу 16). Прежде всего, полученный Ландау результат существенно опирается на то, что при включении поля $H$ характер движения зарядов по сравнению с классическим их поведением изменяется кардинально, окружностей уже нет, и вышеприведенное рассуждение теряет всякий смысл. И во-вторых, если выделить из результата задачи 16 внутреннюю сумму для свободных зарядов

$$z_{\text{внутр}} = z_{xy} z_z = \frac{e_n v (2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\beta H}{\theta} \Big/ \operatorname{sh} \frac{\beta H}{\theta} = z_0 \frac{e\hbar H}{2mc\theta} \Big/ \operatorname{sh} \frac{e\hbar H}{2mc\theta},$$

то формальный классический предел $\hbar \to 0$ (точнее, фигурирующий в этой задаче не как мера собственного магнитного момента электрона, а как переобозначение его заряда магнетон Бора $\beta = e\hbar/2mc$ по сравнению с величиной той же размерности $\theta/H$ стремится к нулю) сводит на нет зависимость величины $z_{\text{внутр}}$ от напряженности поля $H$, что сразу дает для иамагничения $M_{\text{диа}} = 0$.

Заметим, наконец, что спиновая парамагнитная реакция электронного газа, а также парамагнетизм, создаваемый собственными магиитными моментами молекул, никакого отношения к теореме Бора и ван Левен не имеет, и поэтому они существуют как в квантовой теории, так и в квазиклассическом ее пределе. ▷

**Задача 43.** Газ из диполей с магнитными моментами $\mu$ помещен в магнитное поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$. Найти термодинамические характеристики системы, ее намагничение, а также равновесное распределение диполей по углам.

*Решение.* Внутренние движения отдельной молекулы в случае жесткой связи (см. задачу 38, рис. 109) представляют собой два независимых вращения. Кинетическая энергия вращающегося диполя плюс потенциальная энергия его взаимодействия с внешиим полем равны

$$H = \frac{M^2}{2I} - (\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}) = \frac{M^2}{2I} - \mu H \cos\vartheta,$$

где $M$ — момент количества движения, $I$ — момент иперции диполя относительно центра инерции, $\vartheta$ — уголь между векторами $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ и $\mu$. В отличие от упомянутой выше задачи теперь интеграл в $z_{\text{внутр}}$ по углам $\vartheta$ и $\varphi$ уже не равен $4\pi$ (кроме тривиального случая $H = 0$). После интегрирования по обобщенным импульсам имеем

$$z_{\text{внутр}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} 2\pi I\theta \int \exp\left\{\frac{\mu H}{\theta}\cos\vartheta\right\} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi =$$

$$= \frac{2\pi I\theta}{(2\pi\hbar)^2} \cdot 2\pi \int_{-1}^{+1} \exp\left\{\frac{\mu H}{\theta} x\right\} dx = \frac{8\pi^2 I\theta}{(2\pi\hbar)^2} \frac{\operatorname{sh}(\mu H/\theta)}{\mu H/\theta},$$

откуда для внутренней энергии и теплоемкости получаем согласно стандартным формулам

$$\varepsilon_{\text{внутр}} = \theta^2 \frac{\partial \ln z_{\text{внутр}}}{\partial\theta} = \theta - \mu H \left(\operatorname{cth}\frac{\mu H}{\theta} - \frac{\theta}{\mu H}\right),$$

$$c_{\text{внутр}} = \frac{\partial \varepsilon_{\text{внутр}}}{\partial\theta} = 2 - \left(\frac{\mu H/\theta}{\operatorname{sh}(\mu H/\theta)}\right)^2 = \begin{cases} 2 - \left(2\dfrac{\mu H}{\theta}\exp\left\{-\dfrac{\mu H}{\theta}\right\}\right)^2 + \ldots & \text{в случае } \theta \ll \mu H, \\ 1 + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{\mu H}{\theta}\right)^2 + \ldots & \text{в случае } \theta \gg \mu H. \end{cases}$$

Интерпретация полученного для теплоемкости результата (рис. 113) достаточно наглядна. В случае слабых полей ($\mu H \ll \theta$) диполь в основном совершает свободное вращение, поэтому две вращательные степени свободы дают в теплоемкости едииицу (по половине

от каждой), а магнитное поле определяет лишь поправку. В случае сильных полей ($\mu H \gg \theta$) две степени свободы у молекулы, конечно, сохранятся, но это будут уже две колебательные степени свободы (два перпендикулярных друг другу независимых колебания диполя около полюсов сферы, изображенной на рис. 109), поэтому главный член в теплоемкости равен уже двум (по единице от каждого независимого колебания).

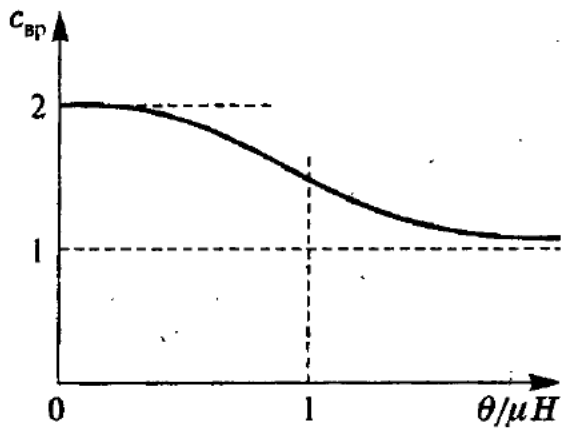



**Рис. 113.** Зависимость теплоемкости идеального газа магнитных диполей от температуры

Намагничение газа

$$M = \frac{1}{V}\left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H}\right)_\theta = n\left(-\frac{\partial f}{\partial H}\right)_\theta = \mu n \frac{\partial \ln z_{внутр}}{\partial(\mu H/\theta)}$$

в единицах максимального магнитного момента 1 см$^3$ газа $\mu n$ будет равна

$$\frac{M}{\mu n} = \operatorname{cth}\frac{\mu H}{\theta} - \frac{\theta}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{\theta}\right),$$

где $L(\mu H/\theta)$ — так называемая функция Ланжевена (рис. 114). В случаях слабых полей, учитывая, что $\operatorname{cth}\xi = \frac{1}{\xi} + \frac{\xi}{3} + \ldots$ при $\xi \ll 1$, имеем для намагничения закон Кюри (P. Curie, 1895):

$$\frac{M}{\mu n} = \frac{1}{3}\frac{\mu H}{\theta} + \ldots; \quad \chi = \lim_{H\to 0}\frac{M}{H} = \frac{1}{3}\frac{\mu^2 n}{\theta}.$$

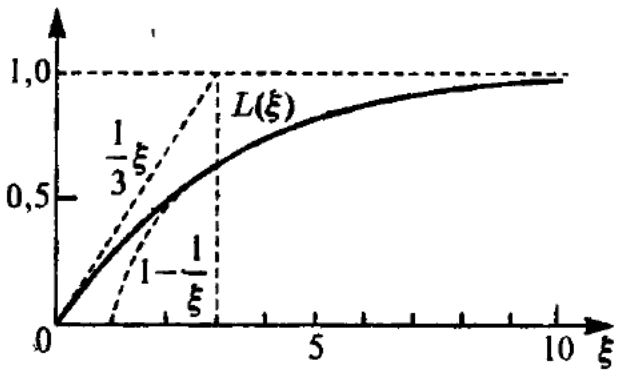



**Рис. 114.** График (функции Ланжевена) относительной намагниченности как функции напряженности магнитного поля $\xi = \mu H/\theta$

В сильных полях наступает насыщение

$$\frac{M}{\mu n} = 1 - \frac{\theta}{\mu H} + \ldots.$$

Изложенная выше классическая теория парамагнетизма была разработана Ланжевеном и Дебаем (P. Langevin, 1905; P. Debye, 1918).

Отметим, что полученные результаты для намагничения и других термодинамических характеристик идеального газа из классических магнитных моментов являются предельными в отношении величины самого магнитного момента: $|\mu| \gg \beta = e\hbar/(2mc)$. Другой крайний случай, когда $|\mu| = \beta$, $\mu = \beta\sigma$, рассмотрен в задачах 14 и 15.

Функция распределения магнитных моментов $\mu$ по углу является следствием гиббсовской формулы $w_{внутр} \sim e^{-H_{внутр}/\theta}$, проинтегрированной по компонентам момента количества движения, углу $\varphi$ и нормированной на единицу. Она является вариантом классического больцмановского распределения

$$w(\vartheta)\,d\vartheta = C\exp\left\{-\frac{U(\vartheta)}{\theta}\right\}\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{\mu H/\theta}{2\operatorname{sh}(\mu H/\theta)}\exp\left\{\frac{\mu H}{\theta}\cos\vartheta\right\}\sin\vartheta\,d\vartheta. \quad \triangleright$$

**Задача 44.** Молекулярная трехмерная цепочка из свободно сочлененных друг с другом $N$ звеньев длиной $l$ каждое находится в термостате (рис. 115). Определить, как зависит средняя длина цепочки от величины растягивающей ее силы $F$.

*Решение.* Так как потенциальная энергия каждого звена в указанных выше условиях определяется его ориентацией по отношению к направлению растягивающей силы

$$U(\vartheta) = -\mathbf{lF} = -lF\cos\vartheta,$$

то внутренняя сумма (мы выделили в ней часть $z_0$, не зависящую от силы $F$), равна

$$z = z_0\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{\pi}\exp\left\{\frac{Fl}{\theta}\cos\vartheta\right\}\sin\vartheta\,d\vartheta = z_0\frac{\theta}{Fl}\operatorname{sh}\frac{Fl}{\theta},$$

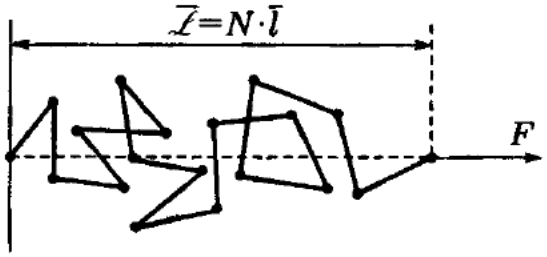



**Рис. 115.** Схема молекулярной цепочки из свободно сочлененных друг с другом одинаковых звеньев

откуда для средней длины цепочки

$$\bar{\mathcal{L}} = \overline{\sum_{1\leqslant i\leqslant N} l\cos\vartheta_i} = Nl\,\overline{\cos\vartheta}$$

в расчете на одно звено получаем

$$\bar{l} = -\frac{\partial f}{\partial F} = \theta\frac{\partial}{\partial F}\ln\left(\frac{\operatorname{sh}(Fl/\theta)}{Fl/\theta}\right) = lL\left(\frac{Fl}{\theta}\right),$$

где $L(Fl/\theta)$ — функция Ланжевена (см. задачу 43). Закон Гука, как мы видим из рис. 116, реализуется при $Fl/\theta \ll 1$, а при больших значениях растягивающей силы $F \gg \theta/l$ величина лимитируется ее максимальной длиной вплоть до натяжения разрыва цепочки $F_0$. Отметим, что эффект сжимания средней длины цепочки к нулю связан не с динамическими ее особенностями (между звеньями никаких пружин нет), а с действием на нее термостата (например, той низкомолекулярной среды, в которую помещена цепочка). Термодинамические свойства цепочки также аналогичны свойствам рассмотренной в предыдущей задаче системы классических магнитных моментов. ▷

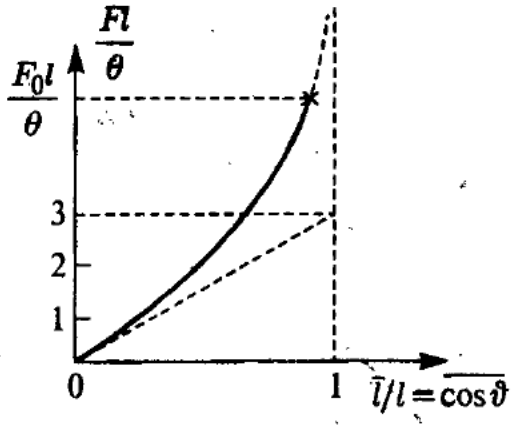



**Рис. 116.** График зависимости натяжения — длина для свободно сочлененной цепочки

**Задача 45.** Исследовать термодинамические и динамические свойства одномерной идеальной цепочки из $N$ независимых элементов, каждый из которых может находиться в двух состояниях:
а) основное состояние — энергия $E_0$, длина $l_0$ (скрученное состояние);
б) возбужденное состояние — энергия $E_0 + E$, длина $l_0 + l$ (развернутое состояние).

*Решение.* Рассматриваемая система может служить моделью для молекул кератина, входящих в состав шерсти и т. п. Введем индекс состояния каждого звена цепочки

$$n = \frac{1+\sigma}{2} = \begin{cases} 0 & \text{— скрученное состояние,} \\ 1 & \text{— развернутое состояние} \end{cases}$$

(величина $\sigma = -1, +1$ — аналог $z$-компоненты матрицы Паули). Тогда, учитывая, что потенциальная энергия отдельного элемента в поле растягивающей всю цепочку силы $F$ равна $-l_0F$ или $-(l_0+l)F$, имеет для энергии $i$-го звена:

$$E_i = E_0 + En_i - l_0F - lFn_i = \left(E_0 + \frac{E}{2}\right) - \left(l_0 + \frac{l}{2}\right)F + \frac{E-lF}{2}\sigma_i.$$

Так как отдельные звенья цепочки друг с другом не взаимодействуют, то статистическая сумма распадается на произведение $N$ одинаковых сомножителей, $Z = (z)^N$. Внутренняя сумма $z$ включает только два слагаемых:

$$z = \sum_{\sigma=-1}^{\sigma=+1}\exp\left\{-\frac{E_i(\sigma)}{\theta}\right\} = \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(E_0+\frac{E}{2}\right)+\frac{1}{\theta}\left(l_0+\frac{l}{2}\right)F\right\}\cdot 2\operatorname{ch}\frac{E-lF}{2\theta}.$$

Длина цепочки

$$\mathcal{L} = N\left(l_0+\frac{l}{2}\right)+\frac{l}{2}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i,$$

усредненная по каноническому распределению, в расчете на одно звено равна (рис. 117)

$$\frac{1}{N}\bar{\mathcal{L}} = l_0 + \frac{l}{2} + \frac{l}{2}\bar{\sigma} = l_0 + \frac{l}{2} + \frac{l}{2}\operatorname{th}\frac{lF-E}{2\theta}.$$

Этот же результат можно получить с помощью выражения для свободной энергии (в расчете на звено цепочки)

$$f = -\theta \ln z = E_0 + \frac{E}{2} - \left(l_0 + \frac{l}{2}\right) F - \theta \ln 2 \operatorname{ch} \frac{E - lF}{2\theta},$$

$$\frac{1}{N}\bar{\mathcal{L}} = -\frac{\partial f}{\partial F} = \theta \frac{\partial \ln z}{\partial F}.$$

Для внутренней энергии и теплоемкости получаем стандартные результаты, характерные для двухуровневых систем:

$$\varepsilon = \frac{1}{N}\mathcal{E} = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} = E_0 + \frac{E}{2} - \left(l_0 + \frac{l}{2}\right) F - \frac{E - lF}{2} \operatorname{th} \frac{E - lF}{2\theta},$$

$$c = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \left(\frac{E - lF}{2\theta} \Big/ \operatorname{ch} \frac{E - lF}{2\theta}\right)^2$$

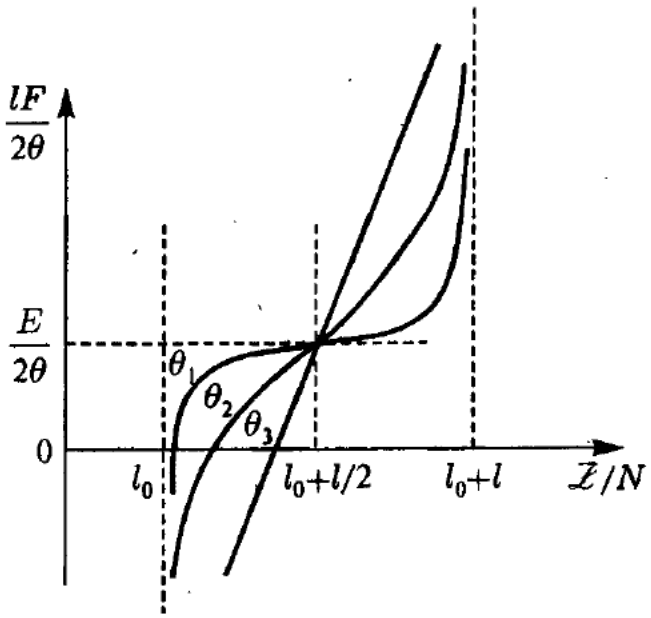



**Рис. 117.** График зависимости натяжение — длина для одномерной цепочки, каждый элемент которой представляет двухуровневую систему, для трех значений температур $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$

(рис. 118). Определим еще коэффициент теплового расширения цепочки при $F = \text{const}$:

$$(\Delta l)_F = \left(\frac{\partial \bar{l}}{\partial \theta}\right)_F \Delta\theta = \frac{l}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{E-lF}{2\theta}\right)} \frac{E - lF}{\theta^2} \Delta\theta = c \frac{l}{E - lF} \Delta\theta$$

(при $lF < E$ с повышением температуры молекула расширяется, при $lF > E$ — наоборот, сжимается) и коэффициент изотермической упругости (закон Гука)

$$(\Delta l)_\theta = \left(\frac{\partial \bar{l}}{\partial F}\right)_\theta \Delta F = \frac{l}{2 \operatorname{ch}^2\left(\frac{E-lF}{2\theta}\right)} \frac{l}{2\theta} \Delta F = c \frac{\theta l^2}{(E - lF)^2} \Delta F.$$

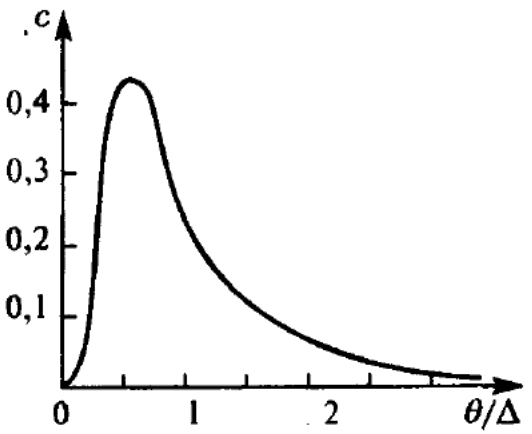



**Рис. 118.** График теплоемкости двухуровневой системы $c = \left(\frac{\Delta}{2\theta} / \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2\theta}\right)^2$, где $\Delta = E - lF$

Частный случай одномерной цепочки из свободных (не скручивающихся) звеньев соответствует выбору $E = 0$, $l_0 = -l/2$ (у каждого звена длиной $a = l/2$ только два расположения — вдоль силы и против нее), что дает для ее удельной длины

$$\frac{\bar{\mathcal{L}}}{N} = a \operatorname{th} \frac{aF}{\theta}.$$

Этот случай полностью аналогичен невырожденной системе магнитных моментов $\mu = \beta\sigma$, $\sigma = \pm 1$, $\beta = e\hbar/2mc$, помещенной в магнитное поле $H$, которую мы рассмотрели в задаче 15.

На примерах двух последних задач мы видим, что расчет термодинамики молекулярных цепочек из независимых друг от друга звеньев, модели которых можно усложнять (например, можно рассмотреть трехмерную цепочку из двухуровневых звеньев, цепочку с ограничениями на углы поворота и т. п.), сводится в формальном отношении к рассмотрению парамагнитных идеальных систем ланжевеновского типа. Учет взаимодействия отдельных звеньев друг с другом (например, только соседних) существенно усложняет все рассмотрение, так как такие системы уже не являются идеальными, и статистическая сумма для них не распадается на произведение одинаковых $z_{\text{внутр}}$. ▷

## § 9. Состояния с отрицательной температурой

**Задача 46.** Определить вклад в свободную энергию и теплоемкость системы, обусловленный тем, что каждая частица системы может находиться на двух энергетических уровнях $E_0$ и $E_1 = E_0 + \Delta$, с единичными кратностями вырождения. Рассмотреть вопрос о возможности такой системе достичь состояний, которые характеризовались бы отрицательными значениями температуры.

*Решение.* Рассмотрим систему $N$ частиц, каждая из которых имеет еще внутренние степени свободы, причем энергия частицы может быть представлена как

$$E_i = (E_p)_i + (E_n)_i,$$

где $E_p$ — энергия трансляционного движения частицы, $E_n$ — энергия, связанная с возбуждением внутренних степеней свободы.

Такое разделение уже налагает на систему ряд условий, но это условия динамического характера, и их обсуждение должно проводиться на уровне механики. Нас сейчас интересуют те возможности, когда это разделение (уже реализованное на динамическом уровне) можно осуществить на уровне статистически-механического рассмотрения. Укажем на две практически реализуемые возможности такого разделения:

а) система невырождена по отношению к трансляционному движению — классический газ из частиц с внутренними степенями свободы (примеры — § 3 основного текста и § 7 и 8 дополнительных вопросов);

б) трансляционное движение частиц локализовано — твердое тело из атомов с внутренними степенями свободы (см. § 4 основного текста).

В этих случаях из условия динамического разделения движения частиц на трансляционное и внутреннее, согласно которому

$$e^{-H/\theta} = e^{-H_{\text{трансл}}/\theta} \prod_{i=1}^{N} e^{-(E_n)_i/\theta},$$

следует мультипликативность статистической суммы

$$Z = Z_0 (z_{\text{внутр}})^N, \qquad z_{\text{внутр}} = \sum_n e^{-E_n/\theta},$$

или соответствующая аддитивная структура свободной энергии

$$\mathscr{F} = -\theta \ln Z = \mathscr{F}_0 + N f_{\text{внутр}}; \qquad f_{\text{внутр}} = -\theta \ln z_{\text{внутр}}.$$

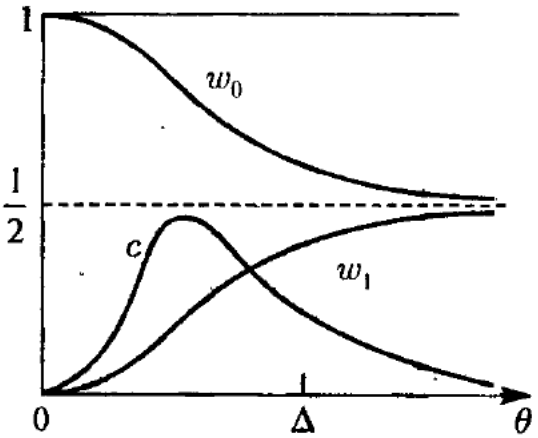



**Рис. 119.** Графики зависимостей от температуры вероятностей $w_0$ и $w_1$ обнаружить частицы системы в состояниях с энергиями $E_0 = 0$ и $E_0 + \Delta = \Delta$, удельной внутренней энергии $\epsilon = \Delta \cdot w_1$ и теплоемкости $c = \partial\epsilon/\partial\theta$.

Предлагаемый в условии задачи случай внутреннего движения — один из самых простых. Рассмотрим сначала чисто формально задачу расчета $f_{\text{внутр}}$ для двухуровневой системы. Положим для простоты $E_0 = 0$, тогда $E_1 = \Delta$. Вероятности обнаружить частицы системы в основном и возбужденном состояниях определяются соответственно формулами (рис. 119)

$$w_0 = \frac{1}{z_{\text{внутр}}} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta/\theta}},$$

$$w_1 = \frac{1}{z_{\text{внутр}}} e^{-\Delta/\theta} = \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}}.$$

Добавка к удельной внутренней энергии, связанная с учетом внутренних состояний частиц, определяется как

$$\varepsilon_{\text{внутр}} = E_0 w_0 + E_1 w_1 = \Delta \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}},$$

а добавка к удельной теплоемкости будет равна

$$c_{\text{внутр}} = \frac{\partial \varepsilon_{\text{внутр}}}{\partial \theta} = \left(\frac{\Delta}{2\theta} \Big/ \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2\theta}\right)^2.$$

Так как $f_{\text{внутр}} = -\theta \ln\left(1 + e^{-\Delta/\theta}\right)$, то энтропия $s_{\text{внутр}} = -\partial f/\partial\theta$ будет равна

$$s_{\text{внутр}} = \ln\left(1 + e^{-\Delta/\theta}\right) + \frac{\Delta}{\theta}\,\frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}} = \ln\left(1 + e^{\Delta/\theta}\right) - \frac{\Delta}{\theta}\,\frac{1}{1 + e^{-\Delta/\theta}}.$$

Обратим внимание на некоторые особенности полученных результатов. Прежде всего, ввиду ограниченности спектра $E_n$ сверху, внутренняя энергия $E_{\text{внутр}}$ при $\theta \to \infty$

$$\varepsilon_{\text{внутр}}(\theta)\big|_{\theta\to\infty} \to \frac{1}{2}\,\Delta < E_1 = \Delta$$

остается конечной величиной, меньшей максимального значения $E_{\max} = E_1$. Это обстоятельство не связано с двухуровневостью системы, важно только, что для всех $n$ $E_n < E_{\max} < \infty$: при $\theta \to \infty$ все состояния $n$ становятся равновероятными, $w_n = e^{-E_n/\theta}/z_{\text{внутр}} \to 1/z_{\text{внутр}}$, энергия $\varepsilon_{\text{внутр}}$ превращается в среднее арифметическое от всех $E_n$, которое, естественно, меньше максимального значения $E_{\max}$. Поэтому, если имеется какая-либо практическая возможность «дозарядить» систему, искусственно создавая перенаселенность возбужденного уровня $E_1$, то можно добиться, чтобы значение $\varepsilon_{\text{внутр}}$ превысило бы предельное значение внутренней энергии при $\theta \to \infty$, т. е. $\varepsilon_{\text{внутр}} > \Delta/2$ (но $\varepsilon_{\text{внутр}} < E_1 = \Delta$). Если теперь предположить, что между внутренними движениями в отдельных молекулах достаточно быстро устанавливается состояние равновесия (т. е. перенаселенность верхних уровней для всех $N$ молекул в среднем одинакова), то можно определить температуру этого квазиравновесного состояния на основе полученных выше гиббсовских формул для равновесных $w_0$, $w_1$ и $\varepsilon_{\text{внутр}}$. Мы сразу увидим, что эти состояния соответствуют температуре, которая имеет отрицательное значение, но с физической точки зрения является более высокой, чем $\theta = \infty$, так как соответствует состоянию системы, нагретой выше бесконечно большой температуры. Таким образом, температура, характеризующая добавки к термодинамическим величинам, связанным с учетом внутренних движения данного вида, может принимать значения в интервале $+0 < \theta < +\infty$ и далее $-\infty < \theta < -0$ (в термиах обратной температуры $\beta = 1/\theta$, «скачка» в точке $(\pm\infty)$ нет: $+\infty > \beta > -\infty$). Поведение термодинамических характеристик во всем этом диапазоне температур с характерной симметрией графиков относительно вертикали $\theta = \pm\infty$ и горизонтального уровня 0,5 представлено на рис. 120.

Отметим еще раз, что эта температура характеризует только среднее (термодинамическое) состояние внутренних степеней свободы молекул системы, которые сами по себе продолжают совершать трансляционное движение, характеризующееся всегда положительной температурой, меньшей бесконечности. Вся система в целом, конечно, равновесной не является. Наличие двух температур (их может быть в принципе и больше), характеризующих разные типы движения (как бы две разные, но пространственно совмещенные термодинамические

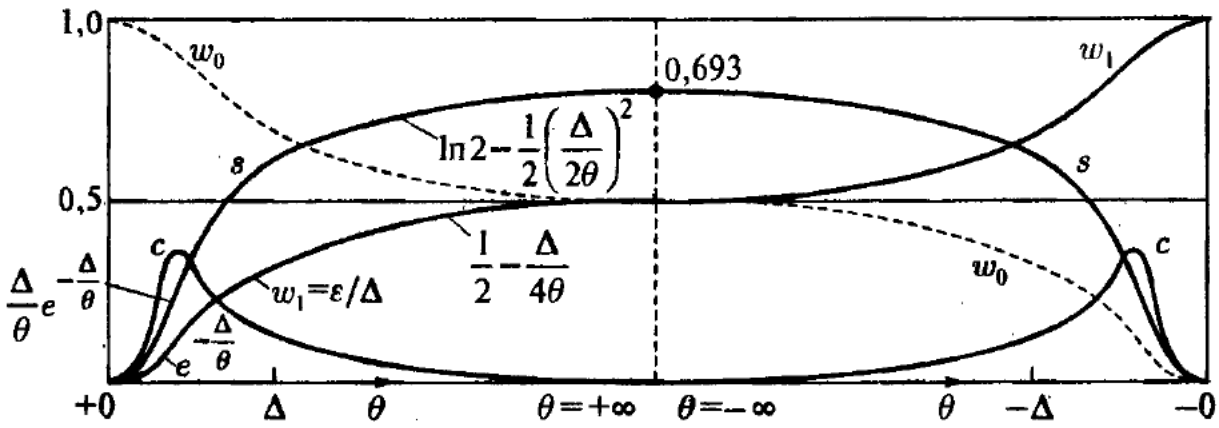



**Рис. 120.** Схема температурного поведения вероятностей $w_0$, $w_1 = \varepsilon/\Delta$, теплоемкости $c = \partial\varepsilon/\partial\theta$ и энтропии $s$ в диапазоне температур $+0 < \theta < -0$

системы), возможно только в том случае, когда релаксация перевозбужденных степеней свободы происходит достаточно медленно, и само по себе с рассматриваемой в задаче конкретной моделью внутреннего движения не связано (так, например, известно, что ввиду быстрой релаксации к квазиравновесному состоянию электронного газа по сравнению с аналогичным процессом для тяжелых ионов в электронно-ионной плазме возможны квазиравновесные состояния с различающимися положительными электронной и ионной температурами).

Сформулируем в качестве итога нашего рассмотрения основные условия существования отрицательных абсолютных температур для описания квазиравновесных состояний статистических систем.

а) Внутренние движения в молекулах в динамическом и статистическом смыслах отделены от трансляционного.

б) Достаточно «слабое» взаимодействие внутренних движений с трансляционным (или каким-либо другим, имеющим неограниченный сверху энергетический спектр), такое, что время общей релаксации $\tau$ к состоянию полного термодинамического равновесия и время проведения эксперимента $\Delta t$ связаны неравенством $\tau \gg \Delta t$.

в) Энергетический спектр, характеризующий внутреннее движение, ограничен сверху, $E_n \leqslant E_{\max} < \infty$ (для систем, претендующих не только на двухтемпературное состояние, но и на случай, когда одна из температур отрицательна).

г) Достаточно «сильное» взаимодействие внутренних движений в разных молекулах, такое, что время образования температуры и других термодинамических характеристик, описывающих это движение, $\tau_\theta$ оказывается значительно меньшим времени проведения эксперимента, $\tau_\theta \ll \Delta t$.

д) Имеется реальная физическая возможность с помощью внешнего воздействия на систему (переменные поля и т. д.) «дозарядить» внутренние степени свободы («накачать» энергию) до состояния с энергией $\varepsilon$, такой, что $\varepsilon|_{\theta\to\infty} < \varepsilon < E_{\max}$.

Благоприятной в отношении реализации перечисленных выше условий (и исторически первой) оказалась система ядерных спинов. Ее теоретическое описание (движение ядерных магнитных моментов в магнитном поле и ядерный магнитный резонанс) было дано Феликсом Блохом (F. Bloch, 1946) (см. том 3, гл. 5). Эксперименты показали, что в таких системах время спин-спиновой релаксации ($\tau_\theta \sim 10^{-5}$ с) намного меньше спин-решеточного времени релаксации $\tau$ (от $10^{-4}$ с до часов). В 1948 г. Эдвард Парселл (E. Purcell) указал на возможность получения двухтемпературных состояний в такой системе и в 1951 г. методом накачки впервые достиг и отрицательных температур в спиновой подсистеме. Представление об отрицательных температурах теперь широко используется для описания, например, особенностей лазерных систем и во многих задачах, включая биофизические, в которых перенаселение верхних энергетических уровней является необходимым условием какого-либо характерного действия системы. ▷

## § 10. Формула Планка

**Задача 47.** Вывести формулу Планка, исходя из первоначальных идей ее автора (Max Planck, 1900).

*Решение.* а) Представим равновесное электромагнитное излучение как очень большое число независимых друг от друга групп, состоящих из большого числа $N_\omega$ резонаторов с одинаковой собственной частотой $\omega$. Так как все группы независимы, то рассмотрим только одну из них (индекс $\omega$ будем по возможности опускать). Предположим (основное предположение Планка), что энергия каждого из резонаторов данной группы кратна величине кванта энергии $E_n = \hbar\omega n$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$. Тогда общая энергия системы из $N$ таких резонаторов будет также кратна величине $\hbar\omega$:

$$E = P\hbar\omega.$$

б) Подсчитаем статистический вес этого состояния (т. е. степень вырождения энергии $N$-кратного гармонического осциллятора). Для этого надо определить, сколькими способами можно разбросать $P$ шаров по $N$ ящикам. Чтобы решить эту несложную комбинаторную задачу, рассмотрим на прямой (рис. 121) $P$ шариков (пустые кружочки), разделенные

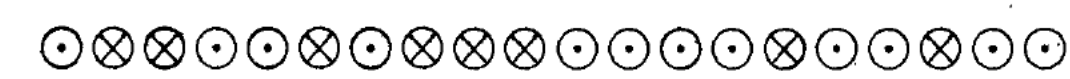


**Рис. 121.** К подсчету статистического веса системы $N$ осцилляторов (на рисунке $N = 9$), имеющих энергию $E = P\hbar\omega$ (на рисунке $P = 12$)

$(N-1)$ перегородками (перечеркнутые шарики). Число способов различных комбинаций этих элементов (общее их число $N+P-1$), исключая переостановки одинаковых по типу кружочков друг с другом, будет равно

$$\Gamma = \frac{(N+P-1)!}{P!(N-1)!},$$

или, произведя асимптотическую оценку факториалов с помощью формулы Стирлинга (см. гл. 1 данного тома, задачу 4), получим

$$\Gamma \overset{as}{=} \frac{(N+P)^{N+P}}{P^P N^N}.$$

в) Определим энтропию этой группы независимых резонаторов как логарифм статистического веса (Планк назвал соотношение $S = \ln\Gamma$ принципом Больцмана)

$$S = \ln\Gamma = (N+P)\ln(N+P) - P\ln P - N\ln N$$

и определим ее температуру в соответствии с термодинамическим соотношением $\beta = 1/\theta = \partial S/\partial E$. Тогда

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \ln\Gamma}{\partial E} = \frac{\partial \ln\Gamma}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{\hbar\omega}\ln\frac{N+P}{P} = \frac{1}{\hbar\omega}\ln\left(1+\frac{N}{P}\right).$$

г) Обратим внимание, что входящая в это выражение величина $P/N$ выражается через среднюю энергию отдельного резонатора из группы $N$, имеющих одну и ту же частоту $\omega$:

$$\varepsilon_\omega = \frac{E}{N} = \hbar\omega\frac{P}{N},$$

поэтому, раскрывая логарифм, для средней энергии резонатора сразу получаем

$$\varepsilon_\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}.$$

Умножая эту величину на плотность числа осцилляторов электромагнитного поля $d\Gamma(\omega)$ в спектральном интервале $\omega$, $\omega+d\omega$, получим для спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ формулу Планка

$$\rho_\omega(\theta)\,d\omega = \varepsilon_\omega\,d\Gamma(\omega) = \frac{1}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3\,d\omega}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}$$

или в варианте, когда вместо частоты используется длина волны $(\omega = 2\pi c/\lambda)$,

$$\rho_\lambda(\theta)\,d\lambda = \frac{16\pi^2c\hbar}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{\exp\left\{\frac{2\pi\hbar c}{\lambda\theta}\right\}-1}.$$ ▷

**Задача 48.** Вывести формулу Планка, следуя Эйнштейну (A. Einstein, 1916).

*Решение.* а) Рассмотрим полость с идеальными зеркальными стенками и в ней — газ, молекулы которого могут находиться в двух состояниях с энергиями $E_1$ и $E_2$ с кратностями вырождения $\omega_1$ и $\omega_2$. Принимая постулат Бора (N. Bohr, 1913), будем считать, что $E_2 - E_1 = \hbar\omega$ и что молекулы испускают и поглощают кванты энергии $\hbar\omega$, совершая переходы $2 \to 1$ и $1 \to 2$. Введем величины, характеризующие эти процессы перехода:

$A(2 \to 1)$ — вероятность спонтаниого испускания — первый коэффициеит Эйнштейна;

$B(2 \to 1)$ — коэффициент вынужденного излучения — второй коэффициент Эйнштейна;

$W(2 \to 1) = A(2 \to 1) + \rho_\omega B(2 \to 1)$ — полная вероятность испускания кванта электромагнитного излучения $\hbar\omega$, где $\rho_\omega$ — плотность энергии существующего в полости электромагнитного излучения;

$\rho_\omega B(1 \to 2)$ — вероятность поглощения молекулой кванта энергии $\hbar\omega$;

$B(1 \to 2)$ — третий коэффициент Эйнштейна.

Тогда условие равиовесия между излучением и молекулами газа можно записать в виде уравнения кинетического баланса

$$N_1\rho_\omega B(1\to 2) = N_2 W(2\to 1) = N_2(A(2\to 1) + \rho_\omega B(2\to 1)),$$

где $N_1$ и $N_2$ — числа молекул газа, находящихся в состояниях с энергией $E_1$ и $E_2$ соответственно.

б) В соответствии с формулой Больцмана для вероятности обнаружить молекулу в состоянии с энергией $E_i$, $w_i \sim \omega_i e^{-E_i/\theta}$, имеем

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}\,\frac{e^{-E_1/\theta}}{e^{-E_2/\theta}} = \frac{\omega_1}{\omega_2}\,e^{\hbar\omega/\theta}.$$

В сочетании с условием кинетического баланса это дает формулу для плотности энергии

$$\rho_\omega = \frac{\frac{A(2\to 1)}{B(2\to 1)}}{\frac{\omega_1 B(1\to 2)}{\omega_2 B(2\to 1)}\,e^{\hbar\omega/\theta} - 1}.$$

в) Исходя из физических соображений, при неограниченном увеличении температуры можно предположить, что плотность энергии $\rho_\omega$ также должна расти неограниченно, т. е. при $\theta\to\infty$ также и $\rho_\omega\to\infty$. Это условие определяет связь второго и третьего коэффициентов Эйнштейна,

$$\omega_1 B(1\to 2) = \omega_2 B(2\to 1)$$

и упрощает формулу для $\rho_\omega$:

$$\rho_\omega = \frac{A(2\to 1)}{B(2\to 1)}\,\frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}.$$

г) Чтобы исключить величину $A(2\to 1)/B(2\to 1))$, сопоставим полученный для $\rho_\omega$ результат в высокотемпературном пределе с классической формулой Рэлея—Джинса (1900–1905; см. задачу 49)

$$\rho_\omega\big|_{\hbar\omega/\theta\to 0} = \frac{A(2\to 1)}{B(2\to 1)}\,\frac{\theta}{\hbar\omega} = \rho_\omega|_{\text{Р–Д}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\,\frac{\theta}{\hbar\omega},$$

тогда мы сразу приходим к стандартной записи формулы Планка

$$\rho_\omega = \frac{1}{\pi^2c^3}\,\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}$$

и соотношению между коэффициентами $A(2\to 1)$ и $B(2\to 1)$, которое можно подтвердить с помощью высокочастотной формулы Вина (1896; см. задачу 49)

$$\rho_\omega\big|_{\theta/(\hbar\omega)\to 0} = \frac{A(2\to 1)}{B(2\to 1)}\,e^{-\hbar\omega/\theta} = \rho_\omega\big|_B = \frac{1}{\pi^2c^3}\,\hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/\theta}.$$

Таким образом, в результате сделанных в пунктах а), б), в), г) предположений мы получили, следуя Эйнштейну, формулу Планка и следующие два соотношения, связывающие три коэффициента Эйнштейна:

$$B(2\to 1) = \frac{\omega_1}{\omega_2}\,B(1\to 2),$$

$$A(2\to 1) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\,B(2\to 1) = \frac{\omega_1}{\omega_2}\,\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\,B(1\to 2).$$

д) Свяжем коэффициент Эйнштейна $B(1\to 2)$ с коэффициентом поглощения рассматриваемого газа. Пусть пучок электромагнитного излучения с интенсивностью $I_\omega = \rho_\omega c$ (энергия, падающая за секунду на площадку $1\,\text{см}^2$) проходит через слой нашего газа. За счет взаимодействия излучения с молекулами газа его интенсивность при этом падает:

$$-dI_\omega = I_\omega\alpha_\omega\,dx,$$

где величина $\alpha_\omega$ и есть коэффициент поглощения. Из этого дифференциального уравнения сразу следует

$$I_\omega(x) = I_\omega(0)e^{-\alpha_\omega x}.$$

Коэффициент $\alpha_\omega$ измеряется на эксперименте. С другой стороны, величину $-dI_\omega$ можно выразить через коэффициенты Эйнштейна

$$-dI_\omega = \hbar\omega N_1\, dx\, \rho_\omega B(1 \to 2) - \hbar\omega N_2\, dx\, \rho_\omega B(2 \to 1)$$

(первое слагаемое — вынужденное поглощение, второе — вынужденное излучение), откуда

$$\alpha_\omega = \frac{\hbar\omega}{c}\left(N_1 B(1 \to 2) - N_2 \frac{\omega_1}{\omega_2} B(1 \to 2)\right) = \frac{\hbar\omega}{c} N_1 \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) B(1 \to 2)$$

или, используя выражение для $N_1/N_2$, введенное в п. б),

$$B(1 \to 2) = \frac{c}{\hbar\omega N_1 \left(1 - e^{-\hbar\omega/\theta}\right)} \alpha_\omega,$$

откуда следует, что как $B(1 \to 2)$, так и все другие коэффициенты Эйнштейна могут быть выражены через измеряемую на экспериментах величину коэффициента поглощения $\alpha_\omega$.

Отметим напоследок, что коэффициент $A(2 \to 1)$ (также выражаемый через $\alpha_\omega$) непосредственно связан со средним временем жизни возбужденного состояния молекулы. Действительно, среднее число спонтанных переходов $2 \to 1$ за время $dt$ равно

$$-dN_2 = N_2 A(2 \to 1)\, dt,$$

откуда

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-A(2\to1)t} = N_2(0)e^{-t/\tau},$$

где $\tau = 1/(A(2 \to 1))$ — среднее время жизни возбужденного состояния

$$\bar{t} = \int_0^\infty te^{-t/\tau}\, dt \Big/ \int_0^\infty e^{-t/\tau}\, dt = \tau. \qquad \triangleright$$

**Задача 49.** Получить формулу Рэлея—Джинса и Вина для спектральной плотности энергии равновесного излучения.

*Решение.* Так как средняя энергия гармонического осциллятора (без учета энергии нулевых колебаний) в случае $\theta \gg \hbar\omega$ (классический предел, соответствующий случаю малых частот) и в случае $\theta \ll \hbar\omega$ (случай высоких частот — существенно квантовый случай) равна

$$\varepsilon_\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} = \begin{cases} \theta, & \text{в случае } \omega \ll \theta/\hbar, \\ \hbar\omega e^{-\hbar\omega/\theta}, & \text{в случае } \omega \gg \theta/\hbar, \end{cases}$$

то из формулы Планка следует в соответствующих случаях (см. рис. 73)

$$\rho_\omega(\theta) = \varepsilon_\omega \frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} = \begin{cases} \dfrac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\theta & \text{— формула Рэлея—Джинса,} \\ \dfrac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/\theta} & \text{— формула Вина,} \end{cases}$$

В идейном плане обе эти формулы являются предшественницами формулы Планка 1900 г. и обе в определенном смысле исходят из представлений классической теории:

формула Рэлея—Джинса (Lord Rayleigh — он же J. W. Strutt, 1900; J. Jeans, 1905) — это плотность числа осцилляторов поля в диапазоне частот $(\omega, \omega + d\omega)$, т. е. величины $d\Gamma(\omega)/d\omega = \omega^2/(\pi^2 c^3)$, умноженной на среднюю энергию классического осциллятора $(\varepsilon_\omega)_{\text{кл}} = \theta$;

формула Вина (M. Wien, 1896) базируется на представлении о газе фотонов как о классическом больцмановском газе, для которого $n_p = e^{-E_p/\theta}$, где в отличие от $E_p = p^2/(2m)$

в случае газа из частиц стоит энергия фотона $E_p = pc = \hbar\omega$ и спектральная плотность энергии формулируется как

$$\rho_\omega(\theta)\, d\omega = d\Gamma(\omega) E_p e^{-E_p/\theta}\big|_{E_p=\hbar\omega}.$$

Исторически диапазон частот $\omega \ll \theta/\hbar$ связывался с областью, где особенно четко проявляются волновые свойства излучения (классические осцилляторы — это стоячие электромагнитные волны максвелловской теории), а в диапазоне $\omega \gg \theta/\hbar$, в котором электромагнитное излучение «больцман-подобно», — с областью, где преобладают корпускулярные его свойства (аналогичное разделение областей частот проявляется и в особенностях флуктуаций энергии равновесного излучения, см. том 3, гл. 1, задачу 13). После полного осознания смысла формулы Планка и признания безусловного авторитета ее автора такое интерпретационное разделение свойств электромагнитного излучения (сыгравшее, между прочим, значительную роль в становлении волновой механики) для излучения стало совершенно излишним: оно во всех диапазонах и корпускулярное, и волновое одновременно. ▷

**Задача 50.** Определить спектральную плотность энергии равновесного электромагнитного излучения в полости, заполненной диспергирующей средой с заданными показателем преломления $n(\omega)$.

*Решение.* Определяя коэффициент преломления в соответствии с традиционной формулой

$$c(\omega) = \frac{1}{n(\omega)}\, c,$$

где $c$ — скорость света в вакууме, получим для импульса фотона и его дифференциала

$$p = n(\omega)\,\frac{\hbar\omega}{c}, \quad dp = n(\omega)\left(1 + \frac{\omega}{n(\omega)}\,\frac{dn(\omega)}{d\omega}\right)\frac{\hbar}{c}\, d\omega,$$

откуда для числа собственных колебаний электромагнитного излучения в диапазоне частот $(\omega,\ \omega + d\omega)$ в расчете на 1 см$^3$ имеем

$$d\Gamma(\omega) = 2\frac{4\pi p^2\, dp}{(2\pi\hbar)^3} = n^3(\omega)\left(1 + \frac{\omega}{n(\omega)}\,\frac{dn(\omega)}{d\omega}\right)\frac{1}{\pi^2 c^3}\,\omega^2\, d\omega,$$

откуда для спектральной плотности энергии получаем

$$\rho_\omega(\theta) = n^3(\omega)\left(1 + \frac{\omega}{n(\omega)}\,\frac{dn(\omega)}{d\omega}\right)\frac{1}{\pi^2 c^3}\,\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} = n^3(\omega)\left(1 + \frac{\omega}{n(\omega)}\,\frac{dn(\omega)}{d\omega}\right)(\rho_\omega(\theta))_{\text{вак}}.$$

Коэффициент преломления $n(\omega)$ связан с динамической диэлектрической проницаемостью среды известным соотношением $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$. Из полученного выше результата следует, что плотность равновесного излучения возрастает (по сравнению с $(\rho_\omega(\theta))_{\text{вак}}$) при приближении к резонансной частоте среды (см. том 3, задачи к гл. 4), достигая в этой области своего наибольшего значения. ▷

## § 11. Твердое тело как система связанных осцилляторов

**Задача 51.** Определить спектр собственных частот линейной цепочки $N$ упруго связанных друг с другом одинаковых точечных масс.

*Решение.* Пусть на отрезке длины $L$ расположено $N$ масс так, что равновесное расстояние между соседями равно $a = L/N$. Координаты узлов этой одномерной решетки будем обозначать $x_s$, $s = 1, 2, \ldots, N$, а отклонение масс от положений равновесия (только продольные) — $u_s \equiv u(t, x_s)$. Чтобы не усложнять рассмотрение задачи граничными условиями в точках $x_0$ и $x_N$, совместим концы цепочки, свернув ее в кольцо большого радиуса (теперь будет $x_{N+s} = x_s$, т. е. периодическое воспроизведение узлов, и поэтому $u_{N+s} = u_s$), и будем рассматривать всю задачу, имея в виду в дальнейшем статистический предельный переход $N \to \infty$, $a = L/N = \text{const}$.

Учитывая упругие связи соседних материальных точек, можем написать гамильтониан системы в виде

$$H = \sum_{1 \leqslant s \leqslant N} \frac{m}{2}(\dot{u}_s)^2 + \sum_{1 \leqslant s \leqslant N} \frac{\varkappa}{2}(u_{s+1} - u_s)^2.$$

Зафиксируем какой-либо номер ячейки $s$ и напишем уравнение движения $\dot{p}_s = -\partial H/\partial u_s$. Тогда получим

$$m\ddot{u}_s = \varkappa(u_{s+1} - u_s) - \varkappa(u_s - u_{s-1}) = \varkappa(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s).$$

Это уравнение удовлетворяется решением типа волны:

$$u(t, x_s) = ue^{-i(\omega t - kx_s)},$$

в котором волновое (точное, квазиволновое) число $k$ должно быть подчинено условию

$$u(t, x_{s+N}) = u(t, x_s), \quad Nak = 2\pi n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \ldots,$$

т. е. волновое число оказывается в допредельном случае дискретным:

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n, \quad \text{или} \quad \lambda_n = \frac{2\pi}{k_n} = \frac{L}{n}.$$

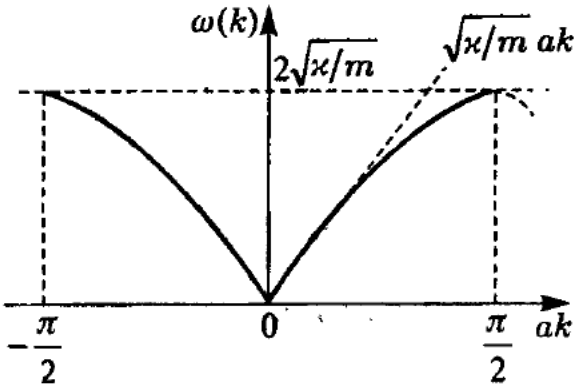



**Рис. 122.** Зависимость собственной частоты линейной цепочки от волнового числа в пределах первой зоны Бриллюена

Подставим величину $u(t, x_s)$ в уравнение движения для $s$-го узла решетки, тогда после сокращения одинаковых сомножителей получим дисперсионное уравнение

$$\omega^2 = \frac{\varkappa}{m}\left(-e^{ika} - e^{-ika} + 2\right) = 2\frac{\varkappa}{m}(1 - \cos ak) = 4\frac{\varkappa}{m}\sin^2\frac{ka}{2},$$

откуда

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|.$$

Этот спектр имеет «акустическое» начало (рис. 122): при $ka \ll 1$

$$\omega \cong \sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\, ak = ck,$$

где мы обозначили

$$c = \left.\frac{\omega}{k}\right|_{k \to 0} = \sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\, a,$$

и ограничение сверху: на границе 1-й зоны Бриллюена при $ka = \pi$

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}.$$

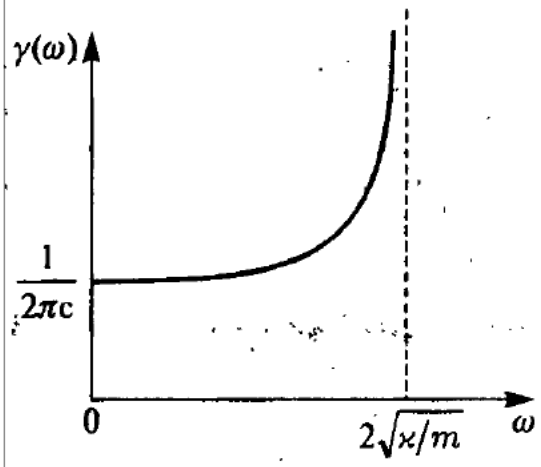



**Рис. 123.** Плотность собственных частот для единицы длины линейной одноатомной цепочки

Определим число собственных колебаний, приходящихся на интервал частот $d\omega$ (т. е. на интервал квантовых чисел $dn$). Имеем

$$d\Gamma(\omega) = dn = \frac{L}{2\pi}\,dk = \frac{L}{2\pi}\left(\frac{d\omega}{dk}\right)^{-1} d\omega,$$

откуда для плотности собственных частот в расчете на единицу длины цепочки (рис. 123) получаем

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{L}\frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{2\pi c}\frac{1}{\sqrt{1 - \omega^2 m/(4\varkappa)}}.$$

В длинноволновом пределе $ak \ll 1$ из этой формулы следует «акустическое» поведение этой величины

$$\gamma(\omega) \simeq \frac{1}{2\pi c},$$

характерное для одномерного случая (см. для сравнения рис. 72).

В длинноволновом же пределе можно преобразовать исходное уравнение движения для $u_s$ в уравнение гиперболического типа. Действительно,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{s+1} - u_s}{a}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{a}\left(\frac{u_{s+1} - u_s}{a} - \frac{u_s - u_{s-1}}{a}\right) = \frac{1}{a^2}(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s),$$

и поэтому получаем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\varkappa a^2}{m}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

откуда для фазовой скорости распространения колебаний вдоль цепочки снова получаем $c = a\sqrt{\varkappa/m}$.

Для любых длин волн фазовая и групповая скорости имеют вид

$$c = \frac{\omega(k)}{k} = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\frac{1}{k}\sin\frac{ak}{2} = \frac{a\omega}{2\arcsin\frac{\omega}{2\sqrt{\varkappa/m}}}, \qquad c_{\text{гр}} = \frac{d\omega(k)}{dk} = c\sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{2\sqrt{\varkappa/m}}\right)^2}. \quad \triangleright$$

**Задача 52.** Определить спектр собственных частот линейной «двухатомной» гармонической цепочки, в каждой ячейке которой находятся две упруго связанные массы $M$ и $m$.

*Решение.* Схема рассматриваемой цепочки со всеми обозначениями приведена на рис. 124. Благодаря наличию связей между ячейками «внутриатомные» колебания в них уже не локализованы, а участвуют в общей динамике цепочки. В отличие от предыдущего одноатомного варианта мы теперь имеем систему двух связанных уравнений для описания движений масс в $s$-й ячейке:

$$m\ddot{u}_s = \mathrm{K}U_s + \varkappa U_{s+1} - \mathrm{K}u_s - \varkappa u_s,$$
$$M\ddot{U}_s = \mathrm{K}u_s + \varkappa u_{s-1} - \mathrm{K}U_s - \varkappa U_s,$$

(константы «короткой» и «длинной» упругих связей обозначены K и $\varkappa$) решение которых, так же как и раньше, ищется в виде продольной волны:

$$U_s = Ue^{-i\omega t + ikx_s}, \quad u_s = ue^{-i\omega t + ik(x_s + \Delta)}.$$

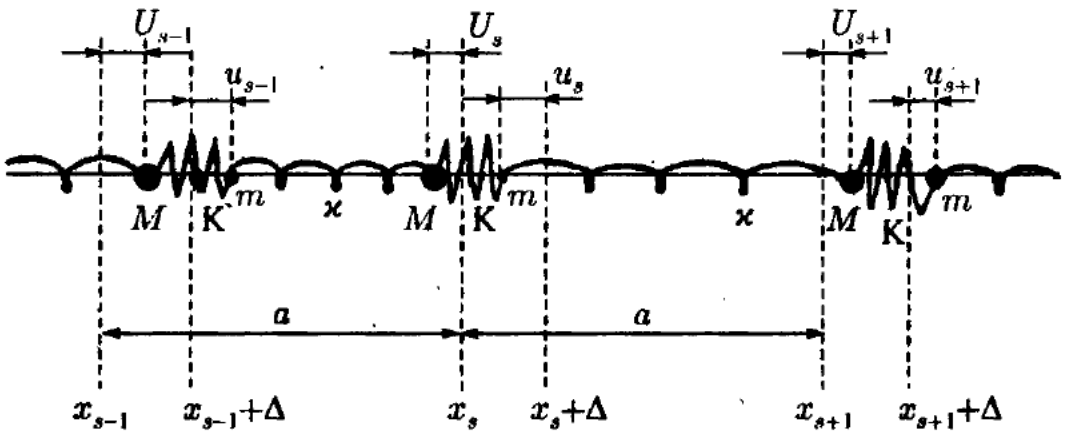



**Рис. 124.** Схема трех ячеек двухатомной линейной гармонической цепочки: $\{\ldots U_s \ldots\}$ и $\{\ldots u_s \ldots\}$ — отклонения масс $M$ и $m$ от своих равновесных расположений $\{\ldots x_s \ldots\}$ и $\{\ldots x_s + \Delta \ldots\}$ соответственно, $a$ — постоянная одномерной «решетки», K и $\varkappa$ — константы «внутренней» и «внешней» упругих связей

Подставляя эти величины в уравнения, получаем следующую систему однородных уравнений:

$$\begin{cases} (\mathrm{K}+\varkappa-\omega^2 m)u-(\mathrm{K}+\varkappa e^{ika})e^{-ik\Delta}U=0, \\ (\mathrm{K}+\varkappa e^{-ika})e^{ik\Delta}u-(\mathrm{K}+\varkappa-\omega^2 M)U=0, \end{cases}$$

нетривиальное решение которой существует при условии равенства нулю детерминанта из коэффициентов при амплитудах $u$ и $U$, что сразу дает дисперсионное уравнение для собственных частот колебаний цепочки

$$\omega^4-\omega^2\frac{M+m}{Mm}(\mathrm{K}+\varkappa)+\frac{4\mathrm{K}\varkappa}{Mm}\sin^2\frac{ka}{2}=0.$$

Заметим, что в пределе $\mathrm{K}\to\infty$ (нет внутренних колебаний) мы сразу приходим к решению задачи для одноатомной цепочки

$$\omega^2\big|_{\mathrm{K}\to\infty}=\frac{4\varkappa}{M+m}\sin^2\frac{ka}{2}.$$

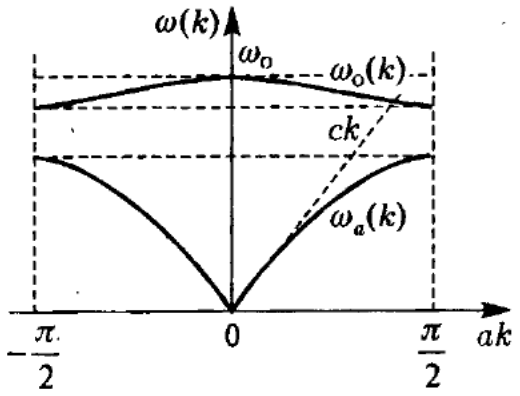



**Рис. 125.** Зависимость собственных частот линейной двухатомной цепочки от волнового числа в пределах первой зоны Бриллюена: $\omega_a(k)$ — акустическая ветвь; $\omega_o(k)$ — оптическая ветвь

В общем же случае имеем две ветви собственных частот:

$$\omega^2=\frac{M+m}{Mm}\,\frac{\mathrm{K}+\varkappa}{2}\left(1\pm\sqrt{1-\frac{mM}{(M+m)^2}\,\frac{16\mathrm{K}\varkappa}{(\mathrm{K}+\varkappa)^2}\sin^2\frac{ka}{2}}\right),$$

дисперсионная зависимость которых от волнового числа изображена на рис. 125. Прежде всего, в отличие от одноатомного варианта цепочки, мы имеем теперь две ветви $\omega(k)$: $\omega_a(k)$ — колебания старого типа, связанные со смещениями двухатомных ячеек, — акустические колебания, и $\omega_o(k)$ — нового типа, называемые оптическими колебаниями, связанные с распространением вдоль цепочки колебаний внутри ячейки. Это различие особенно ярко проявляется, когда $\mathrm{K}\gg\varkappa$ или $M\gg m$. Тогда

$$\omega^2\cong\begin{cases} \dfrac{4\mathrm{K}\varkappa}{(\mathrm{K}+\varkappa)(M+m)}\sin^2\dfrac{ka}{2}, \\ \dfrac{M+m}{Mm}(\mathrm{K}+\varkappa)\left(1-\dfrac{mM}{(M+m)(\mathrm{K}+\varkappa)}\,\dfrac{4\mathrm{K}\varkappa}{(M+m)(\mathrm{K}+\varkappa)}\sin^2\dfrac{ka}{2}\right). \end{cases}$$

Характерно поведение функции $\omega(k)$ в области $ka\ll 1$ (длинные волны, $\lambda=L/n\gg a$):

$$\omega(k)\cong\begin{cases} \sqrt{\dfrac{\mathrm{K}\varkappa}{\mathrm{K}+\varkappa}\,\dfrac{1}{M+m}}\,ak=ck \text{ — акустическая ветвь,} \\ \sqrt{\dfrac{M+m}{Mm}(\mathrm{K}+\varkappa)}\left(1-\dfrac{1}{2}\,\dfrac{Mm}{(M+m)^2}\,\dfrac{\mathrm{K}\varkappa}{(\mathrm{K}+\varkappa)^2}\,k^2a^2\right)= \\ \qquad=\omega_o\left(1-\dfrac{1}{2}\,\dfrac{c^2k^2}{\omega_o^2}\right) \text{ — оптическая ветвь,} \end{cases}$$

где

$$\omega_o=\sqrt{\frac{M+m}{Mm}(\mathrm{K}+\varkappa)}=\sqrt{\frac{\mathrm{K}+\varkappa}{\mu}}$$

— частота собственных внутренних колебаний в отдельной ячейке.

В точке $ka=\pi$ ($\sin(ka/2)=1$) в спектре частот имеется разрыв — запрещенная зона, сужающаяся до нуля лишь в случае $M\to m$ и $\mathrm{K}\to\varkappa$. Сверху спектр частот ограничен максимальным значением $\omega_{\max}=\omega_o$.

Спектральная плотность числа собственных колебаний

$$\gamma(\omega)=\frac{1}{L}\,\frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega}=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{d\omega}{dk}\right)^{-1},$$

вид которой даже без всяких вычислений достаточно легко представить (рис. 126) на основе графика для $\omega(k)$ (рис. 125), соответствует дебаевской конструкции $\gamma_a(\omega)$ с отдельным эйнштейновским выбросом $\gamma_0(\omega)$ (особенно резком при $K \gg \varkappa$ и $M \gg m$) на частоте $\omega \sim \omega_0$. ▷

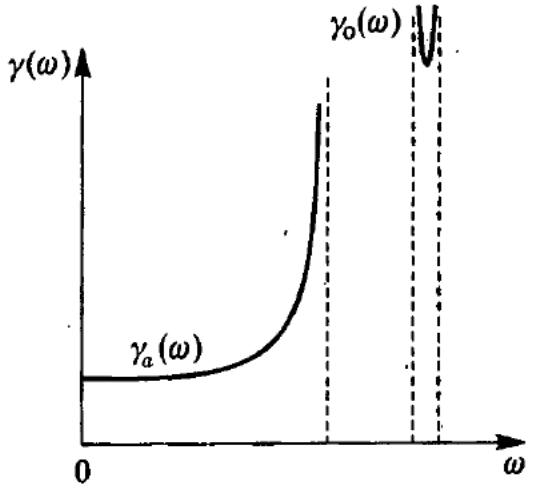



**Рис. 126.** Плотность собственных частот в линейной двухатомной цепочке: $\gamma_a(\omega)$ — спектральная плотность акустических колебаний; $\gamma_0(\omega)$ — спектральная плотность оптических колебаний цепочки

**Задача 53.** Показать, что площадь, ограниченная графиком теплоемкости твердого тела $C(\theta)$ и его асимптотой $C(\infty)$ (см. рис. 127), равна полной энергии нулевых колебаний кристалла $\mathscr{E}_0$.

*Решение.* Исходя из формулы для энергии кристалла и его теплоемкости

$$\mathscr{E} = \int \varepsilon_\omega(\theta)\, d\Gamma(\omega),$$

$$C = \int \frac{\partial \varepsilon_\omega(\theta)}{\partial \theta}\, d\Gamma(\omega),$$

можем написать для заштрихованной площади, учитывая, что средняя энергия гармонического осциллятора $\varepsilon_\omega(\theta)|_{\theta\to\infty} \to \theta$,

$$\int_0^\infty (C(\infty) - C(\theta))\, d\theta = \int d\Gamma(\omega) \int_0^\infty d\theta\, \frac{\partial}{\partial\theta}(\theta - \varepsilon_\omega(\theta)).$$

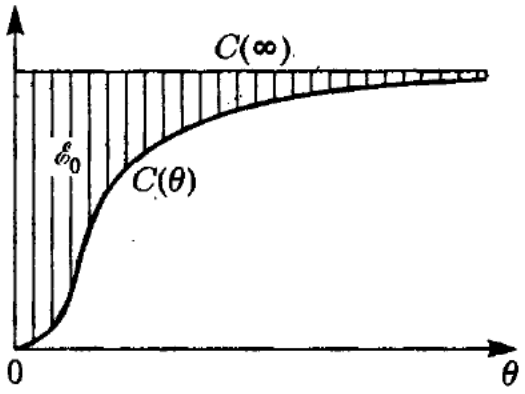



**Рис. 127.** Графическое определение энергии основного состояния кристалла, рассматриваемого в гармоническом приближении

Взяв интеграл по температуре, получаем

$$\int d\Gamma(\omega)\varepsilon_\omega(0) = \mathscr{E}_0,$$

где $\mathscr{E}_0$ — энергия основного состояния кристалла (сумма энергий нулевых колебаний $\hbar\omega/2$ для всех нормальных колебаний системы). Заметим, что установленное нами свойство графика теплоемкости $C(\theta)$ исходит из того, что $C(\theta) = \partial\mathscr{E}(\theta)/\partial\theta$ и что при $\theta \to \infty$ теплоемкость выходит на константу $C(\theta) \to C(\infty) = \text{const}$, и совершенно не зависит от выбора модели (дебаевской, эйнштейновской или какой-либо другой) для частотного распределения $d\Gamma(\omega)/d\omega$ плотности собственных колебаний кристалла.

В связи с последним замечанием представляет интерес расширить тематику только что рассмотренной простой задачи и рассмотреть «проблему площадей» для других систем, графики теплоемкости которых с ростом температуры также выходят на классическую асимптоту, а в вырожденной области могут располагаться целиком под ней, как это имеет место для идеального ферми-газа (см. рис. 45) и гармонических осцилляторов (см. рис. 70), или пересекать ее, как в случае бозе-газа (см. рис. 54) или вращательного вклада в теплоемкость (см. рис. 69; интересно также сопоставить с рассматриваемой точки зрения различие в температурном поведении теплоемкостей $c_0$ и $c_1$, изображенных на рис. 108), и т. д.

Рассмотрим на плоскости $c_{VN}(\theta)$–$\theta$ площадь $\Sigma$, заключенную между графиком теплоемкости $c_{VN}(\theta)$ системы (для удобства — ее удельной величины) и ее предельным при $\theta \to \infty$ классическим значением $(c_{VN})_{\text{кл}} = \text{const}$, не зависящим от температуры. Так как $(c_{VN}) = \partial\varepsilon/\partial\theta$, то для величины этой площади имеем

$$\Sigma = \int_0^\infty \left[(c_{VN})_{\text{кл}} - c_{VN}(\theta)\right] d\theta = \int_0^\infty \left(\frac{\partial\varepsilon_{\text{кл}}}{\partial\theta} - \frac{\partial\varepsilon(\theta)}{\partial\theta}\right) d\theta = \left[\varepsilon_{\text{кл}}(\theta) - \varepsilon(\theta)\right]_{\theta=0}^{\theta=\infty}.$$

Полагая, что внутренняя энергия системы $\varepsilon = \mathscr{E}/N$ при неограниченном увеличении температуры выше температуры вырождения $\theta_0$ стремится к своему классическому значению, которое согласно классической теореме о равнораспределении пропорционально первой степени температуры, т. е.

$$\varepsilon(\theta)\big|_{\theta\to 0} \to (c_{VN})_{\text{кл}} \cdot \theta = \varepsilon_{\text{кл}}(\theta),$$

мы приходим к выводу (только что полученному для гармонической модели твердого тела), что эта площадь равна $\varepsilon(0)$ — энергии основного состояния данной системы (так как $(\varepsilon_{\text{кл}}(\theta) - \varepsilon(\theta))\big|_{\theta=\infty} = 0$ и $\varepsilon_{\text{кл}}(0) = 0$),

$$\Sigma = \varepsilon(0).$$

Этот результат выглядит особенно наглядно применительно к идеальным одноатомным газам: в ферми-случае (см. § 2, п. в), рис. 45) площадь, ограниченная сверху прямой $(c_{VN})_{\text{кл}} = 3/2$, а снизу — графиком $c_{VN}(\theta)$, равна $\varepsilon(0) = {}^3/_5\varepsilon_F$, а в бозе-случае (см. § 2, п. г), рис. 54), когда $\varepsilon(0) = 0$, график $c_{VN}(\theta)$ пересекает асимптоту $(c_{VN})_{\text{кл}} = 3/2$ в точке $\theta_1 \cong 0{,}849\,\theta_0$, определяемой соотношением $3/2 \cong 1{,}92\,(\theta_1/\theta_0)^{3/2}$, образуя снизу и сверху от нее две равновеликие области, площадь каждой из которых, как показывает примитивный расчет, равна

$$\Sigma_1 \cong \int_0^{\theta_1}\left(\frac{3}{2} - 1{,}92\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}\right)d\theta = \frac{3}{2}\theta_1 - 1{,}92\cdot\frac{2}{5}\cdot\frac{\theta_1^{5/2}}{\theta_0^{3/2}} = \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{5}\right)\theta_1 \cong 0{,}934\,\theta_0.$$

Ситуация несколько усложняется в случае двумерных идеальных газов (см. задачи 19 и 26). Низкотемпературное и высокотемпературное поведение теплоемкости бозе- и ферми-газов в масштабе температуры вырождения $\theta_0 = \hbar^2/2m\cdot(4\pi N/gV)^2$ (в ферми-случае за счет учета спиновых состояний $g = 2$ и $\theta_0 = \varepsilon_F$) здесь просто совпадают:

$$c_{VN} = \begin{cases} \dfrac{\pi^2}{3}\dfrac{\theta}{\theta_0} + \ldots & \text{в случае } \theta \ll \theta_0, \\ 1 - \dfrac{1}{36}\left(\dfrac{\theta_0}{\theta}\right)^2 + \ldots & \text{в случае } \theta \gg \theta_0, \end{cases}$$

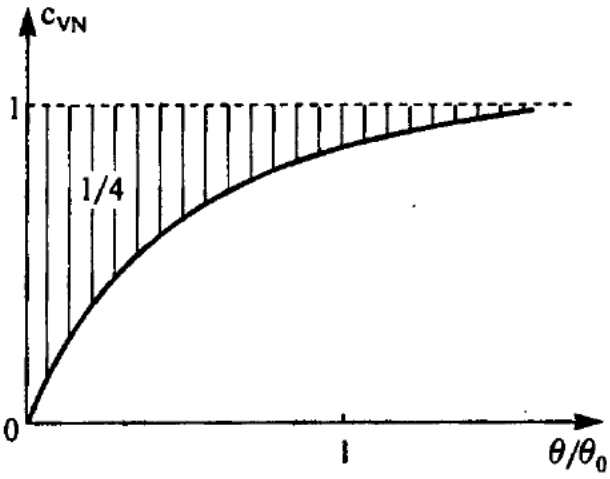



**Рис. 128.** Температурная зависимость теплоемкости двумерных идеальных бозе- и ферми-газов

т. е. оба графика расположены ниже классической асимптоты $(c_{VN})_{\text{кл}} = 1$ (см. рис. 128), хотя энергии основного состояния бозе- и ферми-систем различны:

$$\varepsilon_{\text{Бозе}}(\theta)\big|_{\theta\to 0} = \frac{\pi^2}{6}\frac{\theta^2}{\theta_0} + \ldots\Big|_{\theta\to 0} = 0,$$

$$\varepsilon_{\text{Ферми}}(\theta)\big|_{\theta\to 0} = \frac{1}{2}\theta_0\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2 + \ldots\right)\Big|_{\theta\to 0} = \frac{1}{2}\theta_0.$$

Возникшее «недоразумение» сразу же снимается, если обратить внимание на высокотемпературную зависимость удельных внутренних энергий этих газов, в разложении которых по обратной температуре $\theta_0/\theta$ первая поправка не дает вклада в теплоемкость $c_{VN}$,

$$\varepsilon_{\text{Бозе/Ферми}} = \theta\left(1 \mp \frac{1}{4}\frac{\theta_0}{\theta} + \frac{1}{36}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 + \ldots\right) = \theta \mp \frac{1}{4}\theta_0 + \frac{1}{36}\frac{\theta_0^2}{\theta} + \ldots,$$

т. е. в отличие от трехмерного случая подстановка $\theta = \infty$ в выражении для $\Sigma$ не исчезает, $(\varepsilon_{\text{кл}}(\theta) - \varepsilon(\theta))\big|_{\theta\to\infty} = \mp\theta_0/4 \neq 0$, и мы получаем, что заштрихованная на рис. 128 область в обоих случаях равна $1/4$ в безразмерных и $\theta_0/4$ в энергетических единицах.

Аналогичная ситуация имеет место и при учете вкладов в теплоемкость за счет учета вращений молекул (см. § 3, п. б), рис. 69), когда в случае $\theta \gg \theta_0$

$$\varepsilon_{вр} = \theta\left(1 - \frac{1}{3}\frac{\theta_0}{\theta} - \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 + \dots\right) = \theta - \frac{1}{3}\theta_0 - \frac{1}{45}\frac{\theta_0^2}{\theta} + \dots,$$

где $\theta_0 = \hbar^2/2I$. Несмотря на то, что $\varepsilon_{вр}(\theta)\big|_{\theta\to 0} = \varepsilon_{вр}(0) = 0$, площади, расположенные ниже и выше прямой $c_{кл} = 1$, не компенсируют друг друга полностью,

$$\Sigma = \Sigma_1 - \Sigma_2 = \frac{1}{3}\theta_0 = \frac{1}{3}\frac{\hbar^2}{2I} \neq 0.$$

Заметим, кстати, что в отношении вкладов в теплоемкость за счет учета колебательных степеней свободы ситуация вполне благополучна, так как при $\theta/\theta_0 \to \infty$ ($\theta_0 = \hbar\omega$) величина $\varepsilon_{кол}(\theta)$ не содержит помимо классического предельного значения еще и поправочного константного члена,

$$\varepsilon_{кол} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} = \frac{\hbar\omega}{2} + \theta\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{\theta} + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 + \dots\right) = \theta + \frac{1}{12}\frac{\theta_0^2}{\theta} + \dots,$$

и площадь под прямой $c_{кл} = 1$, ограниченная снизу графиком теплоемкости $c_{кол} = \dfrac{\partial\varepsilon_{кол}}{\partial\theta}$ (см. рис. 70) точно равна энергии нулевых колебаний $\varepsilon_{кол}(0) = \hbar\omega/2$ (этот результат фактически был использован при рассмотрении аналогичной проблемы для гармонической модели твердого тела).

В случае одномерных идеальных бозе- и ферми-газов ситуация еще более своеобразна. В низкотемпературной области $\theta \ll \theta_0 = \hbar^2(\pi N/gV)^2/2m$ степень зависимости теплоемкости $c_{VN}$ от $\theta$ для бозе-газа понижается еще на 1/2 (для трехмерного бозе-газа $c_{VN} \sim \theta^{3/2}$, для двумерного — $c_{VN} \sim \theta$, для одномерного — $c_{VN} \sim \theta^{1/2}$): так как в одномерной бозе-системе в случае $\alpha = -\mu/\theta \sim e^{-\theta/\theta_0} \ll 1$,

$$\varepsilon = \frac{1}{N}\sum_p \frac{p^2}{2m} n_p = \frac{gV}{N\cdot 2\pi\hbar}\int_0^\infty \frac{p^2}{2m}\frac{dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}\right\} - 1} =$$

$$= \frac{gV}{N}\cdot\frac{\sqrt{2m}\theta^{3/2}}{2\cdot 2\pi\hbar}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x+\alpha} - 1} = \frac{1}{4}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\frac{\theta^{3/2}}{\theta_0^{1/2}} + \dots,$$

то

$$c_{VN}\big|_{Бозе} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \cong \frac{3}{8}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot 2{,}612\sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}} \cong 0{,}867\sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}},$$

а теплоемкость фермн-газа при $\theta \ll \theta_0$ по-прежнему линейна по температуре: так как в одномерной ферми-системе ($g = 2$) в низкотемпературном пределе

$$N = \sum_p n_p = \frac{2V}{2\pi\hbar}\int_0^\infty \frac{dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}\right\} + 1} = \frac{V\sqrt{2m}}{\pi\hbar}\cdot\frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{-1/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} + 1} = \frac{V\sqrt{2m}}{\pi\hbar}\cdot\frac{1}{2}I_{-1/2}$$

(см. § 2, п. в)–2), то, используя асимптотическое разложение интеграла $I_\nu$ при $\nu = -1/2$, получаем для химического потенциала в низшем по $\theta/\varepsilon_F$ приближенни

$$\mu = \varepsilon_F\left(1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \dots\right),$$

где

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi N}{V}\right)^2 = \theta_0\big|_{g=1} = \theta_0\big|_{Бозе},$$

а для удельной внутренней энергии будем иметь, соответственно

$$\varepsilon = \frac{2V}{N\cdot 2\pi\hbar}\int\limits_0^\infty \frac{p^2}{2m}\frac{dp}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta}-\frac{\mu}{\theta}\right\}+1} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_F}}\cdot\frac{1}{2}I_{1/2} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_F}}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\varepsilon_F^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right) = \frac{1}{3}\varepsilon_F\left(1+\frac{\pi^2}{4}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2+\ldots\right),$$

откуда

$$c_{VN}\big|_{\text{Ферми}} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \cong \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right).$$

В области высоких температур $\theta \gg \theta_0$ можно воспользоваться общим методом, предложенным в § 1, п. е), рассчитав в одномерном варианте интеграл

$$I(\theta) = \frac{1}{N}\sum_p \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}};$$

$$I\left(\frac{\theta}{2}\right)\Big/ I^2(\theta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{\theta_0}{\theta}}.$$

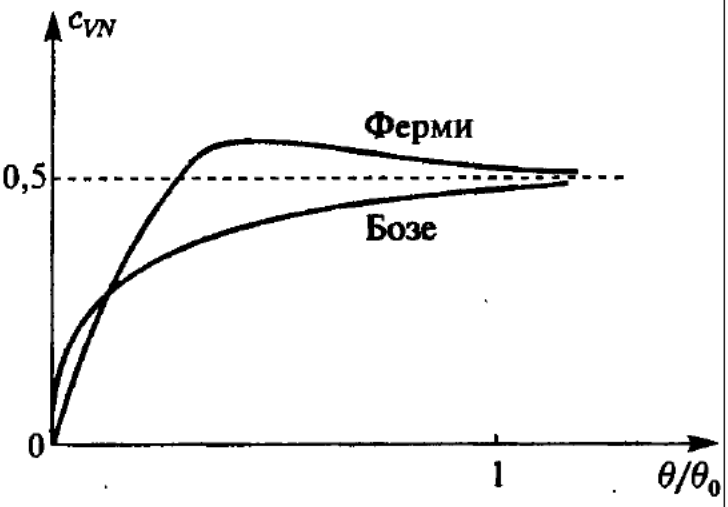



**Рис. 129.** Температурная зависимость теплоемкостей одномерных идеальных бозе- и ферми-газов

Выполнив несложный расчет, получим (см. рис. 129)

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\theta \mp \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\sqrt{\theta_0\theta}+\ldots, \quad c_{VN} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} = \frac{1}{2}\mp\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{\theta_0}{\theta}}+\ldots.$$

Из последней формулы следует, что несмотря на то, что при $\theta\to\infty$ теплоемкость $c_{VN}\to 1/2$, величина площади $\Sigma$ фигуры $1/2 - c_{VN}(\theta)$ расходится на верхнем пределе для бозе- и ферми-систем как

$$\pm\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\sqrt{\theta_0}\cdot\theta^{1/2}\Big|_{\theta\to\infty}$$

(конечна лишь их сумма, $\Sigma_{\text{Ферми}} + \Sigma_{\text{Бозе}} = {}^1\!/_3\theta_0$), и проблема сопоставления величин площадей ниже и выше $c_{\text{кл}} = 1/2$ для каждой из систем в отдельности теряет свой смысл и сама собой отпадает. ▷

**Задача 54.** Определить давление насыщенного пара над дебаевским кристаллом, считая пар идеальным классическим газом.

*Решение.* Запишем давление классического газа $p = n\theta$ как функцию температуры и химического потенциала:

$$p = \theta\frac{1}{V}N = \frac{\theta}{V}\sum_p n_p = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\theta e^{\mu/\theta}.$$

Химический же потенциал газа $\mu$ в случае его равновесия с твердым телом равен его химическому потенциалу. Для оценки последнего можно использовать и эйнштейновскую и дебаевскую модели — результаты практически одинаковы. Выберем вторую как более реалистическую. Учитывая, что согласно § 4, п. 2 настоящей главы $\partial\omega_D/\partial N = \omega_D/(3N)$, имеем

$$\mu = \left(\frac{\partial\mathcal{F}_D}{\partial N}\right)_{\theta V} = \frac{\partial}{\partial N}\left(-NU_0+\frac{9}{8}\hbar\omega_D N+\theta\int\limits_0^{\omega_D}\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/\theta}\right)\frac{3V}{2\pi^2c^3}\omega^2\,d\omega\right) =$$

$$= -U_0+\frac{3}{2}\theta_D+3\theta\ln\left(1-e^{-\theta_D/\theta}\right),$$

откуда для давления газа получаем

$$p = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\,\theta^{5/2}\left(1-e^{-\theta_D/\theta}\right)^3 \exp\left\{-\frac{(U_0 - 3/2\,\theta_D)}{\theta}\right\},$$

или в частных случаях

$$p \cong \begin{cases} \dfrac{(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\,\theta^{5/2} \exp\left\{-\dfrac{(U_0 - 3/2\,\theta_D)}{\theta}\right\}, & \text{в случае } \theta \ll \theta_D, \\ \dfrac{(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\,\dfrac{\theta_D^3}{\sqrt{\theta}} \exp\left\{-\dfrac{(U_0 - 3/2\,\theta_D)}{\theta}\right\}, & \text{в случае } \theta \gg \theta_D. \end{cases}$$

Заметим, что одним из оправданий использования гармонического приближения являются неравенства $U_0 \gg \theta_D$, $U_0 \gg \theta$ (общая глубина потенциальной ямы $U_0$ много больше уровня энергии колебательных движений), так что давление пара и его плотность $n = \frac{p}{\theta} \sim e^{-U_0/\theta}$ очень малы, что оправдывает предложенную для него в условии задачи модель идеального классического газа. ▷

**Задача 55.** Используя упрощенные микроскопические модели, рассмотреть вопрос о возможности возникновения в вырожденном электронном газе упорядоченного состояния — *электронного твердого тела*. Исследовать характеристики такого фазового перехода и возможную область его реализации.

*Решение.* В качестве модели электронного газа используем низкотемпературный ($\theta \ll \varepsilon_F$) идеальный ферми-газ — $N$ заряженных ($e_{эл} = -e$) частиц в объеме $V$, на однородном положительно заряженном фоне (модель «желе») с плотностью заряда $\rho = eN/V$. Эта модель, игнорирующая не только пространственную структуру ионной решетки металла и соответствующие изменения геометрии поверхности Ферми (см. гл. 2, § 2, п. в)–3), но и вклад относительно тяжелых и малоподвижных (по сравнению с электронами) ионов в общие термодинамические характеристики системы, достаточно распространена в электронной теории металлов как самая простая и однокомпонентная. Удельные значения внутренней энергии, энтропии, теплоемкости и свободной энергии определяются выражениями (см. § 2, п. в)–2)

$$\varepsilon \cong \frac{3}{5}\varepsilon_F\left(1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right), \quad s = c_{VN} \cong \frac{\pi^2}{2}\,\frac{\theta}{\varepsilon_F}, \quad f = \varepsilon - \theta s,$$

где граничная энергия Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Химический потенциал газа равен

$$\mu \cong \varepsilon_F\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right).$$

При выборе модели электронного твердого тела целесообразно воспользоваться эйнштейновской идеей (гл. 2, § 4, п. б)–1). Каждый электрон, находящийся в узле своей решетки, испытывает силовое воздействие (кулоновское отталкивание) не только со стороны близко расположенных, но и в силу дальнодействующего характера кулоновского потенциала всех вообще электронов системы. Ограничиваясь, как всегда, случаем малых колебаний, можно считать, что каждый электрон находится в параболической потенциальной яме, которая при пренебрежении эффектами анизотропии является сферической и имеет вид $1/2\,m\omega^2\left(x^2+y^2+z^2\right)$. Для удельных значений величин внутренней и свободной энергии имеем

$$\varepsilon_T = 3\left(\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta}-1}\right); \quad f_T = 3\left(\frac{\hbar\omega}{2}+\theta\ln\left(1-e^{\hbar\omega/\theta}\right)\right).$$

Для входящей в эти выражения частоты колебаний $\omega$ можно воспользоваться довольно простой оценкой. При отклонении электрона от положения равновесия на величину $x$,

меньшую среднего расстояния между узлами электронной решетки, $x < a = (V/N)^{1/3}$, он попадает под действие электростатического поля $E$, которое для оговоренной выше изотропной модели желе можно оценить с помощью теоремы Гаусса:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot e\frac{N}{V} = 4\pi r^2 E, \quad r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}.$$

Поэтому возвращающая сила, действующая на отклоненный в направлении оси $x$ электрон ($r = x$, $y = z = 0$), будет равна

$$F = -eE = -\frac{1}{3}\frac{N}{V}e^2 x = -kx,$$

откуда для характеризующей модель частоты $\omega$ получаем оценку

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{1}{3}\frac{e^2}{m}\frac{N}{V}}.$$

Рассматриваемая модель системы достаточно условна и откровенно примитивна, так что в целом задача имеет скорее академический, чем прикладной интерес. Однако именно простота модели позволяет провести исследование проблемы, поставленной в условии задачи, до конца без особых математических усилий.

Рассмотрим сиачала в качестве основного случай $\theta = 0$. Для термодинамических характеристик как функций плотности числа частиц $n = N/V$ имеем (газовая фаза — без индекса, «твердая» — с индексом «Т»)

$$f = \varepsilon = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}; \quad f_\text{Т} = \varepsilon_\text{Т} = \frac{3}{2}\hbar\sqrt{\frac{1}{3}\frac{e^2}{m}\frac{N}{V}}$$

и для химических потенциалов при $\theta = 0$

$$\mu = \frac{\partial(Nf)}{\partial N} = \frac{5}{3}\varepsilon = \varepsilon_F; \quad \mu_\text{Т} = \frac{\partial(Nf_\text{Т})}{\partial N} = \frac{3}{2}\varepsilon_\text{Т}.$$

Определим плотность числа частиц $n_0$ из условия равенства свободных энергий двух фаз, упорядоченной и неупорядоченной,

$$\frac{3}{2}\hbar\sqrt{\frac{1}{3}\frac{e^2}{m}}\,n_0^{1/2} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}n_0^{2/3},$$

$$n_0 = \left(\frac{5}{3}\right)^6 \frac{e^6 m^{3/2}}{3\hbar^6\pi^8}.$$

Тогда при $n < n_0$ имеем $f = \varepsilon < f_\text{Т} = \varepsilon_\text{Т}$ (см. рис. 130), и система в соответствии с термодинамическими принципами равновесия и устойчивости (см. том 1, гл. 1, § 6) реализуется как газовая, а при $n > n_0$ — как твердое тело.

Условие термодинамического равновесия фаз определяется равенством их химических потенциалов,

$$\mu(n) = \mu_\text{Т}(n_\text{Т}) \quad \text{или} \quad \varepsilon_\text{Т}(n_\text{Т}) = \frac{10}{9}\varepsilon(n),$$

где плотность твердой фазы $n_\text{Т} > n_0$, а газовой фазы $n < n_0$. В области $0 \leqslant n/n_0 < 0{,}854$ существует только одна термодинамически устойчивая газовая фаза (плотность газа $n$ такова, что определяемая равенством химических потенциалов плотность твердой фазы $n_\text{Т}$ тоже оказывается меньшей $n_0$). С повышением плотности до точки, определяемой соотношением

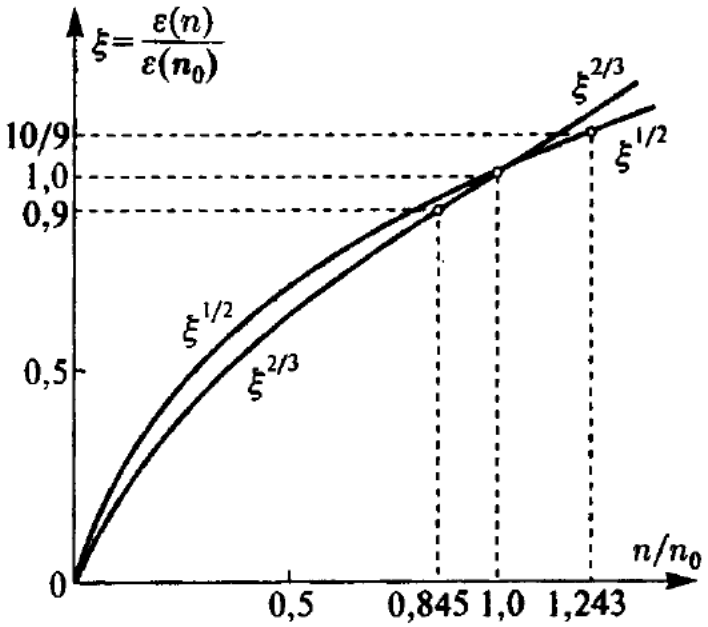



**Рис. 130.** Графики относительных величин энергий газа $\varepsilon(n)/\varepsilon(n_0) = (n/n_0)^{2/3}$ и твердой фазы $\varepsilon_\text{Т}(n)/\varepsilon_\text{Т}(n_0) = (n/n_0)^{1/2}$

$$\varepsilon(n) = \frac{9}{10}\,\varepsilon_{\mathrm{T}}(n_0) = \frac{9}{10}\,\varepsilon(n_0),$$

появляется упорядоченная фаза с минимальным для нее значением плотности $n_{\mathrm{T}} = n_0$. Плотность же газа оказывается равной

$$n = \left(\frac{9}{10}\right)^{3/2} n_0 \cong 0{,}854 n_0.$$

При дальнейшем повышении плотности сосуществуют обе фазы. В точке, определяемой соотношением

$$\varepsilon_{\mathrm{T}}(n_{\mathrm{T}}) = \frac{10}{9}\,\varepsilon(n_0) = \frac{10}{9}\,\varepsilon_{\mathrm{T}}(n_0),$$

когда плотность газа достигает своего максимального значения $n = n_0$, двухфазное состояние исчерпывается. Плотность же твердой фазы будет равна

$$n_{\mathrm{T}} = \left(\frac{10}{9}\right)^{2} n_0 \cong 1{,}243 n_0.$$

Между точками 0,854 и 1,243 реализуется двухфазное состояние с плотностями газа $0{,}854 < n/n_0 < 1$ и твердой фазы $1 < n_{\mathrm{T}}/n_0 < 1{,}243$, определяемыми из соотношения $\varepsilon_{\mathrm{T}}(n_{\mathrm{T}}) = {}^{10}\!/_{9}\varepsilon(n)$.

Таким образом, мы имеем здесь фазовый переход 1-го рода, характеризуемый конечным скачком плотиости $n_{\mathrm{T}} - n > 0$, равным нулю скачком энтропии (напомним, что при $\theta = 0$ $s = s_{\mathrm{T}} = 0$) и равной нулю скрытой теплотой перехода $q = \theta \Delta s$.

Для численной оценки величины $n_0$ положим, преиебрегая поправкой на эффективную массу, $m \cong 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ г, $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Тогда величина

$$n_0 = \left(\frac{5}{3}\right)^{6} \frac{e^6 m^3}{3\hbar^6 \pi^8} \cong 0{,}664 \cdot 10^{22}\ \text{см}^{-3}$$

практически достигает уровня плотности реального электронного газа.

Переходя к рассмотрению низкотемпературной области $\theta \ll \varepsilon_F$, вспомним (см. гл. 2, § 2, п. 6)), что результат для газовой фазы

$$s = c_{VN} \cong \frac{\pi^2}{2}\,\frac{\theta}{\varepsilon_F}$$

был получен в пренебрежении членами порядка $e^{-\varepsilon_F/\theta}$. Поэтому, учитывая, что для плотности $n \sim n_0$ имеет место $\varepsilon_F \sim \hbar\omega$ и что в случае $\theta \ll \hbar\omega$ температурное поведение энтропии эйнштейновской модели твердого тела определяется экспонентой $e^{-\hbar\omega/\theta}$, мы имеем право, не занимаясь превышением точности рассмотрения, проигнорировать подобные члены, положив $s_{\mathrm{T}} \cong 0$. Тогда для скачка энтропии в точке фазового перехода получаем оценку

$$\Delta s = s - s_{\mathrm{T}} \cong s \cong \frac{\pi^2}{2}\,\frac{\theta}{\varepsilon_F},$$

и скрытая теплота перехода (числитель в формуле Клапейрона—Клаузиуса) оказывается равной

$$q = \theta \Delta s \cong \frac{\pi^2}{2}\,\frac{\theta^2}{\varepsilon_F}.$$

Теперь рассмотрим вопрос о возможности существования пространственно-упорядоченного расположения электронов с чисто квантовомеханической точки зреиия. Определяя размытие волновой функции гармонического осциллятора, иаходящегося в основном состоянии, из соотношения $m\omega^2 x_0^2/2 \sim {}^1\!/_2 \hbar\omega/2$ (или с помощью соотношения неопределенности Гейзенберга), будем иметь

$$x_0^2 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{m}}\,\frac{\hbar}{e}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/2}.$$

Так как среднее расстояние между частицами $a = (V/N)^{1/3}$, то для плотности $n = n_0$, при которой с термодинамической точки зрения возможно появление упорядоченной фазы, получим

$$\left.\frac{a^2}{x_0^2}\right|_{n=n_0} \cong 3{,}84\,,$$

откуда

$$\Delta x = \sqrt{x_0^2} \cong 0{,}51a < a,$$

т. е. в области появления твердой фазы при $\theta = 0$ необходимая пространственная локализация электронов в узлах решетки возможна (волновые функции электронов из соседних узлов не перекрываются). Однако с повышением плотности критерий $x_0^2/a^2 < 1$ ослабевает как $(V/N)^{1/6}$. Если определить критическую плотность существования упорядоченной фазы из условия полного перекрытия волновых функций, положив $x_0^2 \cong a^2$, то получим, что

$$\left(\frac{V}{N}\right)_{\text{кр}}^{1/6} = \frac{1}{2}\frac{\hbar\sqrt{3}}{e\sqrt{m}} \cong 0{,}59\cdot 10^{-4} \quad \text{и} \quad n_{\text{кр}} = \left(\frac{N}{V}\right)_{\text{кр}} \cong 3{,}3\cdot 10^{25}\ \text{см}^{-3}.$$

При плотностях $n > n_{\text{кр}}$ пространственная локализация электронов по узлам решетки становится невозможной, и мы получаем нетвердеющую ферми-жидкость (точнее, почти идеальный ферми-газ, так как при $n = n_{\text{кр}}$ имеем $\varepsilon_{\text{кул}}/\varepsilon_{\text{кин}} \sim 0{,}2 < 1$, см. гл. 2, § 2, п. в)–3). В этом отношении мы имеем ту же ситуацию, что и с нетвердеющим вплоть до $\theta = 0$ жидким $He^4$ (см. гл. 2, § 2, п. г)–4).

Наконец, для простейшего возбужденного состояния осциллятора, когда $n_{\text{осц}} = 1$, имеем при плотности $n = n_0$

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega = 3\frac{\hbar\omega}{2}, \quad x_1^2 = 3x_0^2 \quad \text{и} \quad x_1 = \sqrt{3}x_0 \cong 0{,}884a,$$

т. е. твердой фазы в возбужденном состоянии даже при минимальной плотности $n_0$ уже, по-видимому, не возникает, она может существовать лишь при $\theta \ll \hbar\omega \sim \varepsilon_F$, когда таких возбужденных узлов решетки очень мало. ▷

# Глава 3

# Статистическая механика неидеальных равновесных систем (некоторые вопросы теории)

Статистическая теория равновесных неидеальных систем — это один из самых сложных разделов не только статистической механики, но и теоретической физики вообще. Ситуация здесь сложилась довольно своеобразная. Исходные выражения для статистической суммы $Z(\theta, V, N)$, термодинамических потенциалов и т. д. имеются, вся статистическая теория с самого начала замкнута, не требует дополнительных операций по устранению нефизических вкладов, вычитания расходимостей и т. п., нет необходимости производить корректировку и подправления в установленной (см. том 1 и том 2, гл. 1) аксиоматике и т. д.

Но величины, подобные $Z(\theta, V, N)$, аналитическими методами не считаются точно (кроме идеальных систем). Конечно, раз есть исходные общие формулы, то естественно возникают и приближенные методы расчета, с помощью которых можно определять поправки к результатам, полученным для идеальных систем или идеализированных точно решаемых моделей. Однако природа наградила разумную часть человечества совершенно ненасытной жаждой к углублению познания: нам мало поправок, мы хотим получить новое качество — теорию фазовых переходов, критических явлений и многое другое, что совершенно не свойственно идеальным системам. В то же время, с самых общих физических позиций ясно, что малого параметра разложения, который имел бы динамическую природу и который работал бы именно в этой области качественных изменений состояния системы, просто не существует. Можно разрабатывать технику низко- или высокотемпературных (в отношении к величине эффективного взаимодействия частиц системы или узлов решетки) разложений в теории дискретных систем, или низко- и высокоплотностных (в единицах удельного критического объема) разложений в теории газов — это добротные регулярные методы. Но в критической области используемый в них малый параметр достигает порядка единицы, и «разложение» по нему теряет свой исходный здравый смысл.

Общие трудности теории неидеальных систем понятны и с формально-математической точки зрения. В области фазовых переходов рассчитываемые величины имеют особенности (разрывы или сингулярности этих функций или их производных). Описание их с помощью нескольких членов регулярного ряда не представляется возможным — конечное число совершенно гладких поправочных членов не содержит этих особенностей, их может содержать лишь бесконечная сумма слагаемых. Однако заранее известно, что отсуммировать весь ряд целиком (т. е. точно решить задачу) мы не можем (исключая, конечно, редкие счастливые случаи). Более того, неясно, каков математический смысл этих рядов, являются ли они регулярными, или асимптотическими, или еще какими-либо (и вообще сходятся ли они к тем величинам, которые они аппроксимируют в первых своих членах). Когда исследуется несколько членов разложения — это не так важно, так как эти вопросы еще не возникают. Но мы хотим дойти до особенностей исследуемых величин. Предположим теперь,

что, отбирая члены этого разложения по какому-либо принципу, нам удается отсуммировать бесконечную последовательность таких членов. Частичные суммы могут содержать особенности, но при этом остается открытым вопрос, те ли это особенности, что и у исходной функции, и не изменит ли характер полученной таким образом особенности включение в рассмотрение неучтенных (тоже бесконечных) последовательностей отброшенных слагаемых. К уже упомянутым выше проблемам добавим еще, что величина радиуса сходимости исследуемого ряда или ряда отобранных его членов не сигнализирует о наступлении критического состояния или начале фазового перехода, так как критическая точка может лежать и не на границе сходимости.

Даже беглый взгляд на общие проблемы теории реальных систем, часть из которых мы упомянули выше, достаточен, чтобы понять, сколь высок общий уровень трудностей данного раздела статистической механики. В связи с этим становятся понятными и вполне оправданными попытки обойти их хотя бы на уровне полуфеноменологических методов и качественных эвристических подходов. Эти методы стали популярными среди теоретиков второй половины прошедшего века главным образом благодаря тому, что в этой общей сложной ситуации был усмотрен ряд общих для всех критических явлений особенностей (как на макро-, так и на микроскопическом уровне рассмотрения) и получены результаты, достигшие нобелевских высот. Конечно, и при таком подходе не обошлось без упрощений исходных неидеальных систем, без их моделирования, но, как было показано (и это один из главных результатов всего этого подхода), по мере приближения к критической точке конкретные индивидуальные особенности данной физической системы все более и более становятся несущественными, заслоняясь несколькими типовыми признаками, определяющими класс фазового перехода.

Скажем еще несколько слов (опять, к сожалению, только общих) о методах непосредственного расчета статистических величин. О «ручном» счете здесь, естественно, не может быть и речи. В ЭВМ закладываются сведения: законы взаимодействия частиц друг с другом, их число, начальные условия, соответствующие механической постановке задачи, свойства границ системы и т. д., — и машина решает соответствующую этим данным задачу механики, постоянно держит в своей памяти сведения о микроскопическом состоянии каждой из частиц системы в последующие за начальным моментом интервалы времени, может сосчитать необходимые средние, выдать график какой-либо функции типа корреляционной $F_2(R)$ и т. д. Такой способ получения результатов теперь часто называют методом молекулярной динамики. Если двадцать лет назад машинный расчет системы из сотни частиц типа упругих шаров производил впечатление чуть ли не чуда, то теперь, когда машины решают значительно более сложные задачи со значительно большим числом частиц и при этом еще выдают как последовательные кадры мультфильма спроектированные на плоскость изображения расположений частиц в исследуемой системе через определенные заданные интервалы времени (такие «живые картинки» особенно интересны в кинетических задачах), удивляет уже не это техническое чудо, поражает совпадение получаемой информации с предсказаниями теории, так как каждый получаемый с помощью ЭВМ результат с удивительной настойчивостью каждый раз подтверждает основные принципы статистической механики.

Естественно, что в этой главе, оставаясь в рамках учебного курса, мы не будем более касаться этих очень сложных общих вопросов теории неидеальных систем. Это входит уже в задачи теоретических и математических специальных курсов. Мы рассмотрим только то, с чего начинается теория неидеальных систем, ограничиваясь, как и ранее, самым необходимым минимумом и отсылая некоторые чуть более сложные вопросы в раздел задач.

## § 1. Классические идеальные системы

Производя оценку величины температуры статистического вырождения по отношению к трансляционному движению $\theta_0 \sim (\hbar^2/2m)(N/V)^{2/3}$ и обсуждая в гл. 2, § 2, п. г) возможность реально обнаружить вырожденную систему, мы выяснили, что, исключая один-единственный случай жидкого гелия, все реальные газы и жидкости из атомов и молекул во всей области их физического существования в земных условиях вплоть до точки кристаллизации являются системами невырожденными (фактически только электронный газ в металлах является вырожденным газом, но это — газ электронов, а не молекул, и то, что для электронного газа $\theta_0 \sim 10^5$ K связано, во-первых, с тем, что по сравнению с молекулами газа это достаточно легкие частицы, $m_e \sim 0{,}5 \cdot 10^{-3} m_p \sim 10^{-5} m_{\text{мол}}$, и, во-вторых, с тем, что его плотность $n = N/V$ по сравнению с плотностью газов достаточно высока, так как соответствует плотности кристаллической упаковки молекул). А это означает, что если не производить учета внутримолекулярных движений (мы это в какой-то мере научились в гл. 2, § 3 делать отдельно), то для расчета характерных особенностей таких систем можно использовать формализм статистической механики классических систем (см. гл. 1, § 6).

Интересуясь в основном идейными моментами теории неидеальных систем, мы, чтобы сделать изложение по возможности более простым и не загромождать его деталями второго плана, будем полагать, во-первых, что все частицы системы одинаковы (обобщение на случай частиц нескольких сортов несложно, и его можно провести, как только в этом появится необходимость); во-вторых, что внутренних степеней свободы у частиц нет (их учет можно произвести дополнительно); в-третьих, что внешних полей нет и система пространственно однородна (рецептура рассмотрения пространственно неоднородной равновесной системы на основе данных об ее характеристиках в пространственно однородном случае была нами определена в томе 1, § 6, п. б), этот расчет производится на термодинамическом уровне, т. е. на более низшем, чем уровень статистической механики), хотя не запрещено рассматривать сразу пространственно неоднородную систему; наконец, в-четвертых, что взаимодействие частиц является парным и центральным, т. е. потенциал взаимодействия двух частиц имеет вид

$$\Phi_{12} = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Тогда микроскопическое задание неидеальной системы осуществляется с помощью гамильтониана простейшего вида

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Как мы указывали уже в гл. 1, § 6, п. ж), основная задача статистической механики классических систем — это расчет статистического интеграла $Z = Z_0 Q$. Так как статистический интеграл идеального классического газа $Z_0$ был рассчитан нами точно, то основные проблемы теории связаны с рассмотрением конфигурационного интеграла

$$Q = \frac{1}{V^N} \int \exp\left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N.$$

Методика расчета величины $Q$, исходящая непосредственно из написанной выше ее интегральной формы, была разработана Дж. Майером (J. Mayer, 1941; не путать американского физика-теоретика Джозефа Майера с жившим на сто лет

ранее Робертом Юлиусом Майером, сформулировавшим I начало термодинамики; см. том 1, гл. 1, § 4), как регулярный метод в теории неидеальных классических систем. Им же была предложена первая в теоретической физике диаграммная интерпретация получаемых разложений и проведены частичные суммирования. Мы рассмотрим некоторые вопросы этого широко распространенного метода в дополнительном разделе к настоящей главе.

Здесь же мы остановимся на другом подходе к теории неидеальных статистических систем, развитом академиком Н. Н. Боголюбовым в 1946 г. Лежащая в его основе идея исследовать не интегральную величину $Q = Q(\theta, V, N)$, а корреляционные свойства частиц системы, выражающиеся через соответствующие корреляционные функции, не рассчитывать в лоб бесчисленномерный интеграл $Q$, а решать систему из нескольких интегродифференциальных уравнений для корреляционных функций, приобрела в статистической механике настолько общее значение, что охватила не только теорию неидеальных равновесных систем, но и проблемы их кинетики (см. том 3), причем не только классических систем, но квантовых тоже. Мы рассмотрим в этом параграфе тот несложный вариант этого общего в статистической механике подхода, который связан с рассмотрением классических неидеальных равновесных систем, характеризуемых выписанным нами выше гамильтонианом простейшего вида.

### а) Корреляционные функции

В равновесной теории исходным моментом для построения корреляционных функций является плотность вероятности распределения в $6N$-мерном фазовом пространстве импульсов частиц и их координат $(p, q) = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$, имеющая вид канонического распределения Гиббса

$$w(p, q) = \text{const} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} H(p, q)\right\}.$$

При заданной выше упрощенной структуре гамильтониана системы $H(p, q) = H_0(p) + H_1(q)$ распределение по импульсам $p = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ оказывается не только независимым от распределения по координатам $q = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$, но и распадающимся на произведение независимых друг от друга стандартных максвелловских распределений по импульсам каждой из частиц в отдельности (см. гл. 1, § 6, п. д)), так что корреляция импульсов частиц в такой системе полностью отсутствует, а средние по импульсам берутся с использованием стандартных приемов расчета интегралов, содержащих в подынтегральном выражении гауссово распределение. Считая эту часть распределения Гиббса $w(p, q)$ достаточно уже нами изученной, рассмотрим оставшуюся координатную часть — $N$-частичную плотность функции распределения $w_N(q)$ по координатам $N$ частиц.

Прежде всего величина

$$w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{Q} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} H(p, q)\right\} \frac{d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N}{V^N},$$

по исходному своему смыслу определяющая вероятность обнаружить такое состояние системы, когда ее частицы расположены в дифференциально малых объемах $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1), \ldots, (\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N) = (q, q + dq)$, в общем случае не распадается на сомножители, содержащие обозримое число аргументов, и поэтому функция $w_N(q)$ является скорее общим символом, чем удобным рабочим инструментом теории. Однако с ее помощью можно ввести функции распределения, зависящие от аргументов

только нескольких частиц: одночастичную функцию распределения

$$F_1(\mathbf{r}_1) = V \int\limits_{(V)} w_N(q)\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N,$$

такую, что величина $\frac{F_1(\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1}{V}$ определяет вероятность обнаружить частицу системы в объеме $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$ (так как все $N$ частиц системы одинаковы и функция $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ не изменяется при перестановке индексов частиц, то вместо $\mathbf{r}_1$ в написанных выше выражениях может стоять любое из $\mathbf{r}_j$, где $1 \leqslant j \leqslant N$); двухчастичную функцию распределения (называемую часто парной корреляционной функцией)

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 \int\limits_{(V)} w_N(q)\, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N,$$

такую, что величина $\frac{F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2}{V^2}$ определяет вероятность обнаружить одну частицу системы в объеме $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$, а другую — в объеме $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2)$; и вообще $s$-частичную ($s = 1, 2, 3, \ldots$) функцию распределения

$$F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) = V^s \int\limits_{(V)} w_N(q)\, d\mathbf{r}_{s+1} \ldots d\mathbf{r}_N$$

(целесообразность введения в определение $F_s$ фактора $V^s$ станет понятной несколько позже).

Отметим сразу несколько необходимых нам в дальнейшем общих свойств введенных нами функций.

**1. Нормировка.** Это чисто формальное свойство: из определений корреляционных функций и нормированности исходной функции $w_N(p, q)$ следует

$$\int\limits_{(V)} F_1(\mathbf{r}_1)\frac{d\mathbf{r}_1}{V} = 1, \quad \int\limits_{(V)} F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\frac{d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2}{V^2} = 1, \quad \ldots,$$

а также интегральные связи типа

$$F_1(\mathbf{r}_1) = \int\limits_{(V)} F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\frac{d\mathbf{r}_2}{V}, \quad \ldots.$$

**2. Условие ослабления корреляций.** Прежде чем сформулировать это уже физическое свойство корреляционных функций, установим уровень отсчета корреляции частиц так, чтобы по численной величине $F_s$ можно было бы судить о физическом качестве этих корреляций. Если бы наша система была идеальной, т. е. представляла бы собой совокупность $N$ не взаимодействующих друг с другом классических материальных точек (все $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$), то мы бы имели $Q = 1$ и $w_N = 1/V^N$, откуда следовало бы, что все корреляционные функции $F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) = 1$. Это значение $F_s$ соответствует случаю отсутствия каких-либо корреляций частиц друг с другом: ни одно из расположений частиц не является предпочтительнее какого-либо другого.

В неидеальной системе величина $F_s$ может принимать любые допустимые вероятностным смыслом этой величины значения, причем если расположение $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s$ таково, что $F_s > 1$, то мы можем говорить, что эта конфигурация частиц более предпочтительна, чем безразличное их расположение, когда $F_s = 1$, если $F_s < 1$ — то менее предпочтительное, а если $F_s = 0$, — то вообще не реализуемое расположение $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$.

В статистических системах величина корреляции существенно определяется двумя факторами: динамическим — видом взаимодействия частиц $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ и статистическим — функция $F_s$ через $w_N$ отражает структуру смешанного состояния термодинамически равновесной системы, поэтому через $w_N$ величина $F_s$ будет зависеть от температуры $\theta$, а после интегрирования по $\mathbf{r}_{s+1}, \ldots, \mathbf{r}_N$ и от других неаддитивных характеристик системы, таких, как плотность числа частиц $n = 1/v$, и т. д. Именно последнее обстоятельство, связанное с наличием теплового движения в равновесной статистической системе, как мы уже указывали ранее, объясняет тот факт, что после проведения статистической предельной процедуры $N \to \infty$, $V/N = \text{const}$, какие-либо конкретные сведения о границах системы или свойствах ее приграничного слоя полностью выпадают из рассмотрения. Конечно, корреляционная функция — это уже не макроскопическая величина, и принцип термодинамической аддитивности отражается на ней лишь косвенно, однако нельзя не заметить, что в величину $F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) = F_s(q_s)$ (мы обозначили группу из фиксированных $s$ координатных аргументов как $q_s$), определяемую заданным взаимным расположением группы координат $q_s$, при сворачивании функции $w_N$ по переменным $\mathbf{r}_{s+1}, \ldots, \mathbf{r}_N$ существенный вклад дадут только те их значения, которые при интегрировании попадут в область, непосредственно окружающую группу $q_s$ (этим и объясняется появление зависимости $F_s$ от плотности числа частиц), причем интервал, на который граница этой зоны отстоит от группы $q_s$ (рис. 131), называемый радиусом корреляции, не зависит от макроскопических размеров всей статистической системы, а определяется теми же неаддитивными термодинамическими параметрами, что и корреляционная функция $F_s$ (мы полагаем, естественно, что группа $q_s$ лежит внутри системы и не соприкасается с приграничным слоем). Если равновесную систему разделить на макроскопические части, например, разрезать ее по линии $AA'$ (см. рис. 131), так что вся группа $q_s$ целиком останется в одной из них и при этом не сомкнется с пограничным слоем перегородки, то величина $F_s$ этого совершенно не почувствует, так как подобная операция эквивалентна просто изменению формы сосуда (см. том 1, гл. 1, § 1), не являющейся термодинамическим параметром системы.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда группа $q_s = \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s$ разделена на две подгруппы $q_{s_1}$ и $q_{s_2}$ $(s_1 + s_2 = s)$, удаленные друг от друга на макроскопическое

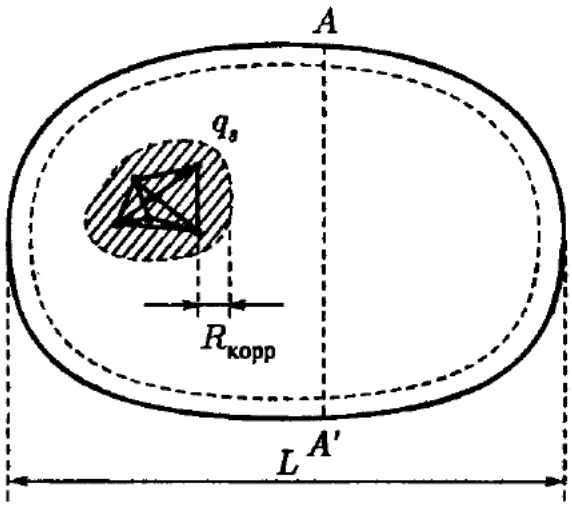



**Рис. 131.** Область координатного пространства, находясь в которой частицы статистической системы оказывают влияние на величину корреляции группы частиц, занимающих положение $q_s = \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s$

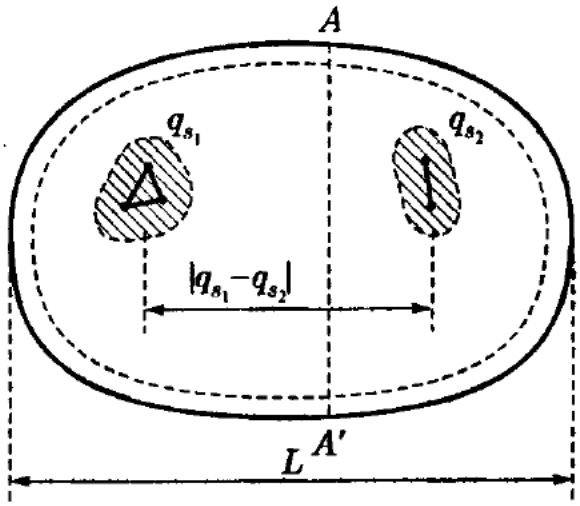



**Рис. 132.** Разведение двух групп частиц из совокупности $q_s = \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s$ на расстояние, значительно превышающее радиус корреляции, после которого они становятся статистически независимыми

расстояние, т. е. расстояние $|q_{s_1} - q_{s_2}|$, значительно превышающее радиус корреляции (рис. 132) и соизмеримое уже с размером всей системы $L \sim \sqrt[3]{V}$. Эти группы частиц статистически независимы (при делении системы на части они даже могут попасть в разные подсистемы, каждая из которых представляет совершенно не зависимую от другой макроскопическую систему), а это значит, что в соответствии с исходным вероятностным смыслом величины $\frac{F_s\, dq_s}{V^s}$ она в данной ситуации распадается на произведение вероятностей

$$F_{s_1+s_2}\frac{dq_{s_1}\, dq_{s_2}}{V^{s_1+s_2}} = F_{s_1}\frac{dq_{s_1}}{V^{s_1}}\, F_{s_2}\frac{dq_{s_2}}{V^{s_2}},$$

где

$$dq_{s_1} = d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_{s_1}, \quad dq_{s_2} = d\mathbf{r}_{s_1+1} \ldots d\mathbf{r}_s.$$

Таким образом, мы приходим к формулировке статистического *принципа ослабления корреляций*: при раздвижении групп аргументов $s$-частичной функции распределения по координатам частиц $F_s$ на расстояние, значительно превышающее радиус корреляции, она распадается на произведение корреляционных функций меньшей частичности $F_{s_1}$ и $F_{s_2}$ $(s_1 + s_2 = s)$:

$$F_{s_1+s_2}(q_{s_1}, q_{s_2})\big|_{|q_{s_1}-q_{s_2}|\to\infty} \to F_{s_1}(q_{s_1})F_{s_2}(q_{s_2}).$$

В простейшем случае двухчастичной функции $(s = 2)$ имеем

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\big|_{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|\to\infty} \to F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2).$$

С формальной математической точки зрения такое подчинение корреляционных функций их асимптотическому поведению эквивалентно введению для них граничных условий.

**3. Свойства, связанные с учетом пространственной однородности.** В пространственно однородном случае функция $F_s(q_s)$ зависит только от взаимного расположения ее аргументов $q_s = \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s$, общий их сдвиг на некоторую произвольную величину $\mathbf{r}_0$ не изменяет величины этой функции:

$$F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) = F_s(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, \ldots, \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_0).$$

Если в рассматриваемой системе нет выделенного направления (при сделанном нами выше выборе гамильтониана оно именно так и есть), то аналогичное утверждение имеет место и по отношению к поворотам всей группы аргументов $q_s$.

Из этого общего требования имеем, в частности полагая $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_1$, что

$$F_1(\mathbf{r}_1) = F_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1) = F_1(0) = \text{const} = 1,$$

т. е. одночастичная функция в случае пространственно однородной системы типа газа или жидкости не несет информации о системе, что

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(0, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

т. е. парная корреляционная функция $F_2$ зависит не от шести аргументов, а только от одного — расстояния между частицами $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, и т. д. Условие ослабления корреляций для парной корреляционной функции в случае пространственно однородной системы будет иметь вид граничного условия

$$F_2(R)\big|_{R\to\infty} \to 1.$$

### б) Связь корреляционных функций с характеристиками системы

В рассматриваемом нами варианте равновесной статистической теории характеристики системы — это средние величины, рассчитанные с помощью распределения Гиббса. Прежде чем останавливаться на конкретных примерах, рассмотрим несколько общих соотношений для средних значений от величин различной динамической конструкции. Если динамическая величина имеет вид суммы, перебирающей все частицы системы по одной,

$$\mathfrak{A}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} A(\mathbf{r}_i),$$

то мы будем называть ее динамической величиной аддитивного типа (примером такой величины в пространственно неоднородном случае может служить потенциальная энергия взаимодействия частиц с внешним полем $U = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} U(\mathbf{r}_i)$), если частицы перебираются парами, т. е.

$$\mathfrak{B}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j),$$

то динамической величиной бинарного (или двухчастичного) типа (такой величиной является энергия взаимодействия частиц друг с другом $H_1$), и т. д.

Выразим средние значения от этих величин, используя корреляционные функции $F_s$. Имеем

$$\overline{\mathfrak{A}} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \int A(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i \int w_N\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_{i-1}\, d\mathbf{r}_{i+1} \ldots d\mathbf{r}_N.$$

Так как функция $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ симметрична по отношению к перестановкам индексов частиц, то все $N$ слагаемых написанной выше суммы одинаковы, и мы получаем, используя определение одночастичной функции $F_1$,

$$\overline{\mathfrak{A}} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \int A(\mathbf{r}_i) \frac{1}{V} F_1(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i = \frac{N}{V} \int A(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r},$$

или окончательно

$$\overline{\mathfrak{A}} = \frac{1}{v} \int\limits_{(V)} A(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}.$$

Аналогично для средних от динамических величин типа $\mathfrak{B}$ имеем

$$\overline{\mathfrak{B}} = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \int B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\, d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}_j \int w_N\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \ldots d\mathbf{r}_{j-1} d\mathbf{r}_{j+1} \ldots d\mathbf{r}_N.$$

Учитывая, что число слагаемых в этой сумме равно $N(N-1)/2$ и все они отличаются друг от друга только обозначениями переменных интегрирования, получим, учитывая определение парной корреляционной функции $F_2$,

$$\overline{\mathfrak{B}} = \frac{N(N-1)}{2V^2} \iint\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

или окончательно, переходя к пределу $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$,

$$\overline{\mathfrak{B}} = \frac{1}{2v^2} \iint\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Совершенно ясно, что процедуру построения средних от величин все увеличивающейся частичности можно продолжить и далее, но для наших целей будет достаточно написанных выше двух случаев $\mathfrak{A}$ и $\mathfrak{B}$.

Перейдем теперь к рассмотрению конкретных примеров.

**1. Внутренняя энергия.** Используя уже известный нам результат для внутренней энергии идеального классического газа, имеем

$$\mathscr{E} = \overline{H_0(p)} + \overline{H_1(q)} = N \cdot \frac{3}{2}\theta + \overline{\sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} =$$

$$= N \left\{ \frac{3}{2}\theta + \frac{N-1}{2V^2} \iint d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \right\}.$$

Переходя от интегрирования по $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ к интегралам по переменным $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}_2$ (якобиан такого преобразования равен единице) и учитывая, что интегрирование по переменной $\mathbf{r}_2$, ограниченное областью $V$, дает величину объема $V$ (так как подынтегральное выражение зависит только от $R$), получаем для удельной внутренней энергии в предельном статистическом случае $N \to \infty$, $v = \text{const}$

$$\varepsilon = \frac{1}{N}\mathscr{E} = \frac{3}{2}\theta + \frac{1}{2v} \int \Phi(R) F_2(R)\, d\mathbf{R},$$

или, переходя в оставшемся интеграле к сферическим координатам и интегрируя по углам,

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\theta + \frac{1}{2v} \int\limits_0^\infty \Phi(R) F_2(R) 4\pi R^2\, dR.$$

Последняя запись удобна для исследования условий сходимости интеграла по $R$ (величина $\varepsilon(\theta, v)$ по своему термодинамическому смыслу является величиной конечной). На малых расстояниях, при которых вследствие отталкивания молекул друг от друга $\Phi(R) \to \infty$, эта сходимость должна обеспечиваться достаточно быстрым стремлением к нулю функции $F_2(R) \to 0$; на больших расстояниях, когда $F_2(R) \to 1$, эта сходимость должна обеспечиваться за счет достаточно быстрого убывания потенциала взаимодействия, именно для этого необходимо, чтобы при $R \to \infty$ потенциал $\Phi(R) \sim R^{-(3+\delta)}$, где $\delta > 0$. Реальное взаимодействие нейтральных молекул на больших расстояниях имеет характер вандерваальсовских сил притяжения, для которых $\Phi(R) \sim R^{-6}$. Кулоновское взаимодействие $\Phi(R) \sim R^{-1}$ приведенному критерию не удовлетворяет, но система заряженных частиц, чтобы быть в среднем электрически нейтральной, должна состоять из частиц (ионов) по крайней мере двух сортов с противоположными электрическими зарядами. Соответствующее этому случаю выражение для внутренней энергии получено в задаче 1.

**2. Свободная энергия.** Для получения удобной формулы для этой величины, играющей фундаментальную роль в статистической термодинамике, воспользуемся приемом, связанным с введением параметра $g$, характеризующего долю включения взаимодействия частиц друг с другом. Иными словами, вместо исходной системы $H = H_0 + H_1$ мы будем рассматривать фиктивную систему с гамильтонианом $H_g = H_0 + gH_1$, где параметр включения $g$ меняется непрерывно в интервале

значений $0 \leqslant g \leqslant 1$. В случае $g = 0$ (т. е. $H_g = H_0$) мы имеем дело с идеальным газом, характеристики которого нам полностью известны, и их можно использовать в качестве «начальных» значений; в случае $g = 1$ (т. е. $H_g = H$) мы имеем дело с той системой, которая нас собственно и интересует. Эта откровенно формальная процедура (в природе нет систем с произвольно недовключенным взаимодействием, так как не существует «реостатов», плавно изменяющих, например, заряд электрона от нуля до его реальной величины $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE) стала широко использоваться в квантовой электродинамике и теории поля в эпоху после открытия лэмбовского сдвига в 1947 г. в связи с последующим бурным развитием новых методов теории, в частности теории матрицы рассеяния. Идея такого приема приписывается Паули, однако в статистической механике эта же идея была с успехом использована еще Кирквудом (I. Kirkwood, 1942) (справедливости ради надо отметить, что Кирквуд недовключал не $H_1$, а взаимодействие только одной частицы системы со всеми остальными, см. задачу 2).

Рассмотрим свободную энергию системы, характеризуемой гамильтонианом $H_g = H_0 + gH_1$:

$$\mathscr{F}_g = -\theta \ln Z_g = -\theta \ln \int \frac{d\Gamma}{N!} \exp\left\{-\frac{H_0 + gH_1}{\theta}\right\}.$$

Возьмем производную по $g$ от этой величины

$$\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial g} = -\theta \frac{1}{Z_g} \int \frac{d\Gamma}{N!} e^{-H_g/\theta} \left(-\frac{H_1}{\theta}\right) = \overline{H}_1^{(g)},$$

где индекс $(g)$ около верхней черты означает, что среднее взято по каноническому распределению Гиббса, в котором стоит гамильтониан $H_g$. Добавив к этому дифференциальному по $g$ уравнению начальное условие $\mathscr{F}\big|_{g=0} = \mathscr{F}_0$, где $\mathscr{F}_0$ — свободная энергия идеального классического газа (см. гл. 1, § 6, п. ж)), и интегрируя по $g$ от нуля до единицы, получаем, что свободная энергия рассматриваемой системы отличается от свободной энергии идеального газа (той же плотности и при той же температуре, что и наша система) $\mathscr{F}(\theta, V, N) - \mathscr{F}_0(\theta, V, N) \equiv \Delta\mathscr{F}(\theta, V, N)$ на величину

$$\Delta\mathscr{F}(\theta, V, N) = \int_0^1 dg\, \overline{H}_1^{(g)} = N \frac{1}{2v} \int d\mathbf{R}\, \Phi(R) \int_0^1 dg\, F_2^{(g)}(R),$$

где $F_2^{(g)}(R)$ — парная корреляционная функция системы, характеризуемой гамильтонианом $H_g = H_0 + gH_1$. Таким образом, если мы в результате какой-либо аппроксимации (или точно) нашли выражение для $\overline{H}_1 = \mathscr{E} - \mathscr{E}_0$, то, сделав в нем замену $\Phi(R) \to g\Phi(R)$, мы получим выражение для $\overline{(gH_1)}^{(g)}$, с помощью которого в том же приближении получим для свободной энергии

$$\mathscr{F}(\theta, V, N) = \mathscr{F}_0(\theta, V, N) + \int_0^1 \frac{1}{g}\, dg\, \overline{(gH_1)}^{(g)}.$$

Итак, в пп. 1 и 2 мы показали, что все термодинамические характеристики (включая, конечно, макроскопические уравнения состояния $c_{VN} = \partial\varepsilon(\theta, v)/\partial\theta$; $p(\theta, v) = -\partial f(\theta, v)/\partial v$), для систем с парным взаимодействием частиц выражаются

через парную же корреляционную функцию $F_2(R)$ (причем, используя термодинамические связи $\varepsilon$ и $f$, можно получать для них разные варианты формул). В частности, для химического потенциала отсюда следует результат типа формулы Кирквуда (см. задачу 2; заметим сразу, что фигурирующая в этой задаче функция $F_2^{(g)}$ имеет несколько иной смысл, чем используемая здесь двухчастичная функция: параметр $g$ «включает» в задаче 2 не целиком $H_1$, а только взаимодействие одной частицы со всеми остальными),

$$\mu(\theta, v) = \frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial N} =$$

$$= \mu_0(\theta, v) + \frac{1}{v}\int_0^1 dg \int d\mathbf{R}\, \Phi(R)\left(F_2^{(g)}(\theta, v; R) - \frac{v}{2}\frac{\partial F_2^{(g)}(\theta, v; R)}{\partial v}\right).$$

Сделаем одно общее замечание по поводу использованной выше процедуры: при включении параметра $g$ от $g = 0$ (идеальный пространственно однородный газ) до $g = 1$ мы неявно предполагаем, что система во всем диапазоне $0 \leqslant g \leqslant 1$ все время остается пространственно однородной, что она не расслаивается на фазы, не выпадает в осадок и т. д. Поясним сказанное с помощью достаточно простого примера. Пусть при $g = 1$ система представляла собой твердое тело. По мере выключения $g$ кристалл, начиная с некоторого значения $g_0$, рассыпается в газ. Если в такой системе мы начнем «адиабатически» включать параметр $g$ от нуля, то нет никаких оснований ожидать, что мы получим при $g = 1$ снова твердое тело, скорее всего это будет переохлажденная жидкость при заданной плотности и заданной постоянной температуре. Несколько позже мы еще вернемся к обсуждению структуры корреляционных функций в упорядоченных системах и проблемы снятия вырождения исходного гамильтониана $H(p, q)$ (а следовательно, и всех термодинамических характеристик равновесной системы) по отношению к пространственным смещениям системы как целого.

**3. Уравнение состояния.** Приведем в дополнение к предыдущему еще специальную формулу для давления в неидеальной системе. В части, включающей дополнительные вопросы к гл. 1 (см. § 9, задачу 47), мы как следствие теоремы о вириале получили

$$pV = N\theta - \frac{1}{3}\overline{\sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|)}}.$$

Выражая это среднее от величины типа $\mathfrak{B}$ через парную корреляционную функцию и переходя от переменных $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ к $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}_2$ и (см. п. 1), получаем после интегрирования по углам

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{2\pi}{3\theta v}\int_0^\infty F_2(R)\Phi'(R)R^3\, dR.$$

Эту формулу можно получить и самостоятельно (см. задачу 3). В дополнительном разделе к настоящей главе (см. § 1) получен еще целый ряд характеристик системы, выражающихся через парную корреляционную функцию $F_2(R)$, а также указана возможность ее непосредственного экспериментального измерения.

### в) Цепочка уравнений Боголюбова для равновесных корреляционных функций

В предыдущем пункте, а также в § 1 дополнительных вопросов к данной главе мы показали, что, располагая парной корреляционной функцией $F_2(R)$, мы можем считать решенными все основные проблемы равновесной статистической теории. Поэтому естественно возникает проблема ее отыскания. Прямой путь расчета на основе многократного интегрирования $N$-частичной функции распределения $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \exp\{-H_1/\theta\}/(QV^N)$, конечно, не исключается, но по своей технике и общей идее он качественно не отличается от расчета самого конфигурационного интеграла $Q$, выполнение которого решило бы те же задачи равновесной теории без всякого использования корреляционных функций. Относя такой подход ко второму разделу данной главы (см. дополнительные вопросы, § 3), рассмотрим здесь другой путь исследования, основанный на составлении непосредственно для корреляционных функций $F_s$ системы интегродифференциальных уравнений, которые служили бы исходным моментом для последующего их решения с помощью той или иной аппроксимационной процедуры, соответствующей конкретным рассматриваемым физическим условиям и особенностям системы.

Исходным моментом для построения системы уравнений для функций $F_s$ является дифференциальное уравнение для $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. Так как все частицы в рассматриваемом нами случае одинаковы, то, дифференцируя экспоненциальную функцию, например, по $r_1^\alpha$ $(\alpha = x, y, z)$, получим

$$\frac{\partial w_N}{\partial r_1^\alpha} = \frac{1}{QV^N} e^{-H_1/\theta}\left(-\frac{1}{\theta}\frac{\partial H}{\partial r_1^\alpha}\right) = -\frac{1}{\theta} w_N \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

или

$$\frac{\partial w_N}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} w_N \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \sum_{2 \leqslant j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|) = 0.$$

В пространственно однородном случае одночастичная функция $F_1$ нам уже известна, $F_1(\mathbf{r}) = 1$, поэтому начнем с вывода уравнения для $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Умножая уравнение для $w_N$ почленно на $V^2$ и интегрируя по переменным $\mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N$, получим

$$\frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} V^2 \int w_N \, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} V^2 \int w_N \, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N + \\ + \frac{1}{\theta} V^2 \int \sum_{3 \leqslant j \leqslant N} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial r_1^\alpha} w_N \, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N = 0.$$

Интегралы в первых двух слагаемых сворачиваются в функции $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, а третье, учитывая, что в силу симметрии функции $w_N$ по отношению к перестановкам ее аргументов в нем $(N-2)$ одинаковых слагаемых, отличающихся лишь обозначениями переменных интегрирования, можно записать в виде

$$\frac{1}{\theta}\frac{1}{V} \sum_{3 \leqslant j \leqslant N} \int d\mathbf{r}_j \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial r_1^\alpha} V^3 \int w_N \, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_{j-1} \, d\mathbf{r}_{j+1} \ldots d\mathbf{r}_N = \\ = \frac{1}{\theta} \frac{N-2}{V} \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha} F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3).$$

Переходя к пределу $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$, получим уравнение для $F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$:

$$\frac{\partial F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \frac{1}{\theta}\frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha} F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = 0,$$

в интегральный член которого входят трехчастичная корреляционная функция $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. Желая получить уравнение для $F_3$, мы должны умножить исходное уравнение для $w_N$ на $V^3$ и проинтегрировать по переменным $\mathbf{r}_4, \ldots, \mathbf{r}_N$. Тогда, производя аналогичные предыдущему действия и учитывая, что по переменным $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$ интегрирования не производится, получим, полагая $i = (1, 2, 3)$ и $\alpha = (x, y, z)$,

$$\frac{\partial F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\partial r_i^\alpha} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial}{\partial r_i^\alpha}\big(\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)\big)F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \\ + \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_4 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_4|)}{\partial r_i^\alpha} F_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = 0.$$

Не продолжая процедуры построения следующих уравнений, мы на примере полученных выше двух обнаруживаем чрезвычайно характерную для всей статистической механики неидеальных систем ситуацию: уравнения для корреляционных функций (или их модификаций, а в квантовой статистике для корреляционных статистических операторов) образуют цепочку. Эти уравнения не замкнуты: каждое уравнение для $F_s$ содержит в интегральном члене функцию $F_{s+1}$, так что решению этих уравнений должна предшествовать процедура расцепления цепочки, так чтобы оставшаяся группа уравнений оказалась бы замкнутой. Универсального рецепта проведения такой операции нет, она производится по-разному в зависимости от типа рассматриваемой системы и физических условий, в которых она находится. В следующих разделах данного параграфа мы рассмотрим два характерных примера такого исследования (см. также § 2 в разделе дополнительных вопросов).

### г) Классические системы с короткодействием

Рассмотрим систему, в которой среднее расстояние между частицами $a = \sqrt[3]{V/N}$ значительно превышает радиус взаимодействия $R_0$. Подобная ситуация не является исключительной, она физически оправдывается для не очень плотных систем типа газа (напомним, что среднее расстояние между частицами газа при нормальных условиях $\sqrt[3]{V_0/N_0} \simeq 33{,}4$ Å, в то время как радиус взаимодействия нейтральных молекул составляет всего несколько ангстрем). Обратим внимание, что область интегрирования по переменной $\mathbf{r}_3$ в интегральном члене уравнения для $F_2$ ввиду наличия под знаком интеграла функции $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)$ имеет размер порядка $R_0^3$ и поэтому

$$\frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha} F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \sim \frac{R_0^3}{v}.$$

Используя отношение $R_0^3/v \ll 1$ в качестве малого параметра разложения (ввиду сложившейся традиции будем писать его без $R_0^3$ как плотность $1/v = n$), мы можем построить регулярный метод решения уравнений, полагая

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2^{(0)} + \frac{1}{v}F_2^{(1)} + \ldots, \quad F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = F_3^{(0)} + \ldots.$$

С точки зрения уравнений Боголюбова процедура построения решений в виде разложений по степеням плотности $1/v$, традиционно называемых вириальными, в силу их конструкции представляет собой метод последовательных приближений. Покажем, как он работает, если ограничиться только 1-й вириальной поправкой к парной корреляционной функции $F_2(R)$. В этом случае система уравнений для $F_2^{(0)}$, $F_2^{(1)}$ и $F_3^{(0)}$ оказывается замкнутой: мы получаем, подставляя написанные

выше разложения для $F_2$ и $F_3$ в уравнения цепочки Боголюбова, два однородных уравнения для определения этих функций в нулевом приближении:

$$\frac{\partial F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha}+\frac{1}{\theta}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha}F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)=0,$$

$$\frac{\partial F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)}{\partial r_i^\alpha}+\frac{1}{\theta}\frac{\partial\big(\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)+\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)+\Phi(|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3|)\big)}{\partial r_i^\alpha}F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)=0$$

и одно неоднородное линейное дифференциальное уравнение для $F_2^{(1)}$:

$$\frac{\partial F_2^{(1)}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha}+\frac{1}{\theta}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha}F_2^{(1)}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)+\frac{1}{\theta}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha}F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)\,d\mathbf{r}_3=0,$$

к которым надо добавить граничные условия в виде условий ослабления корреляций

$$F_2(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)\big|_{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|\to\infty}\to 1,\quad F_3(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)\big|_{\substack{|\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_1|\to\infty\\|\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2|\to\infty}}\to F_2(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|).$$

Уравнения нулевого приближения, будучи простейшими дифференциальными уравнениями, решаются сразу. В соответствии с написанными выше граничными условиями константа интегрирования $C$, которая после потенцирования превращается в предэкспоненциальный множитель, должна равняться единице, и мы получаем

$$F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)=C\exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\theta}\right\}=$$

$$=\exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\theta}\right\},$$

$$F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)=\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\big(\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)+\right.$$

$$\left.+\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)+\Phi(|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3|)\big)\right\}.$$

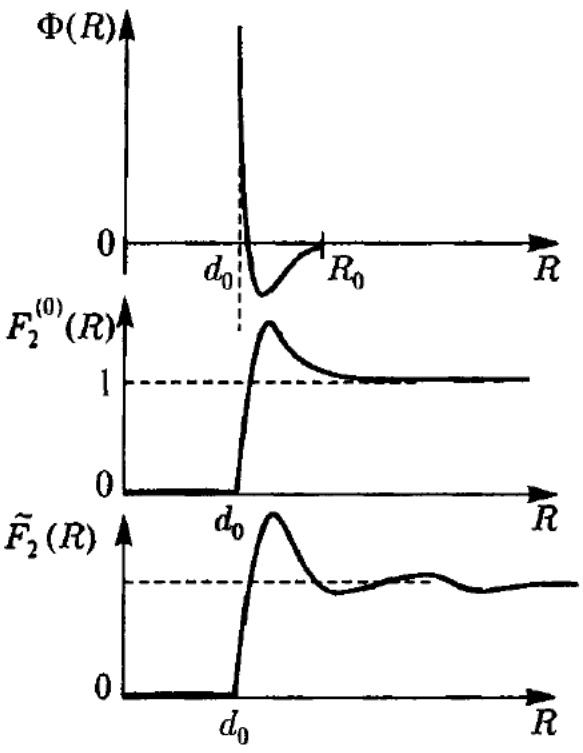



**Рис. 133.** Графики потенциала взаимодействия частиц друг с другом $\Phi(R)$ и парной корреляционной функции в нулевом $F_2^{(0)}(R)$ и первом $\widetilde{F}_2(R)=F_2^{(0)}(R)+nF_2^{(1)}(R)$ приближениях по плотности $n=1/v$

Прежде чем заниматься дальнейшими приближениями, обсудим уже достигнутый результат. Во-первых, сразу обращает на себя внимание полученная нами больцмановская конструкция для вероятности обнаружить одну частицу в поле $\Phi(R)$, создаваемом другой частицей, на расстоянии $R=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ от нее, $F_2^{(0)}(R)=\exp\{-\Phi(R)/\theta\}$ (рис. 133), т. е. в этом приближении каждая пара частиц системы коррелирует друг с другом так, как будто других частиц в системе нет; полученное приближение, соответствующее пределу низкой плотности, не учитывает индуцированного другими частицами вклада в корреляцию рассматриваемой пары частиц. С точки зрения этой независимости корреляций пар частиц понятна и полученная конструкция для $F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)$,

представляющая собой произведение независимых вероятностей для расположений каждой из составляющих тройку $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ пар частиц:

$$F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|).$$

Заметим, что эта оправданная в пределе низкой плотности и физически понятная конструкция, называемая часто тернарной, перенесенная на полные функции $F_3$ и $F_2$, служит основой для построения так называемого суперпозиционного приближения в теории неидеальных систем (см. задачу 12).

Во-вторых, нулевой порядок для корреляционной функции $F_2^{(0)}(R)$ отличается от тривиального результата для идеального газа $F_2^{\text{ид}}(R) = 1$ и поэтому содержит физическую информацию о неидеальной системе, определяя первые вириальные поправки для ее термодинамических характеристик. Имеем сразу в соответствии с формулами п. б)

$$\varepsilon(\theta, v) = \frac{3}{2}\theta + \frac{1}{2v}\int_0^\infty \Phi(R)e^{-\Phi(R)/\theta}4\pi R^2\,dR + \frac{1}{v^2}\ \ldots,$$

$$c_V(\theta, v) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2v\theta^2}\int_0^\infty \Phi^2(R)e^{-\Phi(R)/\theta}4\pi R^2\,dR + \frac{1}{v^2}\ \ldots\ .$$

Для расчета величины $\Delta f(\theta, v) = f(\theta, v) - f_0(\theta, v)$ необходимо произвести дополнительное несложное интегрирование по параметру включения взаимодействия $g$:

$$\Delta f = \frac{1}{2v}\int_0^\infty \Phi(R)\int_0^1 dg\ \exp\left\{-g\frac{\Phi(R)}{\theta}\right\}4\pi R^2\,dR + \frac{1}{v^2}\ \ldots =$$

$$= -\frac{\theta}{2v}\int_0^\infty f(R)4\pi R^2\,dR + \frac{1}{v^2}\ \ldots,$$

где мы ввели общепринятое обозначение для так называемой *функции Майера* (более подробно см. § 3 раздела задач)

$$f(R) = e^{-\Phi(R)/\theta} - 1.$$

В соответствии с результатом для $\Delta f$ имеем для уравнения состояния газа

$$\frac{pv}{\theta} = -\frac{v}{\theta}\frac{\partial}{\partial v}(f_0(\theta, v) + \Delta f(\theta, v)) = 1 - \frac{1}{2v}\int_0^\infty f(R)4\pi R^2\,dR + \ldots = 1 - \frac{1}{2v}\beta_1 + \ldots,$$

где величину

$$\beta_1(\theta|\Phi) = \int_0^\infty f(R)4\pi R^2\,dR,$$

определяющую первую вириальную поправку к уравнению состояния газа, называют *первым неприводимым интегралом Майера.*

Рассмотрим полученный для уравнения состояния результат для упрощенной модели потенциала, когда $\Phi(R) = +\infty$ при $0 < R < d_0$ и $-\Phi(R) = U(R) > 0$ для

$d_0 < R < \infty$ (притяжение частиц). Тогда, разделяя интеграл по $R$ на две части, получим

$$\frac{pv}{\theta} = 1 + \frac{1}{v}\frac{2\pi d_0^3}{3} - \frac{1}{v}\cdot 2\pi \int_{d_0}^{\infty} \left(e^{U(R)/\theta} - 1\right) R^2\, dR + \frac{1}{v^2} \ldots .$$

Сопоставим этот результат с феноменологическим уравнением Ван дер Ваальса, записав его для этого тоже в виде вириального разложения с той же точностью до членов порядка $1/v^2$:

$$\left(\frac{pv}{\theta}\right)_{\text{ВдВ}} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{\theta v} = 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{\theta v} + \frac{1}{v^2} \ldots .$$

Получаем сразу, что константа $b$ действительно представляет поправку на собственный объем молекул:

$$b = \frac{2\pi d_0^3}{3},$$

а конструкция третьего слагаемого получается из уравнения с $\beta_1$ только в том случае, когда $U_0/\theta \ll 1$, где $U_0$ — глубина потенциальной ямы $U(R)$. Тогда $\exp\{U(R)/\theta\} - 1 \cong U(R)/\theta$, и мы получаем

$$a = 2\pi \int_{d_0}^{\infty} U(R) R^2\, dR.$$

Чтобы закончить этот сюжет, определим в масштабе макроскопических переменных область микроскопической обоснованности уравнения Ван дер Ваальса. В качестве таких масштабных величин используем критические значения объема и температуры для уравнения Ван дер Ваальса $v_{\text{кр}} = 3b$, $\theta_{\text{кр}} = 8a/(27b)$. Так как в соответствии с полученными нами результатами $b \sim d_0^3$, $a \sim U_0 d_0^3$, то $\theta_{\text{кр}} \sim U_0$. Поэтому если микроскопически обоснованная область применимости уравнения с $\beta_1$ в масштабе критических параметров — это $v \gg v_{\text{кр}}$, $\theta$ — любое (рис. 134), то микроскопическое обоснование уравнения Ван дер Ваальса мы получили лишь в области $v \gg v_{\text{кр}}$, $\theta \gg \theta_{\text{кр}}$.

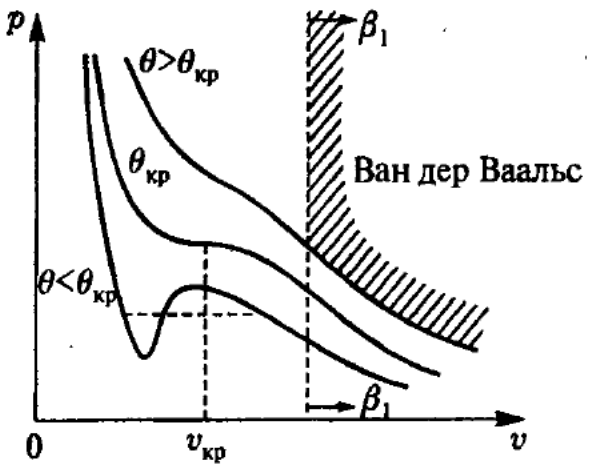



**Рис. 134.** Схематическое изображение на $p$—$v$-диаграмме состояний неидеального газа, описываемых микроскопически обоснованным уравнением состояния с первой вириальной поправкой (справа от вертикали $\beta_1$—$\beta_1$) и Ван дер Ваальса (заштрихованная область)

Перейдем теперь к решению уравнения для поправки 1-го порядка по $1/v$ к функции $F_2^{(0)}(R)$. Линейное неоднородное дифференциальное уравнение для $F_2^{(1)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ решается методом вариации постоянной в решении, полученном для соответствующего однородного уравнения (в нашем случае оно совпадает с только что решенным уравнением для $F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Итак, положим

$$F_2^{(1)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\theta}\right\},$$

где $C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ теперь является неизвестной функцией. В соответствии с граничным условием для всей функции $F_2(R)$:

$$F_2(R) = e^{-\Phi(R)/\theta}\left(1 + \frac{1}{v}C(R) + \ldots\right) \to 1 \quad \text{при} \quad R \to \infty$$

имеем граничное условие для функции $C(R)$:

$$C(R)|_{R\to\infty} \to 0.$$

Подставляя искомую форму для $F_2^{(1)}$ в уравнение для этой функции, получаем, сократив на $\exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\theta}\right\}$ и вынося операцию $\partial/\partial r_1^\alpha$ за знак интеграла по переменной $\mathbf{r}_3$, дифференциальное уравнение для $C(R)$:

$$\frac{\partial C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} = \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha}\int \exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\theta}\right\}\exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)}{\theta}\right\} d\mathbf{r}_3 \equiv \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} I.$$

Полагая под интегралом $\exp\{-\Phi/\theta\} = 1 + f$, запишем интеграл $I$ в терминах функции Майера:

$$I = \int \big(1 + f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)\big)\big(1 + f(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)\big)\, d\mathbf{r}_3 =$$

$$= \int d\mathbf{r}_3 + \int d\mathbf{r}_3\, f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \int d\mathbf{r}_3\, f(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) + \int f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) f(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)\, d\mathbf{r}_3.$$

Так как первые три интеграла не зависят ни от $\mathbf{r}_1$, ни от $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, то, объединяя их с константой интегрирования и делая замену переменной интегрирования в оставшемся интеграле $\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}$, получаем

$$C(R) = C_0 + \int f(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) f(r)\, d\mathbf{r}.$$

Если учесть, что функция Майера $f(r)$ существенно отлична от нуля только в области $r < R_0$, где $\Phi(R) \neq 0$, то область интегрирования в последнем интеграле — это общая область пересекающихся сфер радиуса $R_0$, центры которых раздвинуты на расстояние $R$ друг от друга. Таким образом, при $R \gg R_0$ (формально при $R \to \infty$) интегральный член в $C(R)$ обращается в нуль, и мы получаем согласованное с граничным условием решение для функции $C(R)$:

$$C(R) = \int f(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) f(r)\, d\mathbf{r}$$

и корреляционную функцию $F_2(R)$ с учетом первой вириальной поправки (рис. 133):

$$F_2(R) = e^{-\Phi(R)/\theta}\left(1 + \frac{1}{v}\int f(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) f(|\mathbf{r}|)\, d\mathbf{r} + \frac{1}{v^2}\ \ldots\right),$$

определяющую уже вторые вириальные поправки во всех термодинамических характеристиках системы.

Определим теперь вторую вириальную поправку к удельной свободной энергии системы

$$f^{(2)}(\theta, v) = \frac{1}{2v}\int d\mathbf{R}\, \Phi(R) \int_0^1 dg\ \frac{1}{v}\big(F_2^{(1)}(R)\big)^{(g)}.$$

Обозначая $f_g(r) = \exp\left\{-\frac{g\Phi(r)}{\theta}\right\} - 1$ и учитывая, что

$$-\frac{\Phi(R)}{\theta}\exp\left\{-g\frac{\Phi(R)}{\theta}\right\} = \frac{\partial}{\partial g}\left(\exp\left\{-g\frac{\Phi(R)}{\theta}\right\} - 1\right) = \frac{\partial}{\partial g} f_g(R),$$

получаем, что поправка к удельной свободной энергии записывается в форме

$$f^{(2)}(\theta, v) = -\frac{\theta}{2v^2}\iint d\mathbf{R}\, d\mathbf{r} \int_0^1 dg\, \frac{\partial f_g(R)}{\partial g} f_g(r) f_g(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|),$$

позволяющей взять интеграл по $g$, не производя интегрирования. Действительно, так как

$$\int_0^1 \frac{\partial f_g(R)}{\partial g} f_g(r) f_g(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)\, dg + \int_0^1 f_g(R)\frac{\partial f_g(r)}{\partial g} f_g(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)\, dg +$$

$$+\int_0^1 f_g(R) f_g(r)\frac{\partial f_g(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)}{\partial g}\, dg = \int_0^1 \frac{\partial}{\partial g}\left(f_g(R) f_g(r) f_g(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)\right) dg = f(R) f(r) f(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)$$

(мы учли, что функции $f_g(r)$ при $g = 0$ равны нулю), а после интегрирования по переменным $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ все три написанных выше интеграла, содержащие производную $\partial f_g/\partial g$, просто равны друг другу, имеем сразу

$$f^{(2)}(\theta, v) = -\frac{\theta}{6v^2}\iint d\mathbf{r}\, d\mathbf{R}\, f(r) f(R) f(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|) = -\frac{\theta}{3v^2}\beta_2(\theta),$$

где

$$\beta_2(\theta) = \frac{1}{2}\iint d\mathbf{r}\, d\mathbf{R} f(r) f(R) f(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|) =$$

$$= \frac{1}{2V}\iiint d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_3 f(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|) f(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|) f(|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3|)$$

— так называемый *второй неприводимый групповой интеграл Майера*, определяющий вторую вириальную поправку к уравнению состояния газа

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{1}{2v}\beta_1(\theta) - \frac{2}{3v^2}\beta_2(\theta) + \dots .$$

Для определения следующей вириальной поправки необходимо располагать уже вторым приближением для парной корреляционной функции, расчету которого посвящена задача 10.

### д) Системы частиц с кулоновским взаимодействием

Рассмотрим теперь другой крайний случай — систему с дальнодействием, когда $R_0^3/v \gg 1$. В отличие от рассмотренных в предыдущем пункте систем с короткодействием ($R_0^3/v \ll 1$), тепловое движение в которых с середины XIX века традиционно ассоциируется с кратковременными парными (реже тройными и т. д.) столкновениями частиц друг с другом с последующими свободными их пролетами ($\tau_{\text{св. пр}}/\tau_{\text{ст}} \sim 10^2$, см. гл. 1, задача 37), в рассматриваемой теперь системе каждая частица взаимодействует не поочередно с одной, другой и т. д., а сразу с большим

числом частиц (это число порядка $R_0^3/v$), т. е. все время находится в силовом поле большого числа окружающих ее частиц и не имеет никакой возможности для «свободного» пробега.

Наиболее яркий пример такой физической системы — это система с кулоновским взаимодействием частиц друг с другом (полностью ионизованная плазма), для которого радиус взаимодействия вообще равен бесконечности, так что мы даже не можем использовать отношение $v/R_0^3$ в качестве что-либо значащего малого параметра. Однако формальная бессмысленность этого отношения не изменяет существующей в такой системе характерной для случая дальнодействия физической ситуации. Из самых общих соображений (см. том 1, § 1) ясно, что в термодинамической системе взаимодействие частиц должно иметь конечный эффективный радиус взаимодействия $\widetilde{R}_0$, причем масштаб его должен быть микроскопическим по отношению к линейным размерам системы $L \sim \sqrt[3]{V}$ (иначе при делении системы на макроскопические части для нее не выполнялся бы принцип термодинамической аддитивности). В системе с кулоновским взаимодействием такая экранировка исходного динамического взаимодействия обусловлена, во-первых, тем, что в природе существуют два рода электричества и рассматриваемая нами в целом нейтральная система состоит из сбалансированного числа положительных и отрицательных ионов; во-вторых, тем, что эти заряженные частицы или диполи не закреплены в пространстве, а смещаются, поворачиваются, участвуют в тепловом движении и т. д., что и приводит к появлению поляризационных эффектов в таких системах и, в частности, эффекта экранирования электростатического поля отдельного заряда. Характерно, что в возникновении этой экранировки участвует сразу много, порядка $\widetilde{R}_0^3/v \gg 1$, частиц, и это один из специфических коллективных эффектов в системах с дальнодействием (см. также том 3, гл. 5, § 5).

Чтобы сделать наши предварительные физические посылки более конкретными, положим для простоты, что система состоит из частиц только двух сортов, — однозарядных ионов противоположных знаков: $N/2$ положительных, $q_+ = e$, и $N/2$ отрицательных, $q_- = -e$ (равновесная плотность частиц каждого сорта $n_0 = (N/2)/V = 1/(2v)$, где $v = V/N$), что взаимодействие ионов можно аппроксимировать простой моделью, учитывающей помимо кулоновского взаимодействия также и конечность размеров самих ионов (рис. 135):

$$\Phi_{ab}(R) = \begin{cases} +\infty & \text{при } R < 2r_0, \\ \dfrac{q_a q_b}{R} = \pm\dfrac{e^2}{R} & \text{при } R > 2r_0 \end{cases}$$

(введение большего числа сортов ионов, разных параметров $d_0 = 2r_0$ для них, сглаживание излома функции $\Phi(R)$ в области $R = 2r_0$ и т. д. усложняют математическое описание системы, не изменяя качественных выводов, которые в данном случае в основном нас и интересуют).

Ввиду того, что радиус взаимодействия, описываемого потенциалом $\Phi_{ab}(R)$, равен бесконечности, каждая частица постоянно взаимодействует со всеми остальными частицами системы, и, наоборот, все частицы системы действуют на данную, создавая в области ее нахождения общее поле, индивидуальные вклады в которое от частицы 1 и какой-либо другой частицы 2 пренебрежимо малы по сравнению с вкладом от остальных $(N-2)$ частиц системы. Это так называемое самосогласованное поле, являющееся источником всех коллективных эффектов в системе с кулоновским взаимодействием, по существу, гасит индивидуальное взаимодействие выбранных нами частиц 1 и 2, как только расстояние между ними $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = R$ становится порядка или больше эффективного радиуса экранировки $\widetilde{R}_0$ (несмотря

на постоянно существующее между ними изначальное кулоновское взаимодействие), и они фактически оказываются независимыми друг от друга (т. е. некоррелированными) при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \tilde{R}_0$, что сразу должно сказаться на характере поведения парной корреляционной функции (рис. 135):

$$F_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)_{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|\gg\tilde{R}_0} = F_a(\mathbf{r}_1)F_b(\mathbf{r}_2) = 1.$$

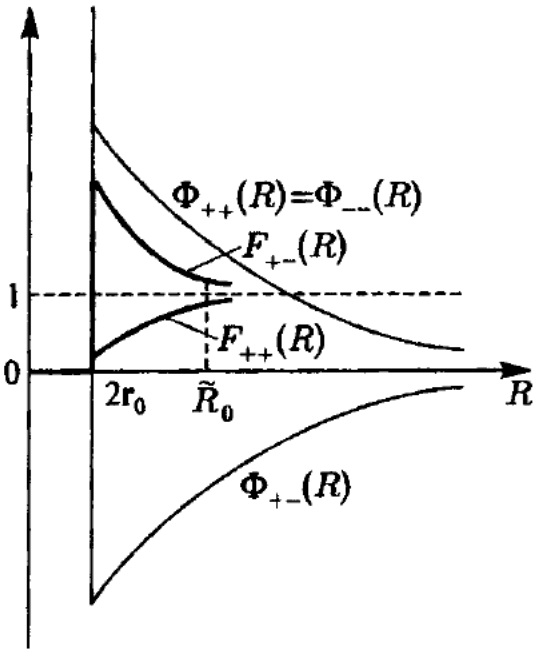



**Рис. 135.** Модель потенциалов взаимодействия одноименно и противоположно заряженных ионов диаметром $d_0 = 2r_0$ (тонкие линии) и вид корреляционных функций $F_{+-}$ и $F_{++}$ при наличии эффективной экранировки кулоновского взаимодействия на расстоянии $\tilde{R}_0$ (толстые линии)

Вся описанная выше физическая ситуация, естественно, может иметь место, если мы учитываем только кулоновское взаимодействие, т. е. если $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > 2r_0$. На расстояниях же порядка $2r_0$ взаимодействие частиц совсем иное — оно характерно для сталкивающихся шаров, т. е. предельно короткодействующее (в связи с тем, что при $0 < R < 2r_0$ для непроницаемых сфер $\Phi_{ab}(R) = +\infty$, в этом интервале мы имеем точный результат $F_{ab}(R) = 0$), и чтобы представление о коллективном самосогласованном поле не разрушалось сильными индивидуальными корреляциями, возникающими на расстояниях, соизмеримых с размерами ионов, необходимо предположить, что наряду с условием дальнодействия $\tilde{R}_0 \gg a = \sqrt[3]{v}$ (или $v/\tilde{R}_0^3 \ll 1$ — условно достаточной плотности плазмы) выполнялось бы условие $a \gg 2r_0$ (т. е. с точки зрения размеров ионов плазма должна быть достаточно разреженной).

Наша ближайшая задача теперь состоит в том, чтобы подтвердить конкретными расчетами те физические особенности системы, которые были выданы только что в виде аванса (в частности, необходимо оценить величину $\tilde{R}_0$ и совершенно конкретно, а не в общих словах сформулировать область применимости изложенных выше представлений). Мы сделаем это сначала на качественном уровне (сохраняя, естественно, всю идеологию приближения), а затем исследуем возможность использования для получения основных результатов цепочки уравнений Боголюбова.

### 1) Полуфеноменологический подход

**1. Дебаевская экранировка.** Исследуем на уровне макроскопических представлений, как видоизменяется кулоновское поле электрического заряда $q$, если он окружен находящимся с ним в состоянии равновесия полностью ионизованным классическим нерелятивистским газом (этим зарядом может быть какая-либо из частиц этого газа). Если обозначить потенциал эффективного поля, действующего на заряд $\pm e$ (т. е. поле электростатической индукции), находящийся на расстоянии $R$ от возмущающего систему заряда $q$, как $U_\pm(R) = \pm e\tilde{\varphi}(R)$, то условие термодинамического равновесия каждой из компонент газа, находящихся в данном случае в сферическом внешнем поле $U_\pm(R)$ (сумма локального значения химического потенциала и потенциала внешнего статического поля постоянна для любой точки внутри системы, см. том 1, § 6, п. б), запишется как

$$\frac{1}{\theta}\mu_\pm(R) \pm \frac{1}{\theta}e\tilde{\varphi}(R) = \text{const} = \frac{1}{\theta}\mu_\pm\Big|_{R\to\infty} = \frac{1}{\theta}\mu_0(\theta, v),$$

где $\mu_0$ — химический потенциал газов положительных и отрицательных частиц в случае пространственно однородного скомпенсированного по плотности их электрических зарядов состояния. Конечно, химического потенциала заряженных частиц $\mu_\pm$ мы не знаем, но для оценки складывающейся ситуации (так сказать, в «нулевом» приближении) можно воспользоваться формулой для химического потенциала идеального больцмановского газа: из нормировочного соотношения (см. гл. 2, § 2, п. б))

$$N = \sum_p n_p = \exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} \sum_p \exp\left\{-\frac{p_2}{2m\theta}\right\}$$

мы сразу получаем

$$\exp\left\{-\frac{\mu_\pm}{\theta}\right\} = \frac{1}{N_\pm}\,\frac{V(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\theta}\,\mu_\pm = \ln\frac{n_\pm(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta)^{3/2}},$$

где $n_\pm = N_\pm/V$ — плотность числа положительных или отрицательных ионов. Подставляя этот результат в условие термодинамического равновесия системы с помещенным в нее зарядом $q$ и учитывая, что при $R \to \infty$, $n_\pm(R) \to n_0 = 1/(2v)$, получаем

$$\ln(2vn_\pm(R)) \pm \frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\theta} = 0$$

или, учитывая также и взаимонепроницаемость ионов, имеющих диаметр $2r_0$,

$$n_\pm(R) = \begin{cases} \dfrac{1}{2v}\exp\left\{\mp\dfrac{e\tilde{\varphi}(R)}{\theta}\right\} & \text{в случае } R > 2r_0, \\ 0 & \text{в случае } R < 2r_0. \end{cases}$$

По физическому содержанию эти формулы, определяющие вероятность нахождения частиц одинаковых и разных знаков на расстоянии $R$ друг от друга, совпадают с корреляционными функциями $F_{++}(R)$ и $F_{+-}(R)$, но с другой асимптотикой при $R \to \infty$ (см. рис. 135).

Оценим теперь также на уровне макроскопического рассмотрения потенциал $\tilde{\varphi}(R)$ в области чисто кулоновского взаимодействия $R > 2r_0$ (в области $0 < R < 2r_0$ нам заранее известно, что $\tilde{\varphi}(R) = \Phi(R) = +\infty$), воспользовавшись для этого уравнениями электростатики. Помещая заряд $q$ в начало координат, имеем уравнение Пуассона для $\tilde{\varphi}(R)$:

$$\Delta\tilde{\varphi}(R) = -4\pi\rho_e(R) = -4\pi q\,\delta(\mathrm{R}) - 4\pi e(n_+(R) - n_-(R)).$$

Используя полученное выше представление для $n_\pm(R)$, получаем нелинейное уравнение

$$\Delta\tilde{\varphi}(R) - 4\pi\frac{e}{v}\,\mathrm{sh}\,\frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\theta} = -4\pi q\,\delta(\mathrm{R}),$$

интересующее нас в области $R > 2r_0$, решение которого должно по физическому смыслу удовлетворять дополнительным условиям

$$\tilde{\varphi}(R)\big|_{R=2r_0} = \frac{q}{2r_0} \quad \text{и} \quad \tilde{\varphi}(R)\big|_{R\to\infty} \to 0.$$

Не умея решать такие нелинейные уравнения аналитически, рассмотрим частный случай, когда во всей интересующей нас области потенциальная энергия $U_\pm(R) = \pm e\tilde{\varphi}(R)$ значительно меньше средней кинетической энергии ионов $\frac{3}{2}\theta$, т. е. рассмотрим случай

$$\frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\theta} \ll 1, \quad 2r_0 < R < \infty.$$

Тогда $\operatorname{sh}(e\tilde{\varphi}/\theta) \cong e\tilde{\varphi}/\theta$, и уравнение для $\tilde{\varphi}$ линеаризуется, приобретая вид

$$\Delta\tilde{\varphi} - \varkappa^2\tilde{\varphi} = -4\pi q\,\delta(\mathbf{R}), \quad \varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\theta v}.$$

Это уравнение решается элементарно, если рассматривать его во всем пространстве $\mathbf{R}$ (включая и нефизическую для нас область $|\mathbf{R}| = R < 2r_0$). Действительно, переходя к представлению Фурье

$$\tilde{\varphi}(R) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \Phi_k e^{i\mathbf{kR}}\,d\mathbf{k}; \quad \delta(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int 1\cdot e^{i\mathbf{kR}}\,d\mathbf{k},$$

получаем алгебраическое уравнение

$$(k^2 + \varkappa^2)\Phi_k = 4\pi q,$$

откуда сразу следует для фурье-образа эффективного потенциала

$$\Phi_k = \frac{4\pi q}{k^2 + \varkappa^2},$$

и нам остается только перейти снова к $\mathbf{R}$-представлению. Используя сферические координаты, имеем

$$\tilde{\varphi}(R) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty k^2\,dk\,\frac{4\pi q}{k^2+\varkappa^2}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^\pi e^{ikR\cos\theta}\sin\theta\,d\theta.$$

Интегралы по углам $\theta$ и $\varphi$ берутся сразу:

$$2\pi\int_0^\pi e^{ikR\cos\theta}\sin\theta\,d\theta = 2\pi\int_{-1}^{1} e^{ikRx}\,dx = \frac{4\pi}{kR}\sin kR,$$

и мы, учитывая четность получающейся подынтегральной функции по отношению к замене $k \to -k$, можем записать оставшийся интеграл по переменной $k$ в виде двустороннего по области $-\infty < k < +\infty$

$$\tilde{\varphi}(R) = \frac{1}{2}\,\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2\,dk\,\frac{4\pi q}{k^2+\varkappa^2}\,\frac{4\pi}{kR}\sin kR =$$

$$= \frac{q}{R}\operatorname{Im}\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{ikR}k\,dk}{(k+i\varkappa)(k-i\varkappa)},$$

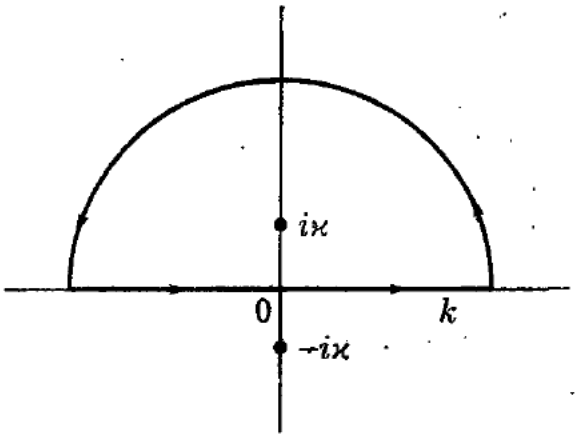



**Рис. 136.** Замыкание контура интегрирования при расчете эффективного потенциала $\tilde{\varphi}(R)$

где мы воспользовались формулой Эйлера $\sin kR = \operatorname{Im} e^{ikR}$ и разложили знаменатель на простые множители, $k^2 + \varkappa^2 = (k + i\varkappa)(k - i\varkappa)$, чтобы выявить полюсную структуру подынтегральной функции (рис. 136). Так как при $k \to \infty$ подынтегральная функция ведет себя как $e^{ikR}/k$, причем у нас всегда $R > 0$, то согласно лемме Жордана интеграл по верхней полуокружности, замыкающий путь интегрирования по действительной оси, при $|k| \to \infty$ обращается в нуль. Подсчитывая вычет в точке $k = i\varkappa$, имеем

$$\frac{1}{\pi}\cdot 2\pi i\,\frac{e^{-\varkappa R}i\varkappa}{2i\varkappa} = ie^{-\varkappa R},$$

откуда следует окончательно

$$\widetilde{\varphi}(R) = \frac{q}{R}\, e^{-\varkappa R} = \frac{q}{R}\, e^{-R/r_D}, \quad \varkappa = \frac{1}{r_D} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\theta v}}.$$

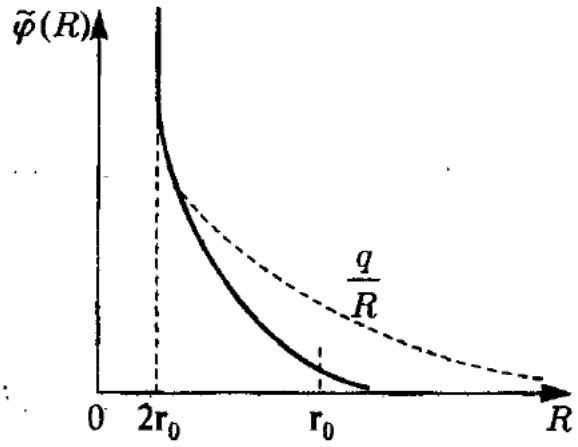



**Рис. 137.** Общий характер зависимости от $R$ дебаевского экранированного потенциала $\widetilde{\varphi}(R)$. Пунктиром обозначен исходный кулоновский потенциал

Этот результат был получен Дебаем (P. Debye, 1923), радиус экранировки $r_D = 1/\varkappa$ называется дебаевским, общий характер функции $\widetilde{\varphi}(R)$ представлен на рис. 137: при $R < 2r_0$ — бесконечное отталкивание, $\widetilde{\varphi}(R) = +\infty$; при $2r_0 < R < r_D$ — кулоновский потенциал, $\varphi(R) = q/R$ — результат, который нам автоматически дает само уравнение Пуассона с точечным источником поля в точке $\mathrm{R} = 0$; при $R > r_D$ — экспоненциальная экранировка поля, создаваемого зарядом $q$, обусловленная диэлектрической реакцией окружающего заряд ионизованного газа. Так как в рассматриваемом нами нерелятивистском случае в качестве заряда $q$ может фигурировать какой-либо из ионов системы, $q = \pm e$, то мы приходим к выводу, что эффективное поле, действующее между частицами системы, как и предполагалось в общей посылке, имеет конечный радиус действия: хаотически двигающиеся вокруг выбранного заряда другие ионы всем своим коллективом экранируют его поле, как бы насыщают взаимодействие отдельных частиц системы, сводя его до нуля при $R > r_D$.

**2. Термодинамические характеристики.** Сохраняя общую полуфеноменологическую идеологию предыдущего рассмотрения, определим среднюю энергию электростатического взаимодействия, например, положительного иона $q = +e$ со всей окружающей его средой, используя известные формулы электростатики. Так как дифференциально малый объем системы $d\mathbf{R}$, расположенный на расстоянии $R$ от положительного иона, несет заряд $e(n_+(R) - n_-(R))\, d\mathbf{R}$, то его средняя энергия кулоновского взаимодействия с такой размазанной средой будет равна

$$\overline{U}_+ = \int \frac{e \cdot e(n_+(R) - n_-(R))\, d\mathbf{R}}{R}.$$

Точно такая же средняя энергия взаимодействия характерна и для отрицательного иона в силу симметрии рассматриваемой системы по отношению к замене знака $e \leftrightarrow -e$. Однако, умножив эту величину на общее число ионов $N$, мы учтем каждое взаимодействие частиц друг с другом дважды, поэтому, вводя корректирующий множитель $\frac{1}{2}$, для средней энергии взаимодействия частиц друг с другом получаем известную из электростатики формулу

$$\overline{H}_1 = \frac{N}{2} \int \frac{e^2(n_+(R) - n_-(R))}{R}\, d\mathbf{R}.$$

Переходя к сферическим координатам и подставляя полученный в п. 1 результат для $n_\pm(R)$, имеем

$$\overline{H}_1 = -\frac{N}{2} \int_{2r_0}^{\infty} 4\pi R^2\, dR\, \frac{e^2}{R}\, \frac{1}{v}\, \mathrm{sh}\, \frac{e\widetilde{\varphi}(R)}{\theta}.$$

Чтобы воспользоваться дебаевским результатом для $\widetilde{\varphi}(R)$, мы должны учесть, что он был получен нами в приближении $e\widetilde{\varphi}(R)/\theta \ll 1$ для всех $R$ из интервала $2r_0 < R < \infty$, поэтому, заменяя под интегралом гиперболический синус на его аргумент, будем иметь

$$\overline{H}_1 \cong -N \int_{2r_0}^{\infty} \frac{2\pi e^2}{v} \frac{e^2}{\theta} e^{-\varkappa R} dR = -N \frac{2\pi e^4}{\theta v} \frac{1}{\varkappa} e^{-2r_0\varkappa},$$

или, учитывая, что $\varkappa \sim e$, и удерживая лишь поправку, содержащую низшую степень заряда $e$, окончательно получаем, подставив значение $\varkappa$,

$$\overline{H}_1 \cong -N\sqrt{\frac{\pi}{\theta v}}\, e^3.$$

Сразу обращает на себя внимание специфичность полученной зависимости $\overline{H}_1$ от константы, характеризующей интенсивность взаимодействия частиц друг с другом: в то время как в исходном гамильтониане энергия взаимодействия

$$H_1 = \sum \Phi_{ab}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \sim e^2 \to ge^2 \sim g$$

(мы, как и раньше, ввели условный параметр $g$, $\Phi(R) \to g\Phi(R)$ или $e^2 \to ge^2$, который как раз и характеризует интенсивность взаимодействия частиц), для среднего ее значения мы получили

$$\overline{H}_1 \sim e^3 \to g^{3/2}e^3 \sim g^{3/2}.$$

Таким образом, полученный результат не есть поправка на взаимодействие по теории возмущений — такого рода поправки давали бы члены, пропорциональные $g$, $g^2$ и т. д. Здесь же, получив по существу неаналитическую зависимость средней энергии от константы взаимодействия, мы даже формально не можем представить полученный результат в виде разложения по целым степеням $g$ (в отличие от результатов для систем с короткодействием, где $f_g(R) = \exp\{-g\Phi(R)/\theta\} - 1 = -g\Phi(R)/\theta + \ldots$, $\beta_1 \sim g$ и т. д.).

Для саободной энергии в соответствии с полученной в § 1, п. б) формулой имеем, заменяя $e \to \sqrt{g}\, e$,

$$\Delta\mathscr{F} = \int_0^1 \frac{dg}{g} \overline{(gH_1)}^{(g)} \cong \int_0^1 \left(-N\sqrt{\frac{\pi}{\theta v}}\, e^3\right) g^{1/2}\, dg$$

или в расчете на частицу

$$f(\theta, v) \cong f_0(\theta, v) - \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\pi}{\theta v}}\, e^3,$$

откуда для уравнения состояния получаем

$$p(\theta, v) = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} \cong \frac{\theta}{v} - \frac{e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \frac{1}{v^{3/2}} + \ldots.$$

Калорическое же уравнение состояния следует из полученного выше результата для $\overline{H}_1$:

$$c_{vN}(\theta, v) = \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\varepsilon_0(\theta) + \frac{1}{N}\overline{H}_1\right) = \frac{3}{2} + \frac{e^3}{2\theta}\sqrt{\frac{\pi}{\theta v}} + \ldots.$$

**3. Эффект экранирования в вырожденном электронном газе.** Заметим, что проведенное в п. 1 рассмотрение проблемы экранирования, не связанное явно с функциями распределения, нечувствительно к тому, вырождена система в статистическом смысле или классична. Мы использовали «классичность» системы только в момент выбора функции $\mu(\theta, n)$. Этот выбор можно и изменить. Остановимся на интересном с практической точки зрения использовании качественного подхода в системе типа металла, где отрицательными ионами являются электроны (вырожденный газ, см. гл. 2, § 2, п. в)), а положительными — ионный остов кристаллической решетки. Чтобы не учитывать динамики этого остова, не играющей главной роли в рассматриваемом вопросе (он состоит из относительно тяжелых по сравнению с электронами ионов, подвижность которых ограничена еще и пространственной их локализацией по узлам решетки), заменим его равномерно размазанной средой с плотностью заряда $\rho_0 = en_0 = eN/V$ (модель «желе»), в целом компенсирующей электрические заряды $-e$ двигающихся в этой среде частиц электронного газа. Полагая, как и в п. 1, этот газ идеальным и пренебрегая температурными поправками, можем положить

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} = \varepsilon_F \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3},$$

где

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{1}{v}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Условие равновесия электронного газа в поле $U(R) = -e\tilde{\varphi}(R)$ заряда $q$, помещенного в точке $\mathrm{R} = 0$, запишем виде

$$\mu(R) + U(R) = \mu(\infty) = \varepsilon_F, \quad \varepsilon_F \left(\frac{n(R)}{n_0}\right)^{2/3} - e\tilde{\varphi}(R) = \varepsilon_F,$$

что дает вместо больцмановского распределения, характерного для невырожденного случая, формулу совсем иного типа (см. для сравнения гл. 2, задачу 10):

$$n(R) = n_0 \left[\frac{1 + e\tilde{\varphi}(R)}{\varepsilon_F}\right]^{3/2}.$$

Линеаризуем, как и в п. 1, уравнение Пуассона

$$\Delta\tilde{\varphi}(R) = -4\pi q\,\delta(\mathbf{R}) + 4\pi e(n(R) - n_0).$$

Полагая

$$\frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\varepsilon_F} \ll 1, \quad n(R) \cong n_0\left(1 + \frac{3}{2}\frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\varepsilon_F}\right),$$

получаем точно то же линейное уравнение, что раньше, но с другим параметром $\varkappa^2$:

$$\Delta\tilde{\varphi}(R) - \varkappa_{TF}^2\tilde{\varphi}(R) = -4\pi q\,\delta(\mathbf{R}), \quad \varkappa_{TF}^2 = \frac{6\pi e^2}{v\varepsilon_F},$$

которое имеет решение

$$\tilde{\varphi}(R) = \frac{q}{R}\,e^{-\varkappa_{TF}R} = \frac{q}{R}\,e^{-R/r_{TF}}.$$

Этот результат был получен Томасом и Ферми (L. Thomas, 1926; E. Fermi, 1927), радиус $r_{TF} = 1/\varkappa_{TF}$ называется *томас-фермиевским радиусом экранировки*. Полученная формула по существу является интерполяционной: в области $R \ll r_{TF}$ (даже там,

где линеаризация уравнения Пуассона становится незаконной) она в силу структуры самого уравнения с дельта-функцией в правой части дает правильный результат, соответствующий кулоновскому потенциалу $\tilde{\varphi}(R) = q/R$, а в области $R > e^2/\varepsilon_F$ справедлива полученная нами формула для экранированного потенциала $\tilde{\varphi}(R)$.

Произведем в заключение оценку томас-фермиевского радиуса (она была взята нами «в долг» и использована в гл. 2, § 2, п. в)–3). Полагая $n \sim 6 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, $e \sim 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE, $\varepsilon_F \sim 6 \cdot 10^4 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг, получаем, что $r_{TF} = 1/\varkappa_{TF} \sim 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ см $=$ 0,5 Å, т. е. это фактически размер атома (даже первой боровской орбиты), что, кстати, для нас не является особенным сюрпризом, так как та же модель Томаса—Ферми с успехом используется в квантовой механике для оценки размера и строения электронной оболочки, окружающей положительно заряженное ядра атома (образно говоря, в соответствии со сделанной выше оценкой единичный протон $+e$, внесенный в вырожденную зарядово-компенсированную электронную плазму, «обрастая» экранирующей его электронной оболочкой, становится нейтральным атомом водорода, находящимся в основном состоянии и имеющим боровский размер 0,53 Å).

**2) Использование метода Боголюбова**

Запишем в качестве исходного момента рассмотрения первое уравнение цепочки Боголюбова с учетом двух сортов частиц. Если в случае однокомпонентной системы, рассмотренной нами в п. в), сумма $\sum\limits_{3 \leqslant j \leqslant N} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1^\alpha}$ давала в уравнении член $N \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_1^\alpha}$, то теперь при аналогичном суммировании необходимо учесть, что индекс $j$ может попасть на частицу сорта $+$ или $-$ (каждого сорта — по $N/2$ частиц), и поэтому интегральный член уравнения для парной корреляционной функции $F_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ (точнее, уравнений для $F_{++}$, $F_{--}$ и $F_{+-}$) несколько усложнится:

$$\frac{\partial F_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1^\alpha} F_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \\ + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \frac{1}{2} \sum_{c=+,-} \frac{\partial \Phi_{ac}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_1^\alpha} F_{abc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = 0.$$

Заметим теперь, что введенный нами в предварительном рассмотрении малый параметр, характерный для систем с кулоновским взаимодействием:

$$\tilde{v} = \frac{v}{r_D^3} = v\varkappa^3 = \left(\frac{4\pi e^2}{\theta a}\right)^{3/2} \ll 1$$

означает не только малость средней энергии кулоновского взаимодействия частиц друг с другом по сравнению со средней их кинетической энергией:

$$\frac{e^2}{a} \ll \frac{3}{2}\theta,$$

но также и то, что сам кулоновский потенциал, записанный в безразмерных переменных $\tilde{R} = R/r_D$ и $\tilde{q}_a = q_a/(\sqrt{4\pi}e)$, также пропорционален этому малому параметру:

$$\frac{1}{\theta}\Phi_{ab}(R) = \frac{v}{4\pi e^2 r_D^3} \frac{q_a q_b}{\tilde{R}} = \tilde{v} \frac{\tilde{q}_a \tilde{q}_b}{\tilde{R}},$$

что сразу приводит к переоценке слагаемых в написанном уравнении цепочки: интегральный член, первоначально пропорциональный $1/v$, становится основным, т. е.

наряду с первым членом начинается с нулевого порядка по параметру $\tilde{v}$, в то время как стоящий перед ним второй член — поправочным, пропорциональным $\tilde{v}$ и выше.

В связи с этим, строя решение цепочки уравнений в виде формального разложения по степеням удельного объема $v$ (используемого вместо безразмерного малого параметра $\tilde{v} = v/r_D^3$), мы должны выделить его не только в функциях $F_{ab}$, $F_{abc}$ и т. д., но и в членах, содержащих отношение $\Phi_{ab}/\theta$, для чего удобно представить его в виде

$$\frac{1}{\theta}\Phi_{ab}(R) = v\psi_{ab}(R), \quad \psi_{ab}(R) = \frac{q_a q_b}{\theta v R}.$$

С учетом принципа ослабления корреляций

$$F_{ab}(R)\big|_{R\to\infty} \to F_a F_b = 1, \quad F_{abc}\big|_{\substack{r_{ac}\to\infty \\ r_{bc}\to\infty}} \to F_{ab}F_c = F_{ab}$$

и т. д., который вследствие действия самосогласованного поля реализуется уже при $R > r_D$, само решение для корреляционных функций удобно представить в виде, в котором выделена нетривиальная часть корреляций, являющаяся поправкой по параметру $\tilde{v}$ к нулевому приближению — мультипликативному самосогласованному расщеплению высших корреляционных функций через функции более низкого ранга:

$$F_{ab} = F_a F_b + v f_{ab} = 1 + v f_{ab},$$

$$F_{abc} = F_a F_b F_c + v f_{ab} F_c + v f_{ac} F_b + v f_{bc} F_a + v^2 f_{abc} = 1 + v(f_{ab} + f_{ac} + f_{bc}) + v^2 f_{abc},$$

где новые корреляционные функции $f_{ab}$, $f_{abc}$ и т. д. уже ищутся в виде разложений

$$f_{ab} = f_{ab}^{(0)} + v f_{ab}^{(1)} + \dots .$$

Мы используем здесь эту идею, соединив ее с приемом, позволяющим сохранить правильное представление о парной корреляционной функции и на малых расстояниях порядка размеров ионов: будем искать решение цепочки Боголюбова в виде

$$F_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = C_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \exp\left\{ - \frac{\tilde{\Phi}_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\theta} \right\},$$

$$F_{abc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = C_{abc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \exp\left\{ - \frac{\tilde{\Phi}_{ab} + \tilde{\Phi}_{ac} + \tilde{\Phi}_{bc}}{\theta} \right\},$$

где $\tilde{\Phi}_{ab}$ — некоторая пока неизвестная функция, имеющая физический смысл потенциала эффективного взаимодействия, которой мы впоследствии можем распорядиться по своему усмотрению и от которой мы будем требовать только свойства иметь тот же порядок по $\tilde{v}$, что и исходное взаимодействие $\Phi_{ab}$, т. е.

$$\frac{1}{\theta}\tilde{\Phi}_{ab}(R) = v\tilde{\psi}_{ab}(R)$$

(в случае $\tilde{\Phi}_{ab} = 0$ эта процедура сведется просто к переобозначению искомых корреляционных функций), при этом процедура разложения корреляционных функций $F_{ab}$, $F_{abc}$ и т. д. по малому параметру $\tilde{v}$ (или по формальному параметру $v$) переносится автоматически на новые неизвестные функции $C_{ab}$, $C_{abc}$ и т. д. Это внесение элементов теории систем с короткодействием (см. п. 2) в нашу задачу с кулоновским взаимодействием (С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, 1957) является, конечно, интерполяционным приемом, идея которого использовалась также и в других сходных ситуациях.

Подставим теперь функции $F_{ab}$ и $F_{abc}$, выраженные через $C_{ab}$ и $C_{abc}$, в уравнение Боголюбова и сократим все слагаемые на $\exp\{-\widetilde{\Phi}_{ab}/\theta\}$. Имеем, не выписывая аргументов $\mathbf{r}_i$,

$$\frac{\partial C_{ab}}{\partial r_1^\alpha}+\frac{1}{\theta}\frac{\partial}{\partial r_1^\alpha}(\Phi_{ab}-\widetilde{\Phi}_{ab})C_{ab}+\frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_3\cdot\frac{1}{2}\sum_{c=+,-}\frac{\partial\Phi_{ac}}{\partial r_1^\alpha}C_{abc}\exp\left\{-\frac{\widetilde{\Phi}_{ac}+\widetilde{\Phi}_{bc}}{\theta}\right\}=0.$$

Положим

$$C_{ab}=1+vg_{ab},\quad C_{abc}=1+v(g_{ab}+g_{ac}+g_{bc})+v^2g_{abc}$$

и ограничимся расчетом только первой поправки к функции $C_{ab}$. Тогда, учитывая, что

$$\exp\left\{\frac{-\widetilde{\Phi}_{bc}+\widetilde{\Phi}_{ac}}{\theta}\right\}=\exp\{-v\widetilde{\psi}_{bc}+\widetilde{\psi}_{ac}\}=1-v(\psi_{bc}+\widetilde{\psi}_{ac})+\ldots,$$

получаем, опуская члены порядка $v^2$ и выше,

$$v\frac{\partial g_{ab}}{\partial r_1^\alpha}+v\frac{\partial(\psi_{ab}-\widetilde{\psi}_{ab})}{\partial r_1^\alpha}(1+\ldots)+$$
$$+\int d\mathbf{r}_3\cdot\frac{1}{2}\sum_c\frac{\partial\psi_{ac}}{\partial r_1^\alpha}[1+v(g_{ab}+g_{ac}+g_{bc})-v(\widetilde{\psi}_{bc}+\widetilde{\psi}_{ac})+\ldots]=0.$$

Заметим, что так как для кулоновского взаимодействия

$$\frac{1}{2}\sum_{c=+,-}\frac{\partial\psi_{ac}}{\partial r_1^\alpha}=\frac{1}{2}(\psi_{a+}+\psi_{a-})=0,$$

то в подынтегральном члене выпадут два слагаемых в квадратных скобках $(1+vg_{ab})$, не содержащих аргумента $\mathbf{r}_3$ (т. е. индекса c). Далее, в интегральный член входит выражение

$$\int d\mathbf{r}_3\cdot\frac{1}{2}\sum_c\frac{\partial\psi_{ac}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha}(g_{ac}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)-\widetilde{\psi}_{ac}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|))=$$
$$=\int d\mathbf{r}\cdot\frac{1}{2}\sum_c\frac{\partial\psi_{ac}(r)}{\partial r^\alpha}(g_{ac}(r)-\widetilde{\psi}_{ac}(r)).$$

Однако в нашем случае функции $g_{ac}$, $\psi_{ac}$ и $\widetilde{\psi}_{ac}$ являются четными функциями $\mathbf{r}$, т. е. зависят от модуля своего аргумента $\mathbf{r}=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$, а производная $\partial\psi_{ac}/\partial x=(\partial\psi_{ac}/\partial r)\cdot(x/r)$ является нечетной функцией $x$, и написанный интеграл есть просто нуль. Записывая оставшуюся часть интегрального члена в виде

$$\int d\mathbf{r}_3\cdot\frac{1}{2}\sum_{c=+,-}\frac{\partial\psi_{ac}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha}(g_{bc}(|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3|)-\widetilde{\psi}_{bc}(|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3|))=$$
$$=\int d\mathbf{r}\cdot\frac{1}{2}\sum_{c=+,-}\frac{\partial\psi_{ac}(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)}{\partial R^\alpha}(g_{bc}(r)-\widetilde{\psi}_{bc}(r)),$$

где мы обозначили $\mathbf{r}=\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2$, $\mathbf{R}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$, получаем окончательно уравнение первого приближения

$$\frac{\partial}{\partial R^\alpha}g_{ab}(R)+\frac{\partial}{\partial R^\alpha}(\psi_{ab}(R)-\widetilde{\psi}_{ab}(R))+\frac{\partial}{\partial R^\alpha}\int d\mathbf{r}\cdot\frac{1}{2}\sum_c\psi_{ac}(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)(g_{bc}(r)-\widetilde{\psi}_{bc}(r))=0$$

или, интегрируя по $R^a$,

$$g_{ab}(R) + \left(\psi_{ab}(R) - \tilde{\psi}_{ab}(R)\right) + \int d\mathbf{r} \cdot \frac{1}{2} \sum_c \psi_{ab}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\left(g_{bc}(r) - \tilde{\psi}_{bc}(r)\right) = 0,$$

причем мы положили константу интегрирования равной нулю, так как при $R \to \infty$ должно иметь место $g(R) \to 0$, $\psi \to 0$ и $\tilde{\psi} \to 0$.

И вот теперь распорядимся имеющимся у нас произволом: выберем функцию $\tilde{\Phi}_{ab}$ так, чтобы решение для $F_{ab}(R)$ имело бы вид больцмановского распределения, но с эффективным потенциалом $\tilde{\Phi}_{ab}(R)$:

$$F_{ab}(R) = 1 \cdot \exp\left\{-\frac{\tilde{\Phi}_{ab}(R)}{\theta}\right\},$$

т. е. чтобы функция $g_{ab}(R) = 0$ при всех $R$. Это требование является условием для определения функций $\tilde{\psi}_{ab}(R)$, которые в силу полученного выше уравнения должны удовлетворять системе

$$\tilde{\psi}_{ab}(R) = \psi_{ab}(R) - \int d\mathbf{r} \cdot \frac{1}{2} \sum_c \psi_{ab}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\tilde{\psi}_{bc}(r),$$

где сочетание индексов $(ab)$ имеет четыре возможности: $++$, $+-$, $-+$, $--$. Фактически это не четыре, а лишь одно уравнение, так как по смыслу задачи

$$\psi_{++}(R) = -\psi_{-+}(R), \quad \tilde{\psi}_{++}(R) = -\tilde{\psi}_{-+}(R),$$

поэтому, полагая, например, $ab = ++$, получаем

$$\tilde{\psi}_{++}(R) = \psi_{++}(R) - \int d\mathbf{r} \cdot \frac{1}{2}\left(\psi_{++}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\tilde{\psi}_{++}(r) + \psi_{+-}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\tilde{\psi}_{+-}(r)\right),$$

или, объединяя два слагаемых в подынтегральном выражении,

$$\tilde{\psi}_{++}(R) = \psi_{++}(R) - \int d\mathbf{r}\, \psi_{++}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\tilde{\psi}_{++}(r).$$

Это линейное интегральное уравнение простейшего вида, именно уравнение Фредгольма с разностным ядром. Запишем его относительно исходных потенциалов $\Phi$ и $\tilde{\Phi}$, опуская индекс $(++)$:

$$\tilde{\Phi}(R) = \Phi(R) - \frac{1}{\theta v} \int d\mathbf{r}\, \Phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\tilde{\Phi}(r),$$

и для решения этого уравнения (точно так же, как это в аналогичной ситации делается в задаче 6) перейдем к сопряженному $\mathbf{k}$-представлению, полагая

$$\Phi(R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Phi_k e^{i\mathbf{kR}}\, d\mathbf{k}, \quad \Phi_k = \int \Phi(R) e^{-i\mathbf{kR}}\, d\mathbf{R}$$

(связь $\tilde{\Phi}(R) \leftrightarrow \tilde{\Phi}_k$ аналогична). Умножим уравнение для $\tilde{\Phi}$ на $e^{-i\mathbf{kR}}$ и проинтегрируем каждое слагаемое по $\mathbf{R}$. Тогда, представляя подынтегральные функции $\Phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)$ и $\tilde{\Phi}(r)$ в виде интегралов Фурье и собирая отдельные сомножители в удобные группы, получаем

$$\tilde{\Phi}_k = \Phi_k - \frac{1}{\theta v} \int d\mathbf{k}' \int d\mathbf{k}'' \left(\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{R}\, e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}}\right)\left(\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r}\, e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')\mathbf{r}}\right) \Phi_{k'} \tilde{\Phi}_{k''}.$$

Интеграл по переменной $\mathbf{R}$ дает дельта-функцию $\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$, по $\mathbf{r}$ — дельта-функцию $\delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')$, поэтому уравнение алгебраизуется, и мы получаем

$$\widetilde{\Phi}_k = \Phi_k - \frac{\Phi_k}{\theta v}\widetilde{\Phi}_k,$$

т. е. интегральное уравнение оказывается решенным (в $\mathbf{k}$-представлении):

$$\widetilde{\Phi}_k = \frac{\Phi_k}{1+\Phi_k/\theta v} = \frac{4\pi e^2}{k^2+4\pi e^2/(\theta v)} = \frac{4\pi e^2}{k^2+\varkappa^2}$$

(мы учли здесь, что $\Phi(R) = e^2/R \leftrightarrow \Phi_k = 4\pi e^2/k^2$, и обозначили, как и в п. 1, $\varkappa^2 = 4\pi e^2/(\theta v)$). Переходя к координатному представлению (см. п. 1), получаем знакомый уже нам дебаевский результат

$$\widetilde{\Phi}(R) = \frac{e^2}{R}\,e^{-\varkappa R}.$$

Восстанавливая зарядовые индексы, получаем для эффективного потенциала $\widetilde{\Phi}$, обеспечивающего в первом приближении по $\widetilde{v}$ для функции $C_{ab}$ решение $C_{ab} = 1$ $(g_{ab} = 0)$, выражение

$$\widetilde{\Phi}_{ab}(R) = \frac{q_a q_b}{R}\,e^{-\varkappa R} = \pm\frac{e^2}{R}\,e^{-\varkappa R},$$

которое нами было получено и обсуждено в предварительном качественном рассмотрении проблемы. Корреляционные функции $F_{ab}$ в этом приближении имеют вид (см. рис. 135)

$$F_{ab}(R) = \begin{cases} \exp\left\{-\dfrac{q_a q_b}{R\theta}\,e^{-\varkappa R}\right\}, & \text{при } R > 2r_0, \\ 0, & \text{при } R < 2r_0. \end{cases}$$

Таким образом, мы сравнительно несложным путем получили довольно красивую и достаточно просто физически осмысливаемую формулу для парной корреляционной функции во всей области изменения ее аргумента $0 < R < \infty$. Однако сразу необходимо отметить и определенную условность полученного результата. В области $0 < R < 2r_0$ результат $F_{ab}(R) = 0$ является точным для систем из ионов конечных размеров. Поведение $F_{ab}(R)$ в области $R \gtrsim 2r_0$ отражено лишь качественно: во-первых, исходная модель взаимодействия частиц $\Phi_{ab}(R)$ была весьма грубой именно в этой области; во-вторых, при решении интегрального уравнения для $\widetilde{\Phi}_{ab}$ (т. е. фактически для $F_{ab} = \exp\left\{-\widetilde{\Phi}_{ab}/\theta\right\}$) мы как бы нечаянно забыли о существовании области $R < 2r_0$ и интегрировали по всему пространству $\mathbf{R}$, что и позволило нам довольно простым способом решить задачу до конца. С увеличением $R$ аргумент основной экспоненты в $F_{ab}$ становится малым, и парная корреляционная функция приобретает форму

$$F_{ab}(R) \cong 1 - \frac{q_a q_b}{\theta R}\,e^{-\varkappa R} = F_a F_b + v f_{ab},$$

отвечающую критерию $\varepsilon_{\text{хул}}/\varepsilon_{\text{поступ}} \ll 1$, который с физической точки зрения является, по существу, основным при построении разложения по степеням параметра $\widetilde{v} = v/r_D^3$.

Чтобы определить, что дает полученный результат для термодинамических характеристик системы, воспользуемся формулой для $\overline{H}_1$, полученной в задаче 1.

Имеем

$$\bar{H}_1 = \frac{N}{2v}\int d\mathbf{R}\,\frac{e^2}{R}\,\frac{F_{++}(R)+F_{--}(R)-2F_{+-}(R)}{4} = -N\,\frac{2\pi e^2}{v}\int\limits_{2r_0}^{\infty}\mathrm{sh}\left(\frac{e^2}{\theta R}\,e^{-\varkappa R}\right)R\,dR.$$

Это точно тот же результат, который мы получили и довели до окончательного вида в п. д)–2), и поэтому нет уже никакой необходимости в его дальнейшем рассмотрении. Ограничимся в связи с этим только общими замечаниями относительно проведенного здесь исследования.

Использованный метод решения уравнений Боголюбова не является строгим в математическом смысле: не все выражения разлагались по параметру $v$, в частности величина $C_{ab}$ разлагалась, а функция $\tilde{\psi}$ считалась фиксированной. Метод был основан на интуитивном подходе, выработанном нами при предварительном рассмотрении в п. д)–1), а также в разделе г) этого параграфа. Полученная формула $F_2 = \exp\{-\tilde{\Phi}/\theta\}$ является по существу интерполяционной, она в общей экспоненциальной структуре объединяет физически осмысленные выражения для $F_2$ в случаях малых и больших $R$. В первом случае при $R < r_D$ мы имеем вполне разумный с точки зрения идей короткодействия результат $F_2(R) = \exp\{-\Phi(R)/\theta\}$, и в этой области разложение по параметру $v$ бессмысленно: условие $\Phi(R)/\theta = v\psi \ll 1$ не выполняется, наоборот, имеем $\Phi(R)/\theta \gg 1$. С увеличением $R$ корреляционная функция приобретает вид

$$F_2 \cong 1 - \frac{\Phi}{\theta}\,r^{-\varkappa R},$$

т. е. будет специфически плазменного типа: единица — это нулевое приближение в теории самосогласованного поля, когда $F_{ab} = F_a F_b = 1$, а поправка к ней пропорциональна плазменному параметру $v$. При малых же $R$ это выражение бессмысленно и может даже принимать отрицательные значения.

Строгий подход к проблеме довольно сложен в математическом выражении, но прост идейно: это проведение последовательной программы разложения по параметру $v$. Первую поправку в таком чистом разложении мы фактически уже получили. Действительно, при таком подходе необходимо положить $\tilde{\Phi} \equiv 0$, тогда $F_{ab} = 1 + v g_{ab}$, причем уравнение для $g_{ab}(R)$, которое мы получили выше при любой форме $\tilde{\psi}$ и в котором теперь необходимо вычеркнуть все функции $\tilde{\psi}$, будет иметь вид

$$g_{ab}(R) + \psi_{ab}(R) + \int d\mathbf{r}\cdot\frac{1}{2}\sum_c \psi_{ac}(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|)f_{bc}(r) = 0.$$

Это то же самое уравнение, что и решенное нами для $\tilde{\psi}$, если только заменить $\tilde{\psi}_{ab} \to -g_{ab}$; таким образом, соответствующий первому приближению по плазменному параметру ответ у нас уже есть:

$$g_{ab}(R) = -\frac{q_a q_b}{R}\,e^{-\varkappa R}.$$

Как мы уже указывали, эта поправка содержится в полученном нами решении для $F_2$ как предельный случай больших $R$.

### е) Корреляционные функции в классической теории твердого тела. Понятие о квазисредних

В предыдущих разделах этого параграфа мы рассматривали пространственно однородные системы типа газа или жидкости, для которых результат $F_1(\mathbf{r}) = \mathrm{const} = 1$

был понятен как с формальной, так и с физической точек зрения. Между тем система (в нашем рассмотрении классическая), характеризуемая гамильтонианом

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

может образовывать также и пространственно упорядоченные состояния — кристаллическую фазу, для которой распределение плотности числа частиц является периодической в координатном пространстве функцией, а не константой. В данной ситуации существенно то, что гамильтониан $H(p, q)$ вырожден по отношению к трансляциям системы как целого — он не изменяется при одинаковом сдвиге $\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_0$ координат всех частиц системы. При расчете же средних значений с помощью канонического распределения $w(p, q) \sim \exp\{-H(p, q)/\theta\}$ интегрирование производится по всем расположениям $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$. Поэтому, если система при данной температуре и плотности спонтанно упорядочилась, то вследствие равновероятности всех характеризуемых одним и тем же значением $H(p, q)$ расположений возникшей кристаллической решетки усреднение по этим расположениям автоматически приведет к результату $F_1(\mathbf{r}) = 1$. Если же строить кристаллическое состояние от предварительно пространственно зафиксированного затравочного центра, как это реально происходит в природе, когда кристалл растет от зародыша или от стенки, то такой подход — это уже вопрос кинетической теории, в равновесной же гиббсовской статистической физике равновесное состояние рассматривается как уже готовое и не зависящее от предыстории его возникновения и негарантированных теорией приграничных обстоятельств.

В связи с этой трудностью, возникшей вследствие вырожденности гамильтониана в данном случае по отношению к трансляциям, а в общем случае — и по отношению к вращениям (см. § 2) и другим преобразованиям гамильтониана, Н. Н. Боголюбовым в 1961 г. была сформулирована *концепция квазисредних* в задачах статистической механики. Применительно к нашему случаю процедура введения квазисредних заключается в следующем. Введем в гамильтониан $H(p, q)$ взаимодействие частиц с внешним периодическим полем:

$$\nu U(\mathbf{r}) = \nu \sum_{i=1}^{N} u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

имеющим структуру одной из возможных для данного взаимодействия частиц $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ решеток $\{\mathbf{R}_i\}$ (для центрального взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ — это структура плотной гексагональной упаковки, характерной, например, для аргона). Несмотря на то, что интенсивность фиктивного поля может быть произвольно мала, вырождение относительно трансляций системы будет снято, и сдвинутые относительно друг друга состояния уже не будут равновероятными. Произведя все необходимые вычисления с этим новым гамильтонианом, а затем выключив это фиктивное поле совсем, мы получим периодическую структуру системы, в частности и периодическую структуру распределения по координатам $w(\mathbf{r})$ (если, конечно, система действительно проявила тенденцию к самоорганизации в упорядоченное состояние, а не рассыпалась в газ при выключении затравочного поля $U(\mathbf{r})$). Так полученные в равновесной гиббсовской статистике величины Боголюбов назвал квазисредними.

Используя теперь вместо средних понятие квазисредних, мы можем рассматривать в случае возникновения пространственной упорядоченности уже нетривиальную одночастичную функцию $F_1(\mathbf{r})$, условно изображенную как одномерная на рис. 138

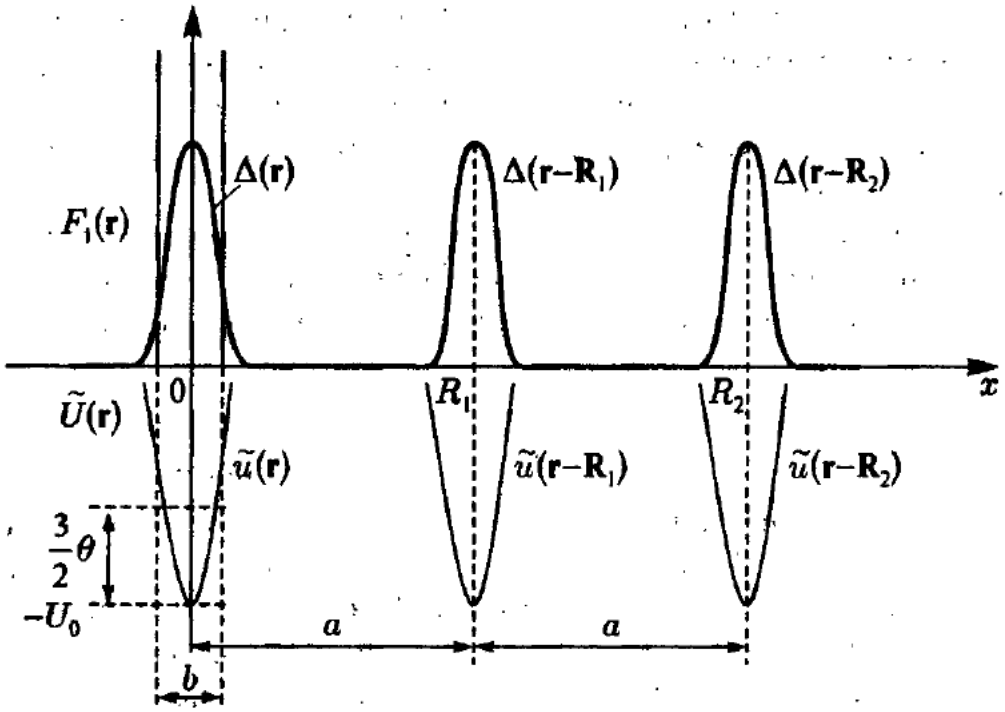



**Рис. 138.** Характер периодического распределения плотности числа частиц $nF_1(\mathbf{r})$ в кристаллической структуре (толстая линия) и эффективного периодического поля $\tilde{U}(\mathbf{r})$, возникающего вследствие взаимодействия частиц друг с другом (тонкая линия)

в виде периодически повторяющихся достаточно острых неперекрывающихся максимумов (в гл. 2, § 4, п. б) мы показали, что вплоть до температуры плавления отношение ширины максимума $b$ к постоянной решетки $a$ составляет величину порядка $b/a \sim 0{,}1$). Эту структуру функции $F_1(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$F_1(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

где $\{\mathbf{R}_i\}$ — узлы кристаллической решетки, а $\Delta(\mathbf{r})$ — некоторая размазанная около нуля своего аргумента функция с нормировкой

$$\frac{1}{v}\int \Delta(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \frac{1}{V}\int F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = 1$$

(если частицы строго локализованы в узлах решетки, то $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = v\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$). Эта периодическая структура $F_1(\mathbf{r})$ может быть с физической точки зрения истолкована как следствие возникающего эффективного поля

$$\tilde{U}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \tilde{u}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

создаваемого суммой взаимодействий частиц друг с другом (цель введения затравочного внешнего поля $\nu U(\mathbf{r})$, $\nu \to 0$, как раз и состоит в том, чтобы, угадав из общих соображений структуру кристаллической решетки $\{\mathbf{R}_i\}$, удержать ее от смешений при проведении усреднений, чтобы не размазать эту самоорганизующуюся периодическую структуру равномерно по всему пространству). В случае, когда частицы точно фиксированы в узлах решетки $\{\mathbf{R}_i\}$, поле, создаваемое неподвижными соседями (в основном ближайшими) в окрестности узла $\mathbf{R}_0 = 0$, будет складываться из потенциалов парного взаимодействия частиц:

$$\tilde{U}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

где в качестве функции $\Phi$ может фигурировать, например в случае аргона, потенциал Ленарда-Джонса. Однако частицы, располагающиеся около узлов решетки, не неподвижны, они участвуют в общем тепловом движении. Поэтому $\Delta$-функция — это не дираковская $\delta$-функция, ее структура должна быть определена методами статистической механики.

В качестве исходного момента такого определения может служить уравнение для одночастичной функции распределения $F_1(\mathbf{r})$, получающееся из уравнения для $w(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ как первое уравнение цепочки Боголюбова (см. п. в)):

$$\theta \frac{\partial F_1(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^a} + \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial r_1^a} F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_2 = 0,$$

которое уже не является тривиальным, как в случае газа или жидкости, когда $F_1(\mathbf{r}) = 1$ и $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Присоединение к этому уравнению также и следующих за ним — для парной корреляционной функции $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и т. д. превращает проблему отыскания решений для $F_1(\mathbf{r})$ и $F_2$ в задачу непомерной сложности. Ограничимся в связи с этим полуфеноменологическим уровнем исследования складывающейся ситуации.

Одной из таких возможностей дальнейшего исследования системы является использование идей и приближения самосогласованного поля в теории кристаллического состояния (С. В. Тябликов, 1947; И. П. Базаров, 1966). Действительно, каждый атом рассматриваемой системы даже в случае, когда кристалл не ионный и потенциал $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ является короткодействующим, взаимодействует сразу и приблизительно с одинаковой интенсивностью со своими соседями по решетке, которых достаточно много; например, в объемно центрированной кубической решетке — 8 ближайших соседей, в гранецентрированной кубической, а также при плотной гексагональной упаковке — 12 (в следующих за ближайшей координационных сферах число частиц значительно увеличивается), т. е. каждая частица находится в поле, создаваемом целым коллективом частиц из близлежащих узлов. Поэтому вне той области, в которой парная корреляционная функция $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ равна нулю вследствие конечности размеров самих частиц (эта область значений $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$, сравнимая с диаметром ионов $2r_0 = d_0$, имеет несколько большую $d_0$ эффективную величину $a - b$; см. рис. 138), можно принять приближение самосогласованного поля, причем в «нулевом» порядке вообще пренебречь индивидуальными корреляциями частиц друг с другом и использовать мультипликативную аппроксимацию

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2)(1 + g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) \cong F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2).$$

Тогда, подставляя в интегральный член уравнения для $F_1(\mathbf{r}_1)$ величину

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Theta[|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - (a - b)]F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2),$$

где мы ввели стандартное обозначение для единичной ступенчатой функции

$$\Theta[R] = \begin{cases} 1 & \text{при } R > 0, \\ 0 & \text{при } R < 0, \end{cases}$$

сразу получаем замкнутое уравнение относительно одночастичной функции распределения

$$\theta \frac{\partial F_1(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^a} + \frac{1}{v} F_1(\mathbf{r}_1) \frac{\partial}{\partial r_1^a} \int \Theta[|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - (a - b)]\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)F_1(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_2 = 0,$$

интегрируя которое относительно $\ln F_1(\mathbf{r}_1)$, получаем, обозначая константу интегрирования как $\ln C$,

$$\ln\{CF_1(\mathbf{r}_1)\} = -\frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int \Theta[|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|-(a-b)]\Phi(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)F_1(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_2.$$

Подставляя функцию $F_1(\mathbf{r})$ в виде суммы по узлам решетки $\{\mathbf{R}_i\}$ дельтообразных функций $\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ и рассматривая область $\mathbf{r}$ вблизи $\mathbf{R}_0=0$, получим самосогласованное уравнение уже для отдельной функции $\Delta(\mathbf{r})$ в виде

$$\ln C\,\Delta(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\theta}\sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}'\,\Theta[|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|-(a-b)]\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\frac{\Delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_i)}{v}.$$

Если теперь ввести потенциал самосогласованного поля, создаваемого как бы размазанными в соответствии со структурой функции $\Delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R})$ соседями рассматриваемой частицы, находящейся в окрестности точки $\mathbf{R}_0$,

$$\tilde{u}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}'\,\Theta[|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|-(a-b)]\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\frac{\Delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_i)}{v},$$

то полученный выше результат — интегральное уравнение для функции $\Delta(\mathbf{r})$, — можно представить в виде больцмановской экспоненты

$$\Delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{C}\exp\left\{-\frac{\tilde{u}(\mathbf{r})}{\theta}\right\}, \quad \int\frac{\Delta(\mathbf{r})}{v}\,d\mathbf{r}=1$$

(представившаяся здесь возможность записать интегральное уравнение в виде физически осмысленной конструкции, характерной для классической функции распределения, не единственна, см., например, задачу 12, а также п. д)–2). Заметим ради общей проверки, что если $\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)=v\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$, то в соответствии с формулой для $\tilde{u}(\mathbf{r})$ получаем естественный результат

$$\tilde{u}(\mathbf{r}) = \sum_{i\neq 0}\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i),$$

т. е. поле, создаваемое пространственно локализованными соседями в окрестности узла $\mathbf{R}_0=0$.

К сожалению, пробиться аналитическими методами к решению написанного нами интегрального уравнения для $\Delta$-функции оказалось невозможным — это сложное нелинейное интегральное уравнение, в которое включена определенная геометрия кристаллической решетки и искомая функция в котором не сферически симметрична даже в случае центрального взаимодействия $\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)$ (например, типа Ленарда-Джонса или просто твердых сфер), входящего в это же уравнение. В подобной ситуации обычно используют какие-либо упрощающие предположения о структуре решения и прибегают к помощи ЭВМ. Например, полагают, что коллективное поле $\tilde{u}(\mathbf{r})$, определяющее статистическую размазанность $\Delta$-функции, можно представить в виде разложения в ряд по $\mathbf{r}=(x,y,z)$ в окрестности $|\mathbf{r}|<b/2$ точки $\mathbf{r}=0$, в которой из общих соображений симметрии функция $\tilde{u}(\mathbf{r})$ должна иметь минимум:

$$\tilde{u}(\mathbf{r}) = -U_0 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha}k_\alpha(r^\alpha)^2+\ldots$$

(при $|\mathbf{r}|\sim b/2$ функция $u(\mathbf{r})$ представляет собой практически вертикальные стенки, возникновение которых связано с непроницаемостью частиц друг в друга как

жестких сфер диаметром $d_0 = 2r_0$). Ограничиваясь в разложении потенциала $\tilde{u}(\mathbf{r})$ только выписанным «гармоническим» приближением, соответствующим, по существу, модели Эйнштейна (см. гл. 2, § 4, п. б)), и полагая $\theta/U_0 \ll 1$ (т. е. амплитуда колебаний атома не достигает в среднем вертикальных границ $r \sim b$; см. рис. 138), мы сразу решаем вопрос об энергии и теплоемкости системы: в соответствии с теоремой о равнораспределении (см. гл. 1, задача 44) имеем сразу вне зависимости от значений параметров $a$, $b$, $k_\alpha$ и т. д.

$$\mathscr{E} = -NU_0 + 3N\theta,$$

откуда, естественно, следует и закон Дюлонга и Пти $c = \partial\varepsilon/\partial\theta = 3$. Однако все эти параметры, как это видно по рис. 138, существенно входят в $F_1(\mathbf{r})$, а следовательно, и в $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, и поэтому после расчета термодинамического потенциала (этот расчет делается уже на машинах) мы получаем возможность определить их (например, постоянную решетки $a$) из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса. Производя подобные машинные эксперименты, можно вводить в систему разные типы пространственных решеток $\{\mathbf{R}_i\}$ и, сравнивая затем значения химических потенциалов, выявлять условия сосуществования фаз с различной кристаллической структурой; можно учитывать дальнейшие члены разложения в функции $\tilde{u}(\mathbf{r})$ (т. е. ангармонические члены), которые дадут температурную поправку к теплоемкости и коэффициент температурного расширения (см. для аналогии гл. 2, задачу 40), можно включить в рассмотрение помимо исходного взаимодействия $\Phi_{ij} = \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ также и тройное $\Phi_{ijk}$, подобрав для него соответствующую модель, и т. д. (включая уже не относящиеся к программе данной части курса попытки перейти к кинетическому описанию с целью учесть коллективные колебания самих узлов решетки и обобщения на квантовый случай). Заметим только, что когда в исследование, которое не удается провести на аналитическом уровне, помимо общих полуфеноменологических представлений о характере приближения вводится много предположительных сведений о структуре решения, потенциале $\Phi_{ij}$, решетке $\{\mathbf{R}_i\}$, решетке и т. д., а потом все это все равно уходит куда-то в машину, невольно симпатии начинают склоняться к более достоверным результатам, получаемым в духе борновской идеологии, на которой мы кратко остановились в обсуждении материала гл. 2, § 4, п. б) методами молекулярной динамики, значительно более машиноемкими, но не требующими всех этих наводящих и не всегда тщательно обоснованных предположений.

Аналогичные результаты в рамках приближения самосогласованного поля можно получить и несколько другим путем, рассматривая классический кристалл в низкотемпературном приближении $\theta/U_0 \ll 1$ (но $\theta \gg \theta_D$) и строя решение для $F_1$ и $F_2$ в виде температурного разложения (С. В. Тябликов, 1947; И. И. Ольховский, 1973)

$$F_s = F_s^{(0)} + \theta F_s^{(1)} + \ldots, \quad s = 1, 2, \ldots,$$

в котором члены, следующие за нулевым, содержат все более уточняемую информацию о тепловом движении в системе. Тогда первое уравнение цепочки Боголюбова дает в нулевом и первом порядках

$$\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial r_1^\alpha} F_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0,$$

$$\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial r_1^\alpha} F_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{\partial F_1^{(0)}(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} = 0,$$

а мультипликативное его расцепление $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2)$ (мы для кратности опустим здесь функцию $\Theta[|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - (a-b)]$ дает соотношение

$$F_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_1^{(0)}(\mathbf{r}_1)F_1^{(0)}(\mathbf{r}_2),$$
$$F_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_1^{(0)}(\mathbf{r}_1)F_1^{(1)}(\mathbf{r}_2) + F_1^{(1)}(\mathbf{r}_1)F_1^{(0)}(\mathbf{r}_2).$$

Нулевое приближение угадывается практически сразу:

$$F_1^{(0)}(\mathbf{r}_1) = \sum_i \Delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i), \quad F_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i \neq j} \Delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)\,\Delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j),$$

где при пренебрежении тепловым движением $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = v\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ в допредельном физическом понимании $\delta$-функции, а условие $i \neq j$ — это результат действия не написанной нами $\Theta$-функции, запрещающей двум частицам находиться в одном узле. Это приближение мало что дает: так как

$$H_1^{(0)} = \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \sum_{i \neq j} v^2\, \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)\, \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) =$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = N \cdot \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} \Phi(\mathbf{R}_j) = NU_0,$$

то во внутренней энергии $\mathscr{E} = \overline{H}_0 + \overline{H}_1$ появляется только сдвиг общего уровня отсчета энергии и нет вклада от колебаний самих узлов.

Этот вклад, который, как мы знаем, в классической статистике пропорционален первой степени $\theta$, может появиться только при учете первого приближения для функции $F_2$ (или первого приближения для функции $F_1$). Чтобы получить это приближение наиболее рациональным способом, обратим внимание, что фигурирующая у нас $\Delta$-функция — это сосредоточенная около нуля своего аргумента почти дираковская функция, действие которой можно записать в условном одномерном варианте как ($f(x)$ — некоторая достаточно гладкая в области $x = 0$ функция)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\Delta(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2}f''(0) + \ldots\right) v\,\delta(x)\,dx =$$
$$= vf(0) + 0 + f''(0)v\,\frac{1}{2}\,\overline{x^2} + \ldots.$$

Если ограничиться только гармоническим приближением, положив $\Delta(x) \doteq C \times \exp\{-kx^2/(2\theta)\}$, то $\overline{x^2} = \theta/k$ и мы получаем «температурное» разложение для $\Delta$-функции, вклады от которого соответствуют температурному разложению функции $F_1(\mathbf{r})$, в виде

$$\Delta(x) = v\,\delta(x) + \theta\,\frac{v}{2k}\,\delta''(x) + \ldots,$$

где мы учли действие производных от $\delta$-функции:

$$\int f(x)\,\delta^{(n)}(x)\,dx = (-1)^n \int f^{(n)}(x)\,\delta(x)\,dx = (-1)^n f^{(n)}(0).$$

Обобщая это рассуждение на трехмерный случай, получаем, суммируя $\Delta$-функции по всей решетке $\{\mathbf{R}_i\}$,

$$F_1(\mathbf{r}_1) = F_1^{(0)}(\mathbf{r}_1) + \theta F_1^{(1)}(\mathbf{r}_1) + \ldots = \sum_i v\,\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i) + \theta \sum_i \sum_\alpha \frac{v}{2k}\,\frac{\partial^2\,\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)}{(\partial r_1^\alpha)^2} + \ldots,$$

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \theta F_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \ldots = \sum_{i \neq j} v^2\, \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)\, \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) +$$

$$+ \theta \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} \frac{v^2}{2k} \left( \frac{\partial^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)}{(\partial r_2^\alpha)^2}\, \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) + \frac{\partial^2 \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j)}{(\partial r_2^\alpha)^2}\, \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i) \right) + \ldots .$$

Для определения неизвестной пока величины $1/(2k)$ используем уравнение для первого по $\theta$ приближения, которое в несколько сокращенной записи будет иметь вид

$$\frac{v^2}{2k}\, \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha} \sum_{i \neq j} \sum_{\beta} \left( \frac{\partial^2 \delta_{1i}}{\left(\partial r_1^\beta\right)^2}\, \delta_{2j} + \frac{\partial^2 \delta_{2j}}{\left(\partial r_2^\beta\right)^2}\, \delta_{1i} \right) + v \sum_i \frac{\partial \delta_{1i}}{\partial r_1^\alpha} = 0.$$

Учитывая действие $\delta$-функции и снимая интеграл по $\mathbf{r}_2$, мы получим, что оба слагаемых, входящих в первый член, совершенно одинаковы. Далее, в силу симметрии решетки $\{\mathbf{R}_i\}$ и симметрии потенциала $\Phi$ по отношению к своему аргументу сумма по узлам, окружающим узел $\mathbf{R}_i$,

$$\sum_j \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}{\partial R_i^\alpha\, \partial R_i^\beta} = 0,$$

если только $\beta \neq \alpha$. Наконец, используя свойство $\delta$-функции

$$f'''(x)\, \delta(x) = -f''(x)\, \delta'(x),$$

снизим на единицу порядок производной от потенциала. Тогда получим

$$-\frac{1}{k} \sum_{i \neq j} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}{(\partial R_i^\alpha)^2}\, \frac{\partial \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)}{\partial R_i^\alpha} + \sum_i \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i) = 0,$$

откуда, учитывая симметрию самой $\delta$-функции, будем иметь

$$k = \sum_{j \neq 0} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R}_j)}{(\partial R_j^\alpha)^2} = \sum_{j \neq 0} \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_j).$$

Этот результат полностью соответствует физическому смыслу коэффициента $k$, являющегося характеристикой той параболической ямы, которая создается в окрестностях точки $\mathbf{r} = 0$ полями симметрично окружающих ее неподвижных в данном приближении узлов. Подставляя теперь полностью определенную структуру для $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ в функцию $F_2^{(1)}$ (через $F_1^{(1)} F_1^{(0)}$), получим, сразу учитывая симметрию по отношению к замене индексов $1 \leftrightarrow 2$,

$$\overline{H}_1^{(1)} = \frac{1}{2v^2} \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \theta \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} \frac{v^2}{2k} \cdot 2\, \frac{\partial^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)}{(\partial r_1^\alpha)^2}\, \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) =$$

$$= \frac{3}{2} \theta N \frac{1}{k} \sum_{j \neq 0} \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_j) = N \cdot \frac{3}{2} \theta,$$

откуда для внутренней энергии следует известный классический результат гармонического приближения

$$\mathscr{E} = N u_0 + 3N\theta.$$

В идейном отношении метод непосредственного температурного разложения, как мы видели, является упрощенным вариантом рассмотренного перед этим исследования интегрального уравнения для функции $\Delta(\mathbf{r})$ (не учтена даже в гармоническом приближении анизотропия эффективного потенциала $\widetilde{u}(\mathbf{r})$, определяющего функцию $\Delta(\mathbf{r})$, само поле $\widetilde{u}(\mathbf{r})$ определяется как создаваемое пространственно неразмазанными соседними частицами, упорядоченными по узлам $\{\mathbf{R}_i\}$ и т. д.). В первом приближении он дал, откровенно говоря, очень мало — только закон Дюлонга и Пти. От следующих приближений, связанных с сохранением более высоких производных от $\delta$-функции в аппроксимации $\Delta(\mathbf{r})$, следует ожидать учета ангармонических эффектов, однако уже при сделанных потерях получить достоверный их вклад в термодинамические характеристики кристалла оказывается достаточно сложно, даже если оставаться в рамках нулевого приближения теории самосогласованного поля $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$.

## § 2. Введение в статистическую теорию дискретных систем

В общем обсуждении проблем теории твердого тела, проведенном нами в гл. 2, § 4, п. б), мы уже отмечали, что в целом ряде случаев динамика микроскопического состояния твердого тела включает не только движения, связанные со смещениями узлов решетки, но и дискретные изменения состояний, которые могут происходить в каждом из узлов этой решетки. Если эти дискретные изменения в узлах не зависят друг от друга и не зависят от движений самой решетки, то их учет проводится на уровне теории идеальных систем (см. гл. 2, § 3 и 4). Если же они связаны друг с другом, то это в некоторых системах может проявиться макроскопически настолько заметно и настолько характерно, что становится возможным говорить об определенном классе явлений, обязанных своим возникновением такого рода взаимодействию узлов. В частности, этот вид микроскопического движения становится определяющим при физическом и теоретическом осмыслении причин появления бесконечных $\lambda$-выбросов теплоемкости и других явлений, характерных для фазовых переходов, происходящих в системах при сохранении рассматриваемой структуры кристаллической решетки.

Интересуясь теоретическим объяснением подобных аномалий, мы будем в связи с вышесказанным рассматривать достаточно идеализированную и формализованную, но физически все же осмысленную модель твердого тела. Во-первых, будем считать, что тепловое движение кристаллической решетки (которая, как и раньше в гл. 2, предполагается идеальной в геометрическом понимании) отделилось как в динамическом, так и статистическом смысле от внутренних движений ее узлов, т. е. не только гамильтониан системы распался на две независимые части $H = H_{\text{реш}} + H_{\text{внутр}}$, но и термодинамические величины (термодинамический потенциал и все получающиеся из него характеристики системы) тоже представляют собой сумму независимых частей, например $C = C_{\text{реш}} + C_{\text{внутр}}$. Это позволяет рассчитывать вклад в термодинамические характеристики, обусловленный внутренними движениями узлов, полностью игнорируя их поступательное движение (часть $C_{\text{реш}}$ при этом полагается как бы уже известной). Во-вторых, мы будем полагать, что внутренние состояния каждого (теперь уже «неподвижного») узла меняются дискретно (как мы увидим дальше, эта дискретность не обязательно связана с квантованностью внутренних степеней свободы каждой частицы), поэтому, как следствие пространственной фиксированности узлов, и взаимодействие их друг с другом будет ступенчатым, т. е.

тоже будет дискретным по своей интенсивности (при этом мы не исключаем взаимодействия частиц с внешним полем, которое вследствие дискретности их состояний тоже будет дискретным по величине).

Рассмотрим несколько примеров таких наиболее часто исследуемых дискретных систем (и в пространственном понимании, и в динамическом), в которых дискретность внутренних состояний (и дискретность взаимодействия друг с другом) является наипростейшей — включает только две возможности (мы увидим, что исследование даже такой в конструктивном плане простой модели в теоретическом смысле представляется достаточно сложным и включает целый ряд нерешенных проблем принципиального значения).

## а) Примеры дискретных систем

### 1) Модель ферромагнетика

Рассмотрим правильную пространственную решетку, в узлах которой расположены атомы, имеющие электронные оболочки. Их внешние электроны при соответствующих условиях (в металлах) могут потерять свою индивидуальную принадлежность, образуя свободный электронный газ во всей системе в целом (такую возможность мы рассмотрели в гл. 2, § 2, п. в)), внутренние же электроны пространственно локализованы — они связаны со своими узлами кристаллической решетки. Предположим для простоты (более сложные случаи рассматриваются аналогично), что имеется только один внутренний электрон в $s$-состоянии. Его нескомпенсированный магнитный момент равен собственному моменту электрона $\boldsymbol{\mu} = \beta\boldsymbol{\sigma}$, где $\beta = e\hbar/2mc$ — магнетон Бора, а $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma^{(x)}, \sigma^{(y)}, \sigma^{(z)})$ — известные спиновые матрицы Паули. Так как мы не интересуемся какими-либо другими движениями данного $i$-го атома, то будем определять внутреннее состояние $i$-го узла решетки квантовым числом $\sigma_i^{(z)} \equiv \sigma_i = \pm 1$. Взаимодействие магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_i$ с внешним полем $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ изобразится как $U_i = -\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{H} = -\beta H\boldsymbol{\sigma}_i$. Взаимодействие же узлов друг с другом определится главным образом не прямым спин-спиновым взаимодействием, а (как в квантовой теории молекулы водорода) будет связано с перекрытием электронных волновых функций, относящихся к различным узлам, и возникновением помимо классического кулоновского также и обменного взаимодействия узлов, знак которого существенно определяется взаимной ориентацией спинов рассматриваемых электронов. Так как оператор спинового обмена, введенный Дираком, имеет вид $P(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_j) = (1 + \boldsymbol{\sigma}_i\boldsymbol{\sigma}_j)/2$ (собственные значения этого оператора для параллельной и антипараллельной ориентаций спинов $\boldsymbol{\sigma}_i$ и $\boldsymbol{\sigma}_j$, как легко показать непосредственно, равны $+1$ и $-1$ соответственно), то взаимодействие $i$-го и $j$-го узлов можно записать как $U_{ij} = \text{const} - I(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\boldsymbol{\sigma}_i\boldsymbol{\sigma}_j)$, где $I(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ — величина, пропорциональная обменному интегралу.

Заметим теперь, что так как обменное взаимодействие определяется интегралом перекрытия электронных функций, то оно оказывается существенным только для ближайших соседних узлов, а так как расстояния между ними фиксированы, то это взаимодействие $I(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ для каждой координационной сферы (из которых важна по существу только первая, включающая ближайших соседей) превращается в константу, и мы приходим, суммируя это взаимодействие по всей решетке, фактически к однопараметрическому гамильтониану, который при сохранении только операторной по $\{\boldsymbol{\sigma}_i\} = \{\boldsymbol{\sigma}_1, \ldots, \boldsymbol{\sigma}_N\}$ части можно записать в виде

$$\mathscr{H} = -\beta H \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\sigma}_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} I(i, j)(\boldsymbol{\sigma}_i\boldsymbol{\sigma}_j)$$

или, в случае учета взаимодействия только ближайших соседей,

$$\mathscr{H} = -\beta H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i - \frac{1}{2} I \sum_{(ij)} (\sigma_i \sigma_j).$$

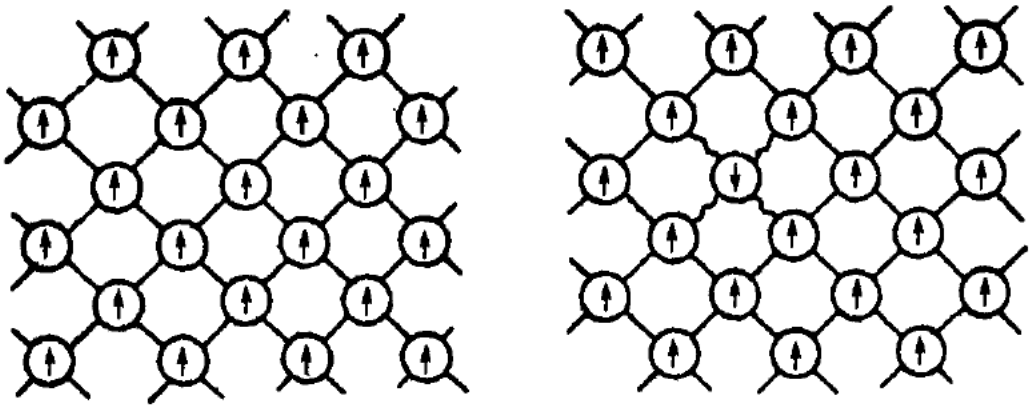
Этот гамильтониан определяет так называемую гейзенберговскую модель ферромагнетика (W. Heisenberg, P. Dirac, 1928).

Наряду с моделью Гейзенберга в теории дискретных систем рассматривают и ее упрощенный вариант: если спиновые векторы $\sigma_i$ заменить на их $z$-компоненты $\sigma_i^{(z)} \equiv \sigma_i = \pm 1$, то мы получим уже феноменологическую модель, предложенную Изингом (E. Ising, 1925), с гамильтонианом

$$\mathscr{H} = -\beta H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i \to j} I(i, j)(\sigma_i \sigma_j).$$

в котором квантовых операторов уже не осталось, есть только числа $\{\sigma_i = \pm 1\}$, разбросанные по узлам данной кристаллической решетки. В дальнейшем своем рассмотрении мы будем в основном ориентироваться на модель Изинга как более простую.

В связи с тем, что помимо набора $\{\sigma_i\}$ микроскопическое состояние более ничем не определяется, при рассмотрении систем Изинга и Гейзенберга несколько деформируется и сама терминология: никто уже не вспоминает, что по узлам решетки расположены атомы с электронными оболочками, говорят, что в узлах пространственной решетки находятся магнитные моменты $\mu_i = \beta\sigma_i$, которые могут иметь две ориентации и взаимодействие которых с полем $H$ и друг с другом определяется написанными выше формулами для $\mathscr{H}$.



*а*) *б*)

**Рис. 139.** Схематическое изображение основного состояния ферромагнитной системы (*а*) и возбуждения, связанного с переворотом одного из спинов (*б*); число ближайших соседей узла квадратной решетки $c = 4$. Прямыми линиями обозначено взаимодействие параляельных спинов ($U_{ij} = -I$), волнистыми — антипараляельных ($U_{ij} = +I$)

Обратим теперь внимание на особенности системы, связанные со знаком взаимодействия ближайших соседей (мы без особых на то оснований выбрали знак $U_{ij} = -I(i, j)\sigma_i\sigma_j$). Если $I > 0$, то энергетически более выгодной является параллельная ориентация близлежащих спинов, и при $\theta = 0$ основное (низшее по энергии) состояние системы будет представлять решетку из параллельно направленных магнитных моментов — состояние спонтанного намагничения, характерного для ферромагнетика, с максимально возможным намагничением $M = \beta N$ вдоль оси $z$ (рис. 139). Переворачивание одного спина в каком-либо из узлов решетки уменьшает

величину $M$ на $\beta$ и изменяет энергию упорядоченного состояния на величину $2cI$, где $c$ — число ближайших соседей. С ростом температуры таких нарушений становится все больше, и при $\theta$ порядка $cI$ следует ожидать, что спонтанная намагниченность исчезнет ($M = 0$ при $H = 0$) — система становится парамагнитной. Этот предварительный физический анализ позволяет нам рассчитывать на то, что данная модель с $I > 0$ в принципе может описывать состояния магнетика со спонтанной намагниченностью (т. е. ферромагнитную систему).

Отметим, что здесь, как и в § 1, п. е), возникает необходимость в доопределении фигурирующих в теории средних значений. Действительно, так как гамильтониан Гейзенберга при $H = 0$ инвариантен по отношению к поворотам системы, т. е. в системе $\mathscr{H} = -(1/2)\sum I_{ij}(\sigma_i\sigma_j)$ нет выделенных направлений, то, усредняя с помощью распределения Гиббса по всем микросостояниям системы, мы усредним и по углам тоже и поэтому всегда при любых значениях $\theta$ получим, что намагничение $M = N\beta\bar{\sigma}_i = 0$. Однако, если снять указанное вырождение $\mathscr{H}$, введя хотя бы затравочное внешнее поле $\nu H = (0, 0, \nu H)$, то спонтанная намагниченность установится вдоль заранее выбранной оси $z$ и при температуре ниже точки Кюри сохранится после выключения $\nu H \to 0$. Таким образом, те средние, которыми мы будем пользоваться при рассмотрении указанных выше моделей, — это *квазисредние* по Боголюбову.

Заметим еще, что ради простоты мы рассмотрели изотропную модель взаимодействия. Не исключено, что величина $I(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, например, вследствие структуры пространственной решетки имеет различные значения вдоль разных осей (например, $I_z > I_x = I_y$). В такой анизотропной модели вырождения уровней энергии по отношению к поворотам уже нет, и средние величины совпадают с квазисредними.

### 2) Модель антиферромагнетика

Если знак обменного взаимодействия противоположен рассмотренному выше, т. е. гамильтониан, например, изинговской системы имеет вид

$$\mathscr{H} = -\beta H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} I(i, j)\sigma_i\sigma_j, \quad I > 0,$$

то антипараллельная ориентация соседних спинов является более предпочтительной, чем параллельная, и основное состояние системы, условно изображенное на рис. 140, имеет структуру двух как бы вложенных друг в друга ферромагнитных подрешеток $A$ и $B$, намагниченных в противоположных направлениях. Если эти подрешетки $A$ и $B$ эквивалентны, как на рис. 140, и магнитные моменты в их узлах одинаковы по величине, $\beta_A = \beta_B$, то спонтанная намагниченность в случае $H = 0$ отсутствует, так как $M_A = -M_B$. Такая система называется антиферромагнетиком. Возможны и иные ситуации, когда в силу неэквивалентности подрешеток $A$ и $B$ или вследствие $\beta_A \neq \beta_B$ полной компенсации магнитных моментов $M_A$ и $M_B$ не происходит, $M_A + M_B = M \neq 0$. Такой нескомпенсированный антиферромагнетик иногда называют ферримагнетиком.

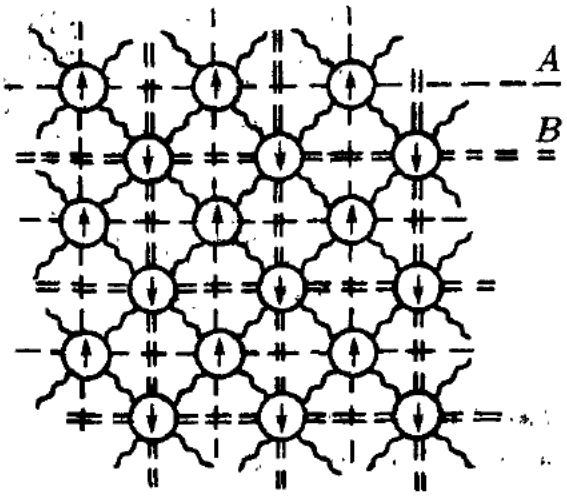



**Рис. 140.** Схематическое изображение структуры основного состояния скомпенсированного антиферромагнетика. Системы спинов $\sigma_i = 1$ и $\sigma_j = -1$ образуют две эквивалентные квадратные подрешетки $A$ и $B$ с противоположными ферромагнитного типа упорядочениями

В гейзенберговской системе количество возможностей, разных вариантов и частных случаев сильно возрастает. Помимо учета различий в структурах подрешеток и различного типа анизотропий взаимодействия $I(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ появляется возможность рассматривать случаи, когда векторы намагничения подрешеток $\mathbf{M}_A$ и $\mathbf{M}_B$ не лежат на одной прямой, а если угол между ними равен не $\pi$, а несколько меньше, то результирующее намагничение $\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B$, направленное почти поперек намагниченностям подрешеток, не компенсируется даже в случае $|\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B|$. Кроме того, реакция системы на внешнее поле $\mathbf{H}$ начинает зависеть от его направления, так, например, продольная реакция ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{M}_A$) по своему характеру та же, что и у изинговской системы, а поперечная ($\mathbf{H} \perp \mathbf{M}_A$), связанная уже с поворачиванием векторов $\mathbf{M}_A$ и $\mathbf{M}_B$ в направлении вектора $\mathbf{H}$, оказывается уже иной. Мы не будем здесь рассматривать этих интересных, но все же прикладных вопросов, ограничиваясь в дальнейшем рассмотрением только изинговской системы. Приведем для нее основные формулы:

$$Z(\theta, N, \beta H; I) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left\{\frac{\beta H}{\theta}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \pm \frac{I}{2\theta}\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j\right\},$$

$$\mathscr{F} = -\theta \ln Z, \quad M = -\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial H} = \sum_{\{\sigma_j\}}\sum_{i=1}^{N}\beta\sigma_i\frac{1}{Z}e^{-\mathscr{H}/\theta} = N\beta\sigma,$$

где суммирование при расчете статистической суммы $Z$ производится по всем возможным наборам $\{\sigma_i\} = (\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$, состоящим из плюс и минус единиц и где в ферромагнитном случае (все узлы решетки эквивалентны) $\sigma = \bar{\sigma}_i$, а в случае антиферромагнетика (две подрешетки с эквивалентными узлами) $\sigma = (1/2)(\overline{(\sigma_i)_A} + \overline{(\sigma_i)_B}) = (1/2)(\sigma_A + \sigma_B)$.

### 3) Бинарные сплавы типа замещения

Это сплавы типа CuAu, ZnCu, FeCo, FeCr и т. д., в которых одни атомы не «похищают» электроны у других, как в случае ионных кристаллов типа $Na^+Cl^-$, и изменение энергии, связанное с обменом местами атомов сорта $A$ и $B$, невелико и может быть порядка температуры $\theta$. Такие сплавы могут быть не обязательно 50-процентными, могут быть сплавы типа $Cu_3Au$ и т. д. Мы будем полагать, что взаимодействие атомов таково, что при $\theta = 0$ осуществляется упорядоченное их расположение антиферромагнитного типа, когда ближайшим соседом атома сорта $A$ являются атомы сорта $B$ и наоборот. Это состояние фактически изображено на рис. 140, где значение $\sigma_i = +1$ в узле надо сопоставить с атомом типа $A$, а значение $\sigma_i = -1$ — с атомом типа $B$.

Свяжем теперь двоичный язык чисел заполнения ячейки каким-либо атомом $n_i = 0, 1$ (нет — есть) с изинговскими символами $\sigma_i = +1, -1$ (вверх — вниз). Имеем с учетом двух сортов атомов

$$(n_A)_i = \frac{1+\sigma_i}{2} = \begin{cases} 1 — \text{в узле } i \text{ находится атом сорта } A, \\ 0 — \text{в узле } i \text{ нет атома сорта } A, \end{cases}$$

$$(n_B)_i = 1 - (n_A)_i = \frac{1-\sigma_i}{2} = \begin{cases} 0 — \text{в узле } i \text{ нет атома сорта } B, \\ 1 — \text{в узле } i \text{ находится атом сорта } B. \end{cases}$$

Общее число атомов каждого сорта, определяемое формулой $A_nB_m$, считается заданным:

$$N_A = \sum_i (n_A)_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{1+\sigma_i}{2}; \quad N_B = N - N_A = \sum_i (n_B)_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{1-\sigma_i}{2},$$

например, для 50-процентного сплава $AB$ имеем $N_A = N_B = N/2$. Пусть энергия взаимодействия узлов $i$ и $j$ (в основном это ближайшие соседи) равна $U_{AA}(i,j)$, если узлы заняты атомами $A$, $U_{BB}(i,j)$ — атомами $B$ и $U_{AB}(i,j)$ — если атомами разного сорта. Используя изинговские переменные $\sigma_i = \pm 1$, энергию взаимодействия этих узлов можно записать в виде единой формулы

$$U(i,j) = U_{AA}\frac{1+\sigma_i}{2}\frac{1+\sigma_j}{2} + U_{BB}\frac{1-\sigma_i}{2}\frac{1-\sigma_j}{2} + U_{AB}\frac{1-\sigma_i\sigma_j}{2} =$$
$$= \frac{U_{AA}+U_{BB}+2U_{AB}}{4} + \frac{U_{AA}-U_{BB}}{4}(\sigma_i+\sigma_j) + \frac{U_{AA}+U_{BB}-2U_{AB}}{4}\sigma_i\sigma_j,$$

а гамильтониан сплава — в виде суммы этих энергий $U(i,j)$ по всем узлам решетки. Так как микроскопические состояния решетки определяются наборами значений $\{\sigma_i\} = (\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$, подчиненными дополнительному условию $N_A = \text{const}$ (и автоматически условию $N_B = N - N_A = \text{const}$), то расчет канонической суммы сложен. Как и в теории идеальных газов (см. гл. 2, § 1), удобнее воспользоваться большим каноническим формализмом, — введя химические потенциалы $\mu_A$ и $\mu_B$ и сняв ограничивающее условие на выбор величин $\{\sigma_i\}$, рассчитывать большую каноническую сумму

$$\zeta = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left\{\frac{\mu_A N_A + \mu_B N_B}{\theta} - \frac{1}{\theta}\cdot\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} U(i,j)\right\}.$$

Если обозначить

$$E_0 = \frac{1}{8}\sum_i \big(U_{AA}(i,i_0) + U_{BB}(i,i_0) + 2U_{AB}(i,i_0)\big),$$

$$h = \frac{\mu_A - \mu_B}{2} - \frac{1}{4}\sum_i \big(U_{AA}(i,i_0) - U_{BB}(i,i_0)\big),$$

(в этих выражениях суммы по $i$ берутся фактически только по ближайшим соседям некоторого фиксированного узла $i_0$),

$$I(i,j) = \frac{1}{4}\big(U_{AA}(i,j) + U_{BB}(i,j) - 2U_{AB}(i,j)\big)$$

(эту величину мы будем считать положительной по крайней мере для ближайших соседей) и

$$\widetilde{\mathscr{H}} = -N\frac{\mu_A+\mu_B}{2} + NE_0 - h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} I(i,j)\sigma_i\sigma_j,$$

то сумма $\zeta$ просто совпадает с изинговской суммой $Z$, выписанной в предыдущем пункте:

$$\zeta = \exp\left\{\frac{1}{\theta}\left(N\frac{\mu_A+\mu_B}{2} - NE_0\right)\right\} Z_{Is}(\theta, N, h; I).$$

Введем формальное «намагничение» рассматриваемой системы

$$M = Nm = \theta \frac{\partial \ln \zeta}{\partial h}.$$

Тогда соотношения

$$N_A = \theta \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu_A} = \frac{N}{2}(1+m), \quad N_B = \theta \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu_B} = \frac{N}{2}(1-m),$$

в которых введенная выше величина $m$ определяется заданным составом сплава, будут служить уравнениями для определения химических потенциалов $\mu_A$ и $\mu_B$, которые затем надо будет исключить из получаемых с помощью термодинамического потенциала $\Omega = -\theta \ln \zeta$ выражений для макроскопических характеристик системы.

Таким образом, учет микроскопических движений, связанных с обменом местами атомов сорта $A$ и сорта $B$, полностью и без каких-либо феноменологических включений укладывается в изинговскую схему антиферромагнитного типа (мы положили, что для ближайших соседей $I(i, j) > 0$; в противном случае сплав при $\theta \to 0$ просто разделится на две чистые фазы $A$ и $B$).

**4) Модель решетчатого газа**

К дискретной системе с двоичным способом фиксации состояния в каждом узле пространственной решетки можно свести некоторые физические системы, не являющиеся по своей природе изначально дискретными. Рассмотрим один пример такого рода, связанный с расчетом (или оценкой) статистического интеграла классического неидеального газа:

$$Z = Z_0 Q = \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2} ve}{(2\pi\hbar)^3}\right]^N \int \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right\} \frac{d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N}{V^N}.$$

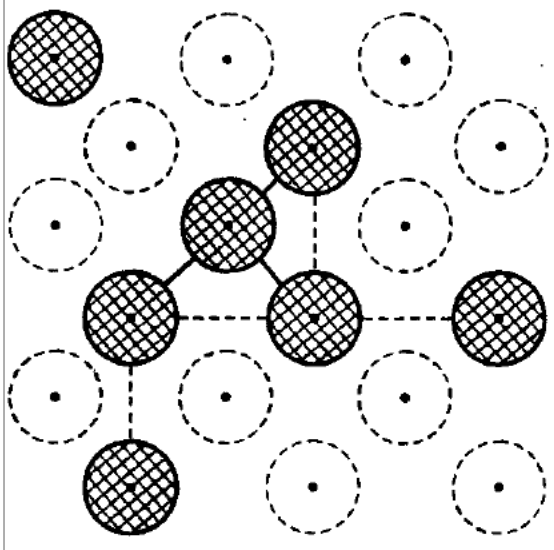


**Рис. 141.** Схематическое изображение пространственного расположения частиц в решетчатом газе. Взаимодействие частиц, находящихся по отношению друг к другу в 1-й координационной сфере, обозначено сплошными линиями, во 2-й — пунктирными. Число ячеек $W = 18$, число частиц $N = 7$

Идея упростить конфигурационный интеграл $Q$, разбив координатное пространство на отдельные ячейки, возникла в теории жидкого состояния (см. задачу 24). В плотной системе, когда среднее расстояние между частицами соизмеримо с их диаметром, каждая частица находится как бы в ячейке, образованной отталкивающими потенциалами соседних молекул (т. е. как бы в потенциальном ящике). В таком подходе много феноменологии: сложная и все время меняющаяся форма ячеек заменяется сферой некоторого эффективного радиуса, движение внутри ячейки считается свободным, взаимодействие между частицами из «соседних» ячеек не учитывается или аппроксимируется каким-либо примитивным способом и т. д. В связи с этим ячеечная модель жидкости не получила значительного теоретического развития.

Рассмотрим теперь близкую по физической идее к феноменологической ячеистой аппроксимации конфигурационного интеграла модель решетчатого газа (*lattice-gas* — «газ-решетка»). Разобьем область $V$ на $W$ ячеек объемом $w = V/W$, образующих правильную пространственную решетку $\{\mathbf{R}_i\}$, и разметим $N$ частиц системы ($N < W$) по этим

ячейкам (не более чем по одной; рис. 141). Частицы, находящиеся в узлах $\{\mathbf{R}_i\}$ решетки, как бы неподвижны, поэтому их взаимодействие друг с другом $\Phi(R)$ аппроксимируется ступенчатой функцией $\Phi(i,j)$ (рис. 142), причем взаимодействие ближайших соседей имеет характер притяжения.

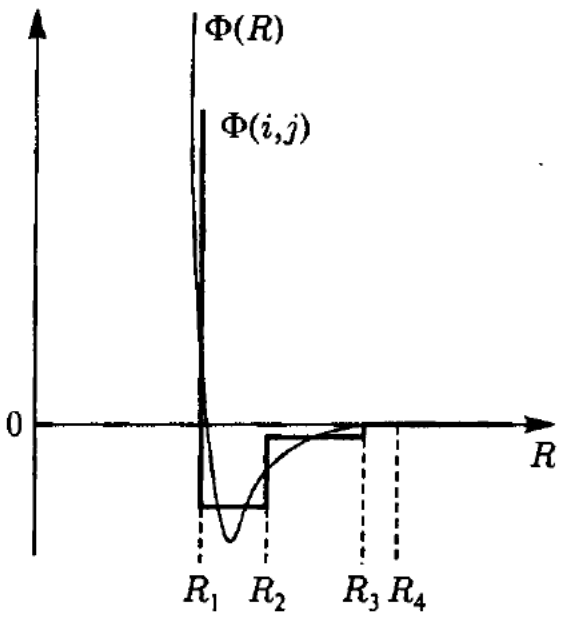



**Рис. 142.** Ступенчатая аппроксимация потенциала взаимодействия частиц в модели решетчатого газа ($R_i$ — радиусы координационных сфер для квадратной решетки)

Тогда, вводя числа заполнения узлов $n_i = (1+\sigma_i)/2$, имеем для энергии взаимодействия $H_1$ частиц друг с другом по существу изинговский гамильтониан антиферромагнитного типа

$$H_1 = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\Phi(i,j)\frac{1+\sigma_i}{2}\frac{1+\sigma_j}{2} =$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}J(i,j)(1+\sigma_i+\sigma_j+\sigma_i\sigma_j),$$

где

$$J(i,j) = -\frac{1}{4}\Phi(i,j) > 0.$$

Преимущества решетчатой модели перед ячеечной неоспоримы — она полностью микроскопическая с самого начала. Однако необходимо сразу отметить и ее физическую ограниченность. В ячеечной модели число ячеек совпадало с числом частиц $N$, объем ячейки являлся термодинамической переменной, а внутри ячейки частица все же двигалась (свободно или нет — это уже детали), поэтому импульс частицы сохранял свое первоначальное значение. В решетчатой модели объем ячейки $w$ фиксирован, его величина выбирается, по существу, равной собственному объему молекулы $\frac{4}{3}\pi r_0^3$, поэтому и число ячеек (или число узлов решетки) $W > N$. Частицы в узлах решетки считаются неподвижными (изменение микроскопического состояния — это их перескакивание из узла в узел). При этом, введя для описания микроскопического состояния дискретное пространство координат, мы сохраняем прежнюю форму для интеграла $Z_0$, при подсчете которого импульсы $\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N$ традиционно считались непрерывными от минус до плюс бесконечности и распределенными в соответствии с максвелловской формулой $w(\mathbf{p})$. Понятно, что, сделав координатное пространство дискретным, мы должны соответственным образом преобразовать и импульсную часть фазового пространства $(p, q)$, но это уже достаточно сложное дело, и мы будем простодушно полагать, что решетчатая аппроксимация касается только конфигурационного интеграла $Q$, сохраняя известную нам из теории идеальных газов часть $Z_0$ в неприкосновенности.

Итак, в решетчатой модели газа микроскопическое состояние системы определяется набором чисел $\{\sigma_i\} = (\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_W)$, подчиненных условно $N$-частичности:

$$N = \sum_{i=1}^{W}\frac{1+\sigma_i}{2}.$$

Заметим, что говорить о перестановках индексов частиц теперь просто бессмысленно, и мы должны снять множитель $1/N!$, появившийся при переходе $Z \to Z_{\text{кл}}$

(см. гл. 1, § 6). Имеем для канонической суммы

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}_N} \left( \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N w^N e^{-H_1/\theta},$$

где символом $\{\sigma_i\}_N$ отмечено то обстоятельство, что набор величин $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_w)$ должен удовлетворять условно $N$-частичности. Чтобы снять это условие, перейдем к большой статистической сумме, введя химический потенциал системы $\mu$ в качестве термодинамической переменной:

$$\zeta = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left\{ N \ln\left( w \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right) + \frac{\mu N}{\theta} - \frac{1}{\theta} H_1 \right\}.$$

Обозначая

$$E_0 = -\frac{1}{2} W \left( \mu + \theta \ln\left( w \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right) + \sum_j J(j, j_0) \right),$$

$$h = -\frac{1}{2} \left( \mu + \theta \ln\left( w \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right) + 2 \sum_j J(j, j_0) \right)$$

(в этих выражениях суммы по $j$ берутся фактически только по ближайшим соседям некоторого фиксированного узла $j_0$), мы получим связь большой канонической суммы $\zeta$ со стандартной изинговской суммой $Z_{Is}$:

$$\zeta = e^{-E_0/\theta} Z_{Is}(\theta, W, h; J).$$

Формальная «намагниченность» системы

$$M = \theta \frac{\partial \ln \zeta}{\partial h} = Wm,$$

как и в предыдущем случае, является величиной заданной, так как среднее значение $\bar{\sigma}_i = m$ входит в условие

$$N = \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu/\theta} = \frac{1}{2} W - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \zeta}{\partial h/\theta} = \frac{W}{2}(1 - m),$$

которое должно использоваться в качестве уравнения для химического потенциала $\mu$.

Ограничиваясь приведенными выше примерами, отметим, что существует целый класс дискретных систем, формальное описание которых отличается от описания исходной магнитной изинговской системы лишь обозначениями. Поэтому основная проблема теории — это расчет изинговской суммы $Z_{Is}(\theta, N, h; I)$, пересчет же результатов на язык других физических систем совершается уже на уровне макроскопической термодинамики.

### б) Понятие о ближнем и дальнем порядке

В дискретных системах пространственно упорядоченных узлов, которые мы рассматриваем в данном параграфе, само микроскопическое состояние, связанное с заполнением этих узлов числами $\sigma_i = \pm 1$ или $n_i = 0, 1$, также может быть охарактеризовано определенной степенью упорядочения. С качественной точки зрения это упорядочение можно разделить на два типа: возникающее в локальной

области около каждого узла решетки и то, которое может проявляться во всей системе в целом. Первое получило название *ближний порядок* (short range order), второе — *дальний порядок* (long range order).

Ближний порядок как явление характерен не только для дискретных систем. По своей природе — это поляризационный эффект: узел с определенным значением $\sigma_i = +1$ или $-1$ вследствие корреляции со своими соседями окружает себя преимущественно частицами с тем же (для ферромагнитных систем) или противоположным (для антиферромагнитных систем) значением $\sigma$ (в бинарном сплаве атом сорта $A$ окружает себя преимущественно атомами сорта $B$ и наоборот). Эта избирательность по отношению к выбору своих соседей приводит к упорядочению, но упорядочению локальному. Оно существует в принципе при любых температурах, как всякая корреляция сказывается на термодинамических характеристиках, но оно не связано непосредственно с фазовым переходом, происходящим в системе при температуре $\theta = \theta_\lambda$.

Для систем рассматриваемого типа характерным является также существование при температурах, меньших некоторой $\theta_\lambda$, называемой точкой Кюри, дальнего порядка. Именно его исчезновение при $\theta \to \theta_\lambda$ и связано с упомянутым выше фазовым переходом. На языке изинговского ферромагнетика это упорядочение состоит в том, что даже при $H = 0$, т. е. когда нет внешнего фактора, способствующего установлению в системе отличной от нуля намагниченности $M$, за счет взаимодействия узлов друг с другом (т. е. только за счет внутренних причин) устанавливается общее направление магнитных моментов — спонтанная намагниченность, или дальний порядок, величина которого и характеризуется отличным от нуля средним значением $\bar{\sigma}_i \equiv \sigma \neq 0$. Этот возникающий спонтанно коллективный эффект с феноменологической точки зрения можно связать с существованием внутри системы некоторого общего для всех узлов молекулярного поля, которое как бы выстраивает магнитные моменты в определенном порядке и которое этими же упорядоченными спинами и создается. Эта идея молекулярного поля была введена чисто феноменологически еще Вейссом (P. Weiss, 1907) для ферромагнетика, затем Неелем (L. Neel, 1932) для антиферромагнетика в каждой из его подрешеток и Брэггом и Вильямсом (W. Bragg, E. Williams, 1934) при рассмотрении процессов упорядочения в сплавах типа замещения.

Рассмотрим на примере ферромагнитной изинговской системы с взаимодействием только ближайших соседей, как явления упорядочения можно описать количественно (антиферромагнитная система и бинарный сплав рассматриваются аналогично, но чуть сложнее вследствие наличия двух подрешеток). Пусть микроскопическое состояние решетки задано, т. е. задан набор чисел $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$. Тогда, используя наряду с изинговскими символами $\sigma_i = \pm 1$ также и числа заполнения $(n_+)_i = (1 + \sigma_i)/2$ и $(n_-)_i = (1 - \sigma_i)/2$, можно записать общее число спинов с ориентацией вверх $N_+$ и вниз $N_-$ как

$$N_+ = \sum_i (n_+)_i, \quad N_- = \sum_i (n_-)_i = \sum_i (1 - (n_+)_i) = N - N_+,$$

а число пар соседей с одинаковой ориентацией спинов вверх $N_{++}$, вниз $N_{--}$ и с противоположной ориентацией $N_{+-}$ как

$$N_{++} = \frac{1}{2} \sum_{(ij)} (n_+)_i (n_+)_j,$$

$$N_{--} = \frac{1}{2}\sum_{\langle ij\rangle}(n_-)_i(n_-)_j = \frac{1}{2}\sum_{\langle ij\rangle}\bigl(1-(n_+)_i-(n_+)_j+(n_+)_i(n_+)_j\bigr) = \frac{Nc}{2} - cN_+ + N_{++},$$

$$N_{+-} = \sum_{\langle ij\rangle}(n_+)_i(n_-)_j = \sum_{\langle ij\rangle}\bigl((n_+)_i-(n_+)_i(n_+)_j\bigr) = cN_+ - 2N_{++},$$

где мы учли, что общее число узлов, число ближайших соседей у каждого узла и число связей ближайших соседей в системе равны соответственно

$$\sum_i 1 = N, \quad \sum_{\langle ij_0\rangle} 1 = c, \quad \frac{1}{2}\sum_{\langle ij\rangle} 1 = \frac{Nc}{2}.$$

Для того чтобы охарактеризовать дальнее упорядочение численно, введем параметр дальнего порядка $L$, равный средней по системе величине преобладания числа $N_+$ над $N_-$:

$$L = \frac{1}{N}\sum_i \sigma_i = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{2N_+ - N}{N}, \quad -1 < L < +1.$$

Параметр ближнего порядка $S$ можно определить как баланс числа упорядоченных друг по отношению к другу соседних пар $N_{++}$ и $N_{--}$ и числа неупорядоченных по спинам ближайших соседей $N_{+-}$, отнесенный к общему числу связей ближайших соседей в системе:

$$S = \frac{1}{Nc/2}\cdot\frac{1}{2}\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j = \frac{N_{++}+N_{--}-N_{+-}}{Nc/2} = \frac{4N_{++}-2cN_+ + Nc/2}{Nc/2}, \quad -1 < S < +1.$$

Заметим сразу, что энергия системы для простейшей изинговской системы с взаимодействием только ближайших соседей выражается через параметры $S$ и $L$ (или числа $N_{++}$ и $N_+$) сразу:

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}I\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j - h\sum_i\sigma_i = -N\left(\frac{cI}{2}S + hL\right) =$$

$$= -4IN_{++} + 2(Ic-h)N_+ - \left(\frac{1}{2}cI - h\right)N.$$

Но величины $L$ и $S$ (или $N_{++}$ и $N_+$), выражаясь сами через заданное состояние решетки $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$, не независимы друг от друга. Для основного состояния они согласованы: когда $N_+ = N$ (или $N_- = N$), то $N_{-+} = 0$ и $N_{--} = 0$ (или $N_{++} = 0$), поэтому значение $L = 1$ влечет за собой $S = 1$. В общем случае связать параметры $S$ и $L$ друг с другом или подсчитать степень вырождения энергии для состояния системы с заданными значениями $L$ и $S$ представляется задачей огромной трудности. Ее решение было бы эквивалентно определению главной по $N$ асимптотики изинговской суммы $Z_{Is}(\theta, N, h; I)$ (см. гл. 1, задача 25). К настоящему времени эта задача точно решена только для одномерной системы (E. Ising, 1925, см. задачу 26) и для двумерной решетки в частном случае $h = 0$ (L. Onsager, 1944). Последнее решение не только чрезвычайно интересно, но и уникально в статистической механике: Онсагер показал, что в отличие от одномерного случая в двумерной изинговской решетке происходит фазовый переход $\lambda$-типа с логарифмической особенностью теплоемкости в точке Кюри $\theta = \theta_0$. Решение этой задачи очень сложно. Онсагер использовал комбинаторный подход, другие авторы приходили к его решению несколько иными путями, но сверх результатов 1944 г. до сих пор не продвинулся никто. Мы не будем

здесь повторять это несомненно красивое, но все же очень сложное чисто математическое и имеющее специальный характер исследование. Трехмерные же дискретные системы исследуются только с помощью приближенных методов. Мы рассмотрим здесь только два из них, которые являются, во-первых, традиционными, во-вторых, качественными, т. е. достаточно иллюстративными с физической точки зрения, и, в-третьих, «всетемпературными», т. е. охватывающими область и $\theta \ll cI$, и $\theta \geqslant cI$, и область $\theta \sim cI$, в которой они хотя и качественно, но все же описывают фазовый переход от упорядоченного состояния с $L \neq 0$ к неупорядоченному с $L = 0$ (принципы построения низко- и высокотемпературных разложений мы уже обсудили в гл. 2, § 3; в применении к изинговской системе они использованы в задачах 27 и 28).

### в) Приближение Брегга—Вильямса

По своему физическому содержанию это приближение является еще одним примером использования идеи самосогласованного поля в теории кристаллического состояния (мы рассматривали этот вопрос в п. е) предыдущего параграфа). Здесь тоже каждый узел находится в поле окружающих его соседей, которых в трехмерных системах может быть более десятка (напомним, что число только ближайших соседей в гранецентрированной кубической и гексагональной плотной решетке равно 12), и поэтому корреляция какого-либо узла с одним из своих соседей смазывается его корреляцией с полем, создаваемым всеми остальными. На языке функций распределения эта физическая ситуация записывалась в нулевом (или главном) приближении как условие распадения двухчастичной функции распределения $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ на произведение одночастичных $F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2)$.

В нашей задаче мы запишем это условие как распадение среднего от произведения спиновых переменных $\langle\sigma_i\sigma_j\rangle$ на произведение средних $\langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle$, где угловыми скобками обозначено среднее арифметическое по узлам всей решетки для каждого ее микроскопического состояния $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$. На языке введенных нами величин $S = \langle\sigma_i\sigma_j\rangle$ и $L = \langle\sigma_i\rangle$, характеризующих ближний и дальний порядок, или величин $N_{++}$ и $N_+$ это приближение запишется как

$$S = L^2 \quad \text{или} \quad \frac{2N}{c}N_{++} = N_+^2.$$

Принимая эту аппроксимацию, мы можем характеризовать энергию микроскопического состояния системы $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$ только одним «квантовым числом» $L$:

$$\mathscr{H} = -\frac{NcI}{2}S - NhL = -N\left(\frac{Ic}{2}L^2 + hL\right),$$

а так как величина $L = (2N_+ - N)/N$ определяется только числом $N_+$, то степень вырождения этого энергетического уровня определяется простым комбинаторным множителем — числом способов выбрать задание $N_+$ узлов из общего их числа $N$:

$$\omega(L) = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N(1+L)\right)!\left(\frac{1}{2}N(1-L)\right)!},$$

который с использованием формулы Стирлинга $K! \overset{\text{as}}{=} (K/e)^K$ можно записать в виде

$$\omega(L) = \frac{N^N}{\left[\frac{N}{2}(1+L)\right]^{(N/2)(1+L)}\left[\frac{N}{2}(1-L)\right]^{(N/2)(1-L)}} =$$

$$= \exp\left\{-N\frac{1+L}{2}\ln\frac{1+L}{2} - N\frac{1-L}{2}\ln\frac{1-L}{2}\right\}.$$

Тогда статистическая сумма $Z$ запишется как однократная

$$Z = \sum_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)} e^{-\mathscr{H}/\theta} = \sum_L \omega(L) e^{-\mathscr{H}(L)/\theta} = \sum_L e^{Nw(L)},$$

где

$$w(L) = \frac{Ic}{2\theta}L^2 + \frac{h}{\theta}L - \frac{1+L}{2}\ln\frac{1+L}{2} - \frac{1-L}{2}\ln\frac{1-L}{2},$$

и для расчета ее главной асимптотики мы можем использовать теорему о максимальном слагаемом (см. гл. 1, задачу 24), или метод перевала. Обозначая точку, в которой функция $w(L)$ имеет экстремум, $w'(L_0) = 0$, буквой $\sigma = L_0$, получаем для величины $\sigma$ уравнение

$$0 = \frac{cI}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta} - \frac{1}{2}\ln\frac{1+\sigma}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1-\sigma}{2},$$

или

$$2\left(\frac{cI}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right) = \ln\frac{1+\sigma}{1-\sigma}.$$

Если взять экспоненту и перегруппировать члены, то это уравнение примет вид

$$\sigma = \operatorname{th}\left(\frac{cI}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right).$$

Для удельной свободной энергии (в расчете на узел решетки), намагничения, энтропии и внутренней энергии имеем

$$f = -\theta \ln Z^{1/N} = -\theta w(\sigma) = -\theta \ln 2 \operatorname{ch}\left(\frac{cI}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right) + \frac{cI}{2}\sigma^2,$$

$$s = -\frac{\partial f}{\partial \theta} = -\frac{1+\sigma}{2}\ln\frac{1+\sigma}{2} - \frac{1-\sigma}{2}\ln\frac{1-\sigma}{2},$$

$$\frac{M}{\beta N} = -\frac{\partial f}{\partial h} = \sigma, \quad \varepsilon = f - \theta s = -\frac{cI}{2}\sigma^2 - h\sigma.$$

Уравнение для равновесного значения параметра дальнего порядка $\sigma$, имеющего, как мы только что установили, физический смысл намагничения $M/(\beta N)$, совпадает с уравнением полуфеноменологической теории молекулярного поля Вейсса, его исследование и расчет намагничения и теплоемкости мы уже провели с достаточной полнотой в термодинамической части курса (см. том 1, задача 63, рис. 129–131). Поэтому ограничимся здесь только некоторыми замечаниями.

1. Согласно полученному решению в точке $\theta_0 = cI$ в системе при $h = 0$ происходит фазовый переход от упорядоченного состояния $\sigma \neq 0$ в неупорядоченное $\sigma = 0$. Но это не переход $\lambda$-типа, а только переход 2-го рода с конечным скачком теплоемкости $\Delta C = 3/2$ (при $h \neq 0$ этот скачок сглаживается и расплывается) и равной нулю теплоемкостью $C = 0$ во всей области $\theta > \theta_0$.

2. Использованное нами приближение $\langle\sigma_i\sigma_j\rangle = \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle$ является по своему характеру качественным, сделанным из общих физических соображений, и, как во всяких теориях, использующих идеологию самосогласованного поля, оценка этого приближения, которую можно сделать лишь после того, как построено улучшенное приближение, весьма сложна. Следует отметить, что получающиеся в этой схеме результаты в области $\theta \ll \theta_0$ и в случае $\theta \gg \theta_0$ при $h \neq 0$ полностью согласуются с результатами низших приближений, полученных с помощью регулярных методов в задачах 27 и 28.

3. Чем больше число $c$, т. е. число узлов, с которыми взаимодействует какой-либо данный узел решетки, тем концепция самосогласованного поля представляется более обоснованной. Полученное приближенное решение является точным, если число $c$ возрастает до максимального своего значения $c = N-1 \cong N$, т. е. когда каждый узел одинаково взаимодействует со всеми остальными узлами решетки. Ввиду того, что температура фазового перехода $\theta_0$ является неаддитивной термодинамической величиной, имеем

$$\theta_0 = cI = NI = N\frac{J}{N} = J,$$

т. е. интенсивность взаимодействия узлов обязана быть малой величиной $I = J/N$, $J = \text{const}$ (получается бесконечно слабое взаимодействие с бесконечно большим радиусом действия). Тогда, добавляя к изначальному изинговскому гамильтониану сумму с $i = j$ (и одновременно вычитая ее), имеем в пределе бесконечного радиуса действия $I(i, j)$

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} I(i,j)\sigma_i\sigma_j - h\sum_i \sigma_i \to \mathscr{H} = \frac{J}{2} - \frac{1}{2}\frac{J}{N}\left(\sum_i \sigma_i\right)^2 - h\sum_i \sigma_i,$$

что соответствует форме $\mathscr{H}(L)$, которую мы рассматривали выше как приближенную в смысле Брегга—Вильямса для реальной решетки с конечным взаимодействием соседей, расположенных друг по отношению к другу в ближайших координационных сферах (слагаемое $J/2$ несущественно, так как в пределе $N \to \infty$ выпадает из всех удельных величин). Несколько другим способом точный расчет статистической суммы для этой откровенно модельной системы будет произведен в задаче 29.

### г) Приближение Бете

Как это часто бывает в теоретической физике, основное достоинство приближения (у нас сейчас речь идет о приближении Брегга—Вильямса), заключающееся и в его эффективности, и в достаточной простоте (как математической, так и смысловой), включает в себя и основной его недостаток. Так, концепция самосогласованного поля, продиктовавшая нам приближение $\langle\sigma_i\sigma_j\rangle = \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle$ или $S = L^2$, сделала статистическую задачу решаемой (причем достаточно просто), но лишило параметр $S$ своей изначальной независимости. Это, в частности, привело к тому, что при $\theta > \theta_0$, когда $L = 0$, ближнее упорядочение (т. е. эффекты типа поляризационных) в системе отсутствует полностью, что с физической точки зрения выглядит неправдоподобно. Более того, любая аппроксимация $S = S(L)$ в случае $L = 0$ дает $S = \text{const}$, что для теплоемкости системы при $\theta > \theta_0$ означает $C = \partial\varepsilon/\partial\theta = 0$. Используя же регулярный метод — высокотемпературное $(\theta/\theta_0 \gg 1)$ разложение для статистической суммы изинговской системы, мы получили в задаче 27, что $C \cong (1/2c)(cI/\theta)^2 \neq 0$.

Путь преодоления (хотя бы частичного) этого общего для теорий, основывающихся на концепции молекулярного поля, недостатка ясен: необходимо учесть динамические корреляции каждого узла решетки с его ближайшими соседями, причем здесь речь идет не об исправлении изинговского гамильтониана, в котором все эти корреляции полностью отражены для каждого заданного микроскопического состояния $(\sigma_1, \sigma_2 \ldots, \sigma_N)$, а в аппроксимации его таким выражением, в котором энергия системы определялась не набором $\sigma_i = \pm 1$, а лишь одним значением параметра $L$, т. е. $\mathscr{H} = \mathscr{H}(L)$ (так как степень вырождения такого энергетического уровня $\omega(L)$ нам известна, то расчет статистической суммы уже можно будет, как это мы делали в п. б), провести на уровне оценки ее максимального слагаемого).

Расплата за реализацию подобной программы наступает мгновенно: так как аппроксимация $S = S(L)$ лишает параметр $S$ самостоятельного значения, то он должен зависеть не только от $L$ — единственного в нашем случае микроскопического параметра, но и от других, уже макроскопических параметров системы, в частности от температуры. А это сразу приводит к зависимости гамильтониана от температуры, что не соответствует исходным положениям механики (уровни энергии $E_n$ начинают зависеть от $\theta$) и гиббсовской статистики (если $E_n = E_n(\theta)$, то нарушается формула Гиббса—Гельмгольца $\mathscr{E} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} = \overline{E}_n$).

Бете в своем варианте проведения программы учета ближних корреляций узлов решетки (H. A. Bethe, 1935; K. Peierls, 1936) частично обошел эту трудность, оперируя только с функциями распределения больцмановского типа. Конечно, это лишь качественный подход, но он привел к успеху. Идея этого подхода заключается в следующем. Рассматриваются какой-либо узел решетки $i_0$ и группа окружающих его узлов $j$ (в первом приближении Бете — его ближайшие соседи, во втором приближении Бете — его соседи из двух ближайших к нему координационных сфер и т. д.). Вероятность какой-либо конфигурации чисел $\sigma_j$ в узлах этой группы определяется конструкцией из больцмановских факторов $\exp\{-I(j, i_0)/\theta\}$, учитывающих на равновесно-статистическом уровне динамическое взаимодействие центрального узла $i_0$ со своими соседями и внешним полем (если оно имеется), а влияние остальных узлов решетки, не входящих в данную группу, — как действие некоторого эффективного поля на внешние узлы группы. Величина этого поля неизвестна, и Бете, рассчитывая на получение качественного результата, обусловленного наличием ближнего порядка в системе, предложил в качестве дополнительной процедуры определять ее из требования равенства вероятности обнаружить узел решетки в состоянии $\sigma_i = +1$ для центрального узла $i_0$ и вероятности обнаружить в любом из узлов $j$ окружающей его группы то же значение $\sigma_j = +1$. Мы рассмотрим реализацию этой идеи для самого простого случая: изинговская система, как в п. б), — ферромагнитного типа; взаимодействие узлов — только с ближайшими соседями; внешнего поля нет; первое приближение Бете — центральный узел $i_0$, окруженный его ближайшими соседями.

Пусть состояние центрального узла $i_0$ характеризуется числом $\sigma_{i_0} = +1$ (спин вверх) и в его окружении находятся $k$ узлов (из общего числа ближайших соседей $c$) с тем же значением $\sigma_j$ и $(c-k)$ узлов с противоположным. Центральный узел взаимодействует только со своими ближайшими соседями, и энергия этого взаимодействия равна для ферромагнитной системы $-Ik + I(c-k)$, $I > 0$. Учет взаимодействия узлов, составляющих оболочку центрального, с остальной системой Бете предложил произвести на уровне идей молекулярного поля: энергия их взаимодействия с этим полем будет равна $-k\widetilde{h} + (c-k)\widetilde{h}$. Число способов реализовать состояние рассматриваемой группы с общей энергией $-(I+\widetilde{h})k + (I+\widetilde{h})(c-k)$ равно $\frac{c!}{k!(c-k)!}$ (число способов выбрать $k$ элементов из общего их числа $c$). Если же $\sigma_{i_0} = -1$ (центральный спин вниз), то энергия всей группы узлов будет равна: $-(-I+\overline{h})k + (-I+\widetilde{h})(c-k)$, а степень вырождения — та же, что и в предыдущем случае. Вероятности указанных состояний группы узлов будут равны соответственно

$$P_+(k) = \frac{1}{q}\frac{c!}{k!(c-k)!}e^{k(\alpha+\beta)}e^{-(c-k)(\alpha+\beta)},$$

$$P_-(k) = \frac{1}{q}\frac{c!}{k!(c-k)!}e^{-k(\alpha-\beta)}e^{(c-k)(\alpha-\beta)},$$

где мы обозначили ради удобства $\alpha = I/\theta$, $\beta = \tilde{h}/\theta$, а нормировочный множитель, определяемый из соотношения

$$1 = \sum_{k=0}^{c} (P_+(k) + P_-(k)),$$

равен с учетом формулы бинома Ньютона

$$q = (e^{\alpha+\beta} + e^{-\alpha-\beta})^c + (e^{-\alpha+\beta} + e^{\alpha-\beta})^c = (2\,\mathrm{ch}\,(\alpha+\beta))^c + (2\,\mathrm{ch}\,(\alpha-\beta))^c.$$

Исходя из чисто физических соображений, положим, что для каждого состояния решетки $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$ среднее относительное число частиц со спином вверх по всей системе $N_+/N$ совпадает со средним числом частиц с тем же спином по рассматриваемой группе из центрального узла и его ближайшего окружения:

$$\frac{N_+}{N} = \sum_{k=0}^{c} P_+(k) = \frac{[2\,\mathrm{ch}\,(\alpha+\beta)]^c}{[2\,\mathrm{ch}\,(\alpha+\beta)]^c + [2\,\mathrm{ch}\,(\alpha-\beta)]^c},$$

а среднее по всей системе число связей $(++)$, т. е. число $N_{++}/(cN/2)$, — со средним числом таких связей в рассматриваемой группе узлов:

$$\frac{N_{++}}{cN/2} = \frac{1}{c}\sum_{k=0}^{c} kP_+(k) = \frac{1}{q}e^{\alpha+\beta}[2\,\mathrm{ch}\,(\alpha+\beta)]^{c-1} = \frac{1}{1+e^{-2\alpha-2\beta}}\frac{N_+}{N}.$$

Величина $N_+$ непосредственно связана с параметром дальнего порядка, $N_+/N = (L+1)/2$, а $N_{++}$ — с параметром ближнего порядка:

$$S = \frac{4N_{++}}{Nc/2} - \frac{4N_+}{N} + 1 = -2(L+1)\frac{e^{-2\alpha-2\beta}}{1+e^{-2\alpha-2\beta}} + 1 = \mathrm{th}\,(\alpha+\beta) - L(1-\mathrm{th}\,(\alpha+\beta))$$

(сразу отметим, что теперь при $L = 0$ у нас $S \neq 0$). Величина $\beta = \tilde{h}/\theta$ и $L$ непосредственно выражаются друг через друга

$$\left(\frac{N_+}{N}\right)^{-1} = \frac{2}{L+1} = 1 + \left(\frac{\mathrm{ch}\,(\alpha-\beta)}{\mathrm{ch}\,(\alpha+\beta)}\right)^c = 1 + \left(\frac{e^{\alpha-\beta}+e^{-\alpha+\beta}}{e^{\alpha+\beta}+e^{-\alpha-\beta}}\right)^c,$$

откуда следует

$$\frac{1-L}{1+L} = \left(\frac{e^{-2\alpha}+e^{-2\beta}}{1+e^{-2\alpha-2\beta}}\right)^c, \quad \text{или} \quad e^{-2\beta} = \frac{z-e^{-2\alpha}}{1-ze^{-2\alpha}}, \quad z = \left(\frac{1-L}{1+L}\right)^{1/c}.$$

Далее следовало бы подставить величину $S$, выраженную через $L$, в гамильтониан $\mathscr{H} = -N(cI/2)S(L,\alpha)$, степень вырождения состояния с заданным значением $L$ определяется, как и в п. б), величиной $\omega(L)$, и мы получили бы возможность оценить главную асимптотику статистической суммы $Z$ по ее максимальному слагаемому

$$\omega(\sigma)\exp\left\{N\frac{cI}{2\theta}S(\sigma,\alpha)\right\} \overset{\text{as}}{=} e^{-\mathscr{F}/\theta},$$

где $\sigma = \sigma(I,\theta)$ — та величина $L$, при которой этот максимум имеет место. При этом в силу условия $\partial\mathscr{F}(\theta,\sigma)/\partial\sigma = 0$, являющегося уравнением для $\sigma = \sigma(I,\theta)$, мы не испортили бы соотношение Гиббса—Гельмгольца и получили, что удельная внутренняя энергия $\varepsilon = \mathscr{E}/N = -(cI/2)S(\sigma,\theta)$. Все эти выкладки представляют

несложные операции, но долгие и откровенно неинтересные (тем более что в конце своем они все равно упираются в необходимость проведения численных расчетов).

Бете же использовал другой, чисто физический подход к определению параметра $\beta$. Он предложил в качестве условия внутренней согласованности всего подхода приравнять вероятность обнаружить в узле $i = i_0$ значение $\sigma_{i_0} = +1$

$$\frac{N_+}{N} = \sum_{k=0}^{c} P_+(k) = \frac{1}{q}(e^{\alpha+\beta} + e^{-\alpha-\beta})^c$$

вероятности найти соседа этого узла с тем же значением спина:

$$\frac{\bar{k}}{c} = \frac{1}{c}\sum_{k=0}^{c} k(P_+(k) + P_-(k)) = \frac{1}{q}\left[e^{\alpha+\beta}(e^{\alpha+\beta} + e^{-\alpha-\beta})^{c-1} + e^{-\alpha+\beta}(e^{-\alpha+\beta} + e^{\alpha-\beta})^{c-1}\right].$$

Приравнивая эти выражения и сокращая левую и правую части на $e^{\beta c}$ и на $[2\operatorname{ch}(\alpha+\beta)]^{c-1}/q$, получаем

$$e^{\alpha} + e^{-\alpha}e^{-2\beta} = e^{\alpha} + e^{-\alpha}\left(\frac{e^{-\alpha} + e^{\alpha}e^{-2\beta}}{e^{\alpha} + e^{-\alpha}e^{-2\beta}}\right)^{c-1},$$

откуда следует трансцендентное уравнение для $\beta = \tilde{h}/\theta$:

$$\beta = \frac{c-1}{2}\ln\frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}e^{-2\beta}}{e^{-\alpha} + e^{\alpha}e^{-2\beta}} = f(\alpha, \beta).$$

Исследование этого уравнения, которое мы проведем с помощью графического сопоставления изображенных на рис. 143 левой и правой его частей как функций $\beta$, в общих чертах повторяет исследование трансцендентного уравнения для намагничения в теории магнитного поля Вейсса (см. том 1, задача 63 и рис. 124; напомним, что это же решение завершает исследование изинговской системы в приближении Бретта—Вильямса). Согласно этому уравнению и рис. 143 критическая температура $\theta_0$ (или критическое значение $\alpha_0 = I/\theta_0$), определяемая из условия

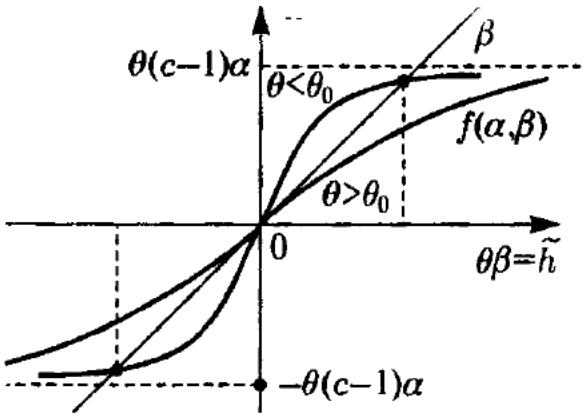



**Рис. 143.** К графическому исследованию уравнения первого приближения по Бете для эффективного поля $\tilde{h} = \theta\beta$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\beta} = \frac{\partial f(\alpha,\beta)}{\partial\beta}\bigg|_{\beta=0}, \quad \text{или} \quad 1 = (c-1)\operatorname{th}\alpha_0,$$

равна (в отношении к критической температуре по Бреггу—Вильямсу, равной $cI$)

$$\frac{\theta_0}{cI} = \frac{2}{c}\left[-\ln\left(1 - \frac{2}{c}\right)\right]^{-1}.$$

В области $\theta > \theta_0$ существует только одно решение $\beta = 0$, соответствующее случаю отсутствия дальнего порядка $L = 0$. Это решение дает

$$S = \operatorname{th}\alpha = \operatorname{th}\frac{I}{\theta} > 0, \quad \varepsilon = -\frac{cI}{2}\operatorname{th}\frac{I}{\theta},$$

$$C = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} = \frac{(1/2c)(cI/\theta)^2}{\operatorname{ch}^2(I/\theta)}$$

(заметим сразу, что полученная формула для теплоемкости при $\theta \gg cI$ дает согласованный с высокотемпературным разложением результат $C = (cI/\theta)^2/(2c)$).

В области $\theta < \theta_0$ уравнение имеет два симметричных решения (тривиальное решение $\beta = 0$ не соответствует устойчивому состоянию системы), отличающихся друг от друга знаком и соответствующих состояниям системы с отличной от нуля спонтанной намагниченностью, равной в единицах максимальной намагниченности $\overline{(N_+ - N_-)}/N = \sigma$. Так как для функции $f(\alpha, \beta)$ точка $\beta = 0$ является точкой перегиба, то в области $\theta \lesssim \theta_0$, когда $\beta \ll 1$, уравнение для $\beta$ принимает вид

$$\beta \cong \left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{\beta=0} \beta + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 f}{\partial \beta^3}\right)_{\beta=0} \beta^3.$$

Поэтому его решение, как и в полуфеноменологической теории фазовых переходов Ландау (см. том 1, § 6, п. и)), приводит к конечному скачку теплоемкости, т. е. приближение Бете, как и приближение Брегга—Вильямса, описывает фазовый переход, связанный с исчезновением дальнего порядка, как фазовый переход второго рода. Не уточняя далее деталей этого перехода, приведем только графики теплоемкости, получаемые в этих приближениях (рис. 144). Конечно же, изображенное на этом рисунке температурное поведение теплоемкости существенно не дотягивает до $\lambda$-кривой. От полуфеноменологических теорий не следует ожидать подобных триумфальных результатов. Однако анализ изинговской системы, проведенный на основе простых в техническом отношении и вполне «физических» приближений Брегга—Вильямса и в особенности Бете показал, что если фазовый переход в дискретной системе связан с исчезновением при критической температуре дальнего порядка, то «крутизна» графика теплоемкости в области критической точки и ее поведение в надкритической области существенно определяются ближним упорядочением в системе.

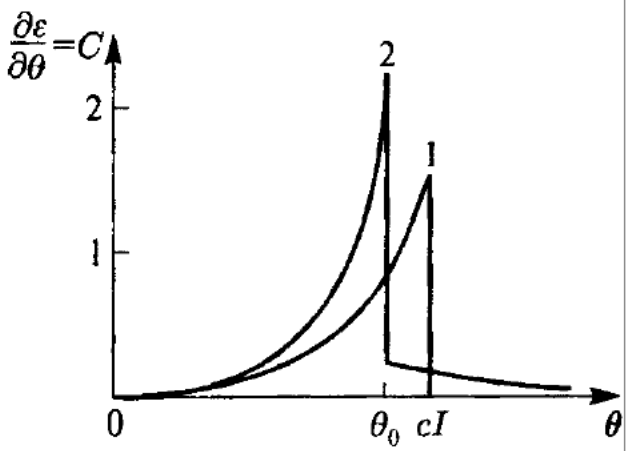



**Рис. 144.** Характер температурной зависимости темплоемкости изинговской системы согласно приближениям Брегга—Вильямса (1) и Бете—Пайерлса (2) (число ближайших соседей $c = 12$)

Отметим, наконец, что с увеличением числа соседей $c$ точно обсчитываемая группа узлов становится все обширнее и физическая концепция Бете представляется все более убедительной. В пределе же, когда узел $i_0$ одинаково взаимодействует со всеми узлами решетки (этот условный предел мы рассмотрели в п. в) и задаче 28), результаты теории Бете переходят в результаты Брегга—Вильямса, являющиеся в этом пределе, как мы показали, точными. Действительно, при $c \to N$ имеем

$$\theta_0 \to cI = J, \quad \alpha = \frac{I}{\theta} = \frac{J}{\theta N} \to 0, \quad f(\alpha, \beta) = \frac{c-1}{2} \ln \frac{1 + \alpha \operatorname{th} \beta}{1 - \alpha \operatorname{th} \beta} \to J \operatorname{th} \beta$$

и поэтому, обозначая $\beta = \theta_0 \sigma/\theta$, мы получаем уравнение $\sigma = \operatorname{th}(\theta\sigma/\theta_0)$, совпадающее с уравнением для параметра дальнего порядка (или намагничения) в приближении Брегга—Вильямса (или Вейсса).

### д) Вариационный принцип Боголюбова

Можно показать, что полученные в предыдущих разделах этого параграфа результаты, основанные частично на полукачественных соображениях и оценке

максимального слагаемого статистической суммы изинговской системы, являются следствием вариационного подхода к оценке этой суммы. Так как вариационная теорема Боголюбова, лежащая в основе статистического вариационного принципа, имеет общее значение и используется не только в применении к дискретным системам, докажем ее здесь в общем виде (Н. Н. Боголюбов, 1956).

**1) Основная формула вариационного принципа Боголюбова**

Рассмотрим статистическую сумму

$$Z = \sum_n e^{-E_n/\theta} = \sum_n \langle n|e^{-H/\theta}|n\rangle = \mathrm{Sp}\{e^{-H/\theta}\}$$

(полученная выше с помощью энергетического представления, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, запись суммы $Z$ через шпур от экспоненциального оператора $e^{-H/\theta}$ удобна, так как согласно задаче 33 она универсальна в любом представлении) и разобьем оператор Гамильтона $H$ на две части $H = H_0 + H_1$. Тогда, положив (см. задачу 34)

$$A = -\frac{H_0}{\theta}, \quad B = -\frac{H_1 - S}{\theta}, \quad \lambda = 1,$$

где $S$ — некоторый параметр, не являющийся оператором (или, как говорят, $C$-число), который мы выберем несколько позже, и используя свойство выпуклости величины, установленное в задаче 34,

$$\mathrm{Sp}\{e^{(A+\lambda B)}\} \geqslant \mathrm{Sp}\{e^A\} + \lambda\,\mathrm{Sp}\{Be^A\},$$

имеем после умножения левой и правой частей этого неравенства на величину $e^{-S/\theta} \geqslant 0$

$$\mathrm{Sp}\exp\left\{-\frac{H_0 + H_1}{\theta}\right\} \geqslant e^{-S/\theta}\left(\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} - \mathrm{Sp}\,\frac{H_1 - S}{\theta}e^{-H_0/\theta}\right).$$

Определим теперь величину $S$ из условия максимума правой части этого неравенства. Это дает

$$S = \frac{\mathrm{Sp}\, H_1 e^{-H_0/\theta}}{\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}},$$

и мы получаем искомую основную формулу для оценки свободной энергии системы $\mathscr{F} = -\theta \ln Z$ сверху:

$$\mathscr{F} = -\theta \ln \mathrm{Sp}\, e^{-H/\theta} \leqslant \Psi = -\theta \ln \mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} + \frac{\mathrm{Sp}\, H_1 e^{-H_0/\theta}}{\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}}.$$

Правая часть этого неравенства $\Psi$ определяет верхнюю границу свободной энергии $\mathscr{F}(\theta, V, a, N)$ и является функцией параметров разделения $\beta = (\beta_1, \beta_2, \ldots)$ гамильтониана $H$ на части $H_0(\beta)$ и $H_1(\beta) = H - H_0(\beta)$. Исследуя на основе общих принципов условия термодинамической устойчивости состояния системы (см. том 1, § 6), мы показали, что при фиксированных переменных $(\theta, V, a, N)$ равновесное термодинамическое состояние системы соответствует минимальному значению потенциала $\mathscr{F}$. Величина $\Psi(\theta, V, a, N; \beta)$ лежит выше $\mathscr{F}(\theta, V, a, N)$, но наилучшая оценка свободной энергии получится тогда, когда эти параметры $\beta$ будут определены из условия минимума верхней границы свободной энергии, причем условие $\Psi(\theta, V, a, N; \beta) = \min$ определит наилучший с термодинамической точки зрения выбор параметров $\beta = \beta(\theta, V, a, N)$.

Естественно, что для реального осуществления этой программы выбор гамильтониана $H_0$ должен быть сделан так, чтобы величина $Z_0 = \mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}$ и средние по распределению $e^{-H_0/\theta}$ считались бы до конца. Те же соображения используются для выбора $H_0$ и при построении теории возмущений, поэтому сравним вариационную оценку термодинамического потенциала $\mathscr{F}$ с той, которая получается по термодинамической теории возмущений (см. дополнение к задаче 36) в случае $\langle H_1\rangle_0/\theta \ll 1$. Ограничиваясь первой высокотемпературной поправкой, имеем

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_0 - \theta \ln \langle V(1)\rangle_0 = \mathscr{F}_0 - \theta \ln \left( 1 - \frac{1}{\theta} \frac{\mathrm{Sp}\left\{ \int\limits_0^1 d\tau e^{H_0/\theta\tau} H_1 e^{-H_0/\theta\tau} e^{-H_0/\theta} \right\}}{\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} + \ldots} \right).$$

Производя циклические перестановки под знаком шпура и учитывая, что $e^{-H_0/\theta}$ и $e^{\pm H_0\tau/\theta}$ перестановочны друг с другом, получим

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_0 + \langle H_1\rangle_0 + \ldots \cong \mathscr{F}_0 + \langle H_1\rangle_0 = \Psi,$$

т. е. в высокотемпературной области вариационная оценка смыкается с оценкой свободной энергии по термодинамической теории возмущений.

В области $\theta \to 0$ имеем, обозначая минимальное собственное значение оператора $H_0$ буквой $E_0$ (т. е $H_0|0\rangle = E_0|0\rangle$) и буквой $\Omega_0$ — степень вырождения этого уровня,

$$\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}\big|_{\theta\to\theta} = \Omega_0 e^{-E_0/\theta}\left( 1 + \frac{\Omega_1}{\Omega_0} \exp\left\{ - \frac{E_1 - E_0}{\theta} \right\} + \ldots \right) \to \Omega_0 e^{-E_0/\theta}.$$

Поэтому вариационная оценка свободной энергии системы $\mathscr{F}$ при $\theta \to 0$, которая в соответствии с III началом термодинамики должна стремиться к низшему энергетическому уровню $E$ системы $H = H_0 + H_1$, приобретает вид известного вариационного приема в квантовой механике

$$E \leqslant E_0 + \langle 0|H_1|0\rangle = \langle 0|H_0 + H_1|0\rangle,$$

и в этом смысле статистическая вариационная оценка $\mathscr{F}$ может считаться обобщением на случай не равных нулю температур квантовомеханической оценки энергии основного состояния системы.

В промежуточной области температур вариационная оценка является, естественно, интерполяционной. Ее успех во многом зависит от того, как выбран оператор $H_0$ и какие в него включены вариационные параметры (в теории возмущений гамильтониан $H_0$ таких параметров вообще не включает). Так как эти параметры затем определяются из уравнений минимизации, решения которых могут оказаться и не бесконечно гладкими функциями температуры и других термодинамических параметров, то появляется возможность описать (хотя и в вариационном приближении) фазовые переходы 1-го и 2-го родов, которые могут происходить в изучаемых системах именно в области промежуточных температур. Напомним, что для того, чтобы получить разрывную функцию, рассчитывая ее с помощью регулярного метода (в нашем случае с помощью низко- или высокотемпературных разложений), необходимо отсуммировать бесконечную последовательность членов ряда.

Выбор структуры оператора $H_0$ допускает, конечно, произвол, разумно регулируемый дополнительными физическими соображениями, но практически операторная структура $H_0$ предопределена: она выбирается той же, что у соответствующего типа идеальной системы (по той простой причине, что иных задач точно мы решать

не умеем). Однако при этом эти свободные состояния берутся с новыми весами, играющими роль нового, эффективного спектра возбуждений (или эффективных полей типа молекулярного), которые определяются наилучшим образом с помощью уравнений минимизации, и учитывающими определенную часть эффектов взаимодействия частиц рассматриваемой системы. В следующем разделе этого параграфа мы в качестве примера используем вариационный метод для исследования дискретных систем (И. А. Квасников, 1956). Вообще же он может быть применен и при рассмотрении непрерывных систем типа газа и даже в квантовой статистике, например в теории сверхпроводимости, где в качестве вариационных параметров выступают коэффициенты $u-v$-преобразования операторных амплитуд, при этом варьирование по ним фактически означает, что в вариационную проблему включается не только определение наилучшим образом спектра возбуждений системы, но и наилучший «поворот» для пространства функций, описывающих эти возбуждения над новым основным состоянием системы.

Оценка потенциала $\mathscr{F}$ с помощью вариационного принципа — это, конечно, приближенный метод, и как всякий приближенный метод он имеет недостатки. Основной из них заключается в том, что, не являясь регулярной процедурой, вариационная оценка не дает возможности, оставаясь в рамках метода, оценить степень точности получаемых результатов, особенно в той области, где регулярные методы неприменимы ввиду отсутствия для их разработки удобного и реалистического малого параметра. Именно в этой наиболее интересной области результаты вариационной оценки носят в общем случае лишь качественный характер.

**2) Применение к исследованию изинговской ферромагнитной системы**

Рассмотрим, как и в предыдущих пп. б)–г) настоящего параграфа, дискретную систему, характеризуемую гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{ij} I(i,j)\sigma_i\sigma_j - h\sum_i \sigma_i,$$

где $i$ и $j$ пробегают значения $(1, 2, \ldots, N)$. В соответствии с физическими представлениями об эффективном молекулярном поле и общими требованиями, предъявляемыми к оператору $H_0$, выберем

$$H_0 = -\tilde{h}\sum_i \sigma_i,$$

где $\tilde{h}$ — неизвестная величина, общая для всех узлов решетки, которая будет использоваться в качестве вариационного параметра задачи. Выбор для $H_0$ структуры гамильтониана идеальной системы магнитных моментов, взаимодействующих только с внешним полем, — это своеобразное нулевое приближение вариационного подхода. Сразу имеем, обозначив $\tilde{h}/\theta = \beta$, для нулевой суммы

$$Z_0 = \prod_{i=1}^{N}\sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta\sigma_i} = (2\operatorname{ch}\beta)^N,$$

для среднего значения величины $\sigma_i$ —

$$\overline{\sigma_i} \equiv \sigma = \frac{\sum_{\sigma_i=\pm 1}\sigma_i e^{\beta\sigma_i}}{\sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta\sigma_i}} = \frac{1}{N}\frac{\partial \ln Z_0}{\partial\beta} = \operatorname{th}\beta$$

и для средней энергии системы —

$$\mathscr{E} = \overline{H} = -N\,h\sigma - \frac{1}{2}NcI\sigma^2 = N\left(-h\sigma - \frac{\theta_0}{2}\sigma^2\right),$$

где мы обозначили, введя эффективное значение $I$ и число ближайших соседей $c$,

$$\sum_{ij} I(i,j) = NcI = N\theta_0.$$

Учитывая, что

$$H_1 = H - H_0 = (-h + \theta\beta)\sum_i \sigma_i - \frac{1}{2}\sum_{ij} I(i,j)\sigma_i\sigma_j$$

и что при сделанном выборе $H_0$ среднее от произведения спиновых операторов распадается на произведение средних, $\overline{\sigma_i\sigma_j} = \overline{\sigma_i}\,\overline{\sigma_j} = \sigma^2$, получаем для верхней границы удельной свободной энергии

$$\frac{1}{N}\Psi = -\theta \ln 2 \operatorname{ch}\beta + (-h + \theta\beta)\sigma - \frac{\theta_0}{2}\sigma^2 = -\theta \ln 2 \operatorname{ch}\beta + (-h + \theta\beta)\operatorname{th}\beta - \frac{\theta_0}{2}\operatorname{th}^2\beta,$$

минимизация которой по параметру $\beta$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{N}\Psi = -\theta\operatorname{th}\beta + (-h + \theta\beta)\frac{1}{\operatorname{ch}^2\beta} + \theta\operatorname{th}\beta - \frac{\theta_0}{2}2\operatorname{th}\beta\frac{1}{\operatorname{ch}^2\beta} = 0$$

дает уравнение

$$\beta = \frac{h}{\theta} + \frac{\theta_0}{\theta}\operatorname{th}\beta.$$

Учитывая, что $\operatorname{th}\beta = \sigma$, что позволяет исключить параметр $\beta$ из обоих частей этого равенства, получаем уже знакомое нам уравнение теории молекулярного поля Вейсса

$$\sigma = \operatorname{th}\frac{h + \theta_0\sigma}{\theta}$$

(оно и его следствия подробно исследованы в термодинамической части курса, см. том 1, задачу 63). Таким образом, простейший (из физически осмысленных) выбор гамильтониана $H_0$ привел нас к статистическому обоснованию приближения Бретта—Вильямса, эквивалентного, как мы только что показали, простейшему способу вариационной оценки свободной энергии изинговской системы.

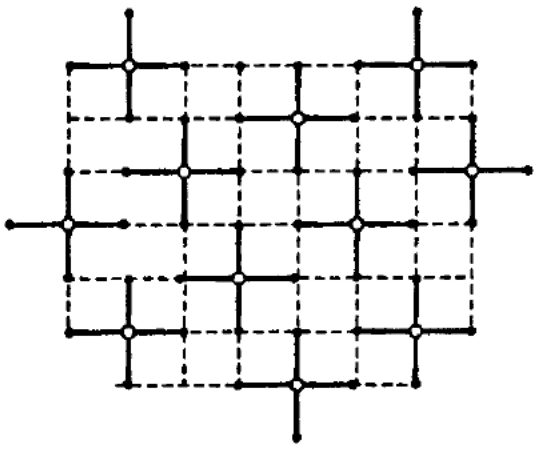


**Рис. 145.** Выделение групп Бете в плоской квадратной решетке. Кружками обозначены центральные узлы, точками — узлы, составляющие их окружение

Для улучшения приближения Бретта—Вильямса необходимо, как это ясно из предыдущего, использовать другую, более сложную структуру гамильтониана $H_0$. Здесь много возможностей, но мы сдержим нашу фантазию и для построения первого вариационного приближения намеренно ограничимся выбором такой конструкции для $H_0$, которая полностью соответствовала бы идеям первого приближения по Бете (тем самым мы сможем оценить это полуфеноменологическое приближение). Как и в п. г) этого параграфа, ограничимся для простоты случаем $h = 0$ (внешнего поля нет).

Итак, возьмем за основу построения $H_0$ первую группу Бете. Это — центральный узел $i_0$, взаимодействующий со всеми своими $c$ ближайшими соседями, образующими его окружение, а взаимодействие последних с остальной системой учитывается как взаимодействие с некоторым эффективным полем $\tilde{h}$. Так как в рассматриваемой решетке в целом $N$ узлов, то систему можно представить как $N/(1+c)$ не имеющих общих узлов групп Бете (на рис. 145 они изображены для случая простой квадратной решетки), а общий нулевой гамильтониан — как сумму гамильтонианов отдельных групп:

$$H_0 = \sum_{i_0=1}^{N/(c+1)} H(i_0), \quad \text{где} \quad H(i_0) = -I\sigma_{i_0}\sum_{j=1}^{c}\sigma_j - \tilde{h}\sum_{j=1}^{c}\sigma_j.$$

Нулевая статистическая сумма $S_0$ в этом случае будет равна $N/(c-1)$-й степени суммы для отдельной группы, которую мы уже подсчитывали в разделе г) этого параграфа:

$$z(i_0) = \sum_{k=0}^{c}\frac{c!}{k!(c-k)!}\left(e^{(\alpha+\beta)k}e^{-(\alpha+\beta)(c-k)} + e^{(-\alpha+\beta)k}e^{(\alpha-\beta)(c-k)}\right) =$$

$$= (2\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c + (2\operatorname{ch}(\alpha-\beta))^c.$$

Подсчитаем среднее значение величины $\sigma_i$ для центрального узла $i = i_0$ и узла из его окружения $i = j$:

$$\overline{\sigma_{i_0}} = \frac{1}{z(i_0)}\sum_{\sigma_{i_0}=\pm 1}\sum_{k=0}^{c}\frac{c!}{k!(c-k)!}\sigma_{i_0}\exp\left\{(\alpha\sigma_{i_0}+\beta)k - (\alpha\sigma_{i_0}+\beta)(c-k)\right\} =$$

$$= \frac{1-(\operatorname{ch}(\alpha-\beta)/\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c}{1+(\operatorname{ch}(\alpha-\beta)/\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c},$$

$$\overline{\sigma_j} = \frac{1}{c}\frac{\partial \ln z(i_0)}{\partial\beta} = \frac{\operatorname{th}(\alpha+\beta) - \operatorname{th}(\alpha-\beta)(\operatorname{ch}(\alpha-\beta)/\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c}{1+(\operatorname{ch}(\alpha-\beta)/\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c}.$$

Рассмотрим теперь оставшуюся часть гамильтониана $H_1 = H - H_0$. В нее войдет включенное нами в $H_0$ взаимодействие узлов окружения всех центральных узлов (их число равно $c\cdot N/(1+c)$) с полем $\tilde{h}$, и от $H$ останется взаимодействие этих узлов с внешними узлами из соседних групп (каждый внешний узел имеет одну связь с центральным узлом $i_0$, а остальные $(c-1)$ связи идут во вне, поэтому число связей во всей системе будет равно $cN/(1+c)\cdot(c-1)/2$). Так как среднее от произведения операторов $\sigma_j$, принадлежащих разным группам, распадается на произведение средних, $\overline{\sigma_j\sigma_i} = \overline{\sigma_j}\,\overline{\sigma_i} = (\overline{\sigma_j})^2$, то среднее значение от $H_1$ будет равно

$$\overline{H_1} = -\frac{N}{1+c}c\frac{c-1}{2}I(\overline{\sigma_j})^2 + \frac{N}{1+c}c\tilde{h}\overline{\sigma_j},$$

откуда для верхней границы свободной энергии системы $\Psi = -\theta\ln Z_0 + \overline{H_1}$ получаем

$$\frac{1+c}{N\theta}\Psi = -\ln z(i_0) + \frac{c-1}{2c}\alpha\left(\frac{\partial\ln z(i_0)}{\partial\beta}\right)^2 + \beta\frac{\partial\ln z(i_0)}{\partial\beta}.$$

Условие минимизации величины $\Psi$

$$0 = -\frac{\partial\ln z(i_0)}{\partial\beta} - \frac{c-1}{c}\alpha\frac{\partial\ln z(i_0)}{\partial\beta}\frac{\partial^2\ln z(i_0)}{\partial\beta^2} + \frac{\partial\ln z(i_0)}{\partial\beta} + \beta\frac{\partial^2\ln z(i_0)}{\partial\beta^2}$$

определяет уравнение для величины $\beta = \tilde{h}/\theta$:

$$\beta = \frac{c-1}{c}\alpha\frac{\partial \ln z(i_0)}{\partial\beta} = (c-1)\alpha\frac{\operatorname{th}(\alpha+\beta)-\operatorname{th}(\alpha-\beta)(\operatorname{ch}(\alpha-\beta)/\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c}{1+(\operatorname{ch}(\alpha-\beta)/\operatorname{ch}(\alpha+\beta))^c} = f(\alpha,\beta),$$

решив которое, мы определим вариационную оценку для свободной энергии, которая позволит затем рассчитать внутреннюю энергию, теплоемкость и т. д., а спонтанная намагниченность, отнесенная к максимально возможной, определится в рассматриваемом случае $h = 0$ формулой

$$m = \frac{\overline{\sigma_{i_0}} + c\overline{\sigma_j}}{1+c}.$$

Мы не будем проводить этих в общем-то технических расчетов, ограничиваясь, как и в п. г), только несколькими замечаниями относительно характера получаемых здесь результатов. Прежде всего они не совпадают с формулами раздела г), а это значит, что, хотя отличия и не носят кардинального характера, полуфеноменологическое приближение Бете в вариационном смысле (в смысле уровня оценки свободной энергии) уступает полученному выше. Правая часть трансцендентного уравнения для $\beta$ в графическом плане повторяет особенности функции $f(\alpha,\beta)$, изображенной на рис. 143. Определяя критическое значение параметра $\alpha_0 = I/\theta_0$ из условия касания графика функции $y = f(\alpha,\beta)$ в точке $\beta = 0$ с линией $y = \beta$:

$$\beta' = 1 = \left.\frac{\partial f(\alpha,\beta)}{\partial\beta}\right|_{\beta=0},$$

мы получим трансцендентное уравнение для критической температуры, которое можно записать в виде

$$\frac{\theta_0}{cI} = \frac{c-1}{c}\left(1+(c-1)\operatorname{th}^2\frac{I}{\theta_0}\right) = 1-\frac{1}{c}\left(1-(c-1)^2\operatorname{th}^2\frac{I}{\theta_0}\right).$$

Из него следует, что получаемая критическая температура $\theta_0$ несколько меньше той, которая определяется приближением Брегга—Вильямса $\theta_{BB} = cI$ (при $c = 12$ приблизительно на 1,5%, при $c = 4$ — на 11%). По тем же причинам, что и в п. г), температура $\theta_0$ является точкой фазового перехода 2-го рода с конечным скачком теплоемкости. В области $\theta > \theta_0$ имеем $\beta = 0$, $z(i_0) = 2(2\operatorname{ch}\alpha)^c$, а энергия отдельной группы Бете равна $\varepsilon(i_0) = -I\partial \ln z(i_0)/\partial\alpha = c(-I\operatorname{th}\alpha)$, т. е. на одну связь приходится в среднем энергия $-I\operatorname{th}\alpha$. У Бете эта величина умножалась на общее число связей $Nc/2$, в нашем же случае — только на число связей, учтенных в $H_0$. Поэтому получается, что при $\theta > \theta_0$, когда $\beta = 0$,

$$\varepsilon = -\frac{cI}{1+c}\operatorname{th}\alpha, \quad C = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} = \frac{c}{1+c}\left(\frac{I}{\theta}\right)^2 \Big/ \operatorname{ch}^2\frac{I}{\theta}.$$

Отметим, наконец, что в случае $c \to N$, $cI \to J = \theta_0$ уравнение для $\beta$ и все остальные результаты переходят в соответствующие формулы приближения Брегга—Вильямса (при $h = 0$), которое в этом пределе является точным.

В заключение несколько слов о возможности дальнейших уточнений. Включение внешнего магнитного поля $h$ в схему метода принципиальных трудностей не создает. При этом функция $f(\alpha,\beta)$ уже не обращается в нуль в точке $\beta = 0$, скачок теплоемкости размывается, а намагничение системы в парамагнитной области $\theta > \theta_0$ будет определяться модифицированным законом Кюри—Вейсса. С вариационной точки зрения больший интерес представляют расчеты, в которых число вариационных параметров больше одного. Например, считая по-прежнему $h = 0$,

можно учесть эффективное молекулярное поле, действующее на центральные узлы $i_0$ (в приближении Бете этого не было совсем), т. е. положить

$$\frac{1}{\theta}H(i_0) = -\alpha\sum_{(i_0 j)}\sigma_{i_0}\sigma_j - \beta\sum_{i=1}^{c}\sigma_j - \beta_0\sigma_{i_0}.$$

Тогда получится двухпараметрическая вариационная задача, в которой

$$z(\beta,\beta_0) = (2\,\mathrm{ch}\,(\alpha+\beta))^c e^{\beta_0} + (2\,\mathrm{ch}\,(\alpha-\beta))^c e^{-\beta_0},$$

$$\frac{1+c}{N\theta}\Psi = -\ln z(\beta,\beta_0) - \frac{c-1}{2c}\alpha\left(\frac{\partial \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta}\right)^2 + \beta\frac{\partial \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta} + \beta_0\frac{\partial \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta_0},$$

а уравнения для вариационных параметров $\beta$ и $\beta_0$ будут иметь вид

$$\frac{c-1}{c}\alpha\frac{\partial \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta} - \beta = \beta_0\frac{\partial^2 \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta_0^2}\Big/\frac{\partial^2 \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta\partial\beta_0},$$

$$\frac{c-1}{c}\alpha\frac{\partial \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta} - \beta = \beta_0\frac{\partial^2 \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta\partial\beta_0}\Big/\frac{\partial^2 \ln z(\beta,\beta_0)}{\partial\beta^2}.$$

Последующие улучшения вариационной оценки естественно связать уже с расширением группы Бете, т. е. с включением в нее соседей из следующих за ближайшей координационных сфер и т. д., что сразу резко увеличит объем численных расчетов, несколько подправит графики для теплоемкости и намагничения, приблизив их к наблюдаемым, однако при всем этом надо оставаться реалистом и не полагать, что можно достигнуть качественно новых результатов (сверх уже полученных — для нас это было бы появление сингулярности в температурном поведении теплоемкости вместо полученного конечного ее скачка) путем конечных шагов в любой аппроксимационной технике, включая и вариационную.

## § 3. Полуфеноменологическая теория корреляционных эффектов в области критической точки

В этом параграфе мы продолжим обзор полуфеноменологического подхода к описанию критических явлений, начатый нами на термодинамическом уровне (см. том 1, § 6, п. к)), расширив рассмотрение за счет включения в него тех особенностей в поведении парной корреляционной функции, которые ввиду установленной нами в § 1 непосредственной связи ее со многими макроскопическими величинами статистических систем должны проявляться в критической области на макроскопическом уровне.

### а) Исходные позиции полуфеноменологической теории

Рассмотрим сначала качественные соображения, использованные еще Орнштейном и Цернике (L. S. Ornstein, F. Zernike, 1914) при анализе структуры двухчастичной функции распределения в случае, когда термодинамические параметры системы близки к критическим значениям. Как и при рассмотрении особенностей системы в этой области на термодинамическом уровне, степень приближения к критической точке будем определять величиной безразмерного параметра $\tau = (\theta-\theta_c)/\theta_c$, где $\theta_c$ — критическая температура.

Для собственно корреляционной функции, называемой иногда *полной*:

$$h(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|) = F_2(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|) - F_1(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|) - 1$$

воспользуемся представлением Орнштейна—Цернике через функцию $c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, называемую *прямой* корреляционной функцией (см. задачу 6 к настоящей главе), связь которой с полной корреляционной функцией $h(R)$ проще всего записать в виде несложного алгебраического соотношения между их фурье-амплитудами

$$\frac{1}{v}h_k = \frac{C_k/v}{1 - C_k/v} = \sum_{m=0}^{\infty} n^{m+1} C_k^{m+1},$$

где $1/v = n = N/V$,

$$h_k = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h(r)\, d\mathbf{r}, \quad C_k = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} c(r)\, d\mathbf{r}.$$

Заметим, что так как для дисперсии числа частиц в системе, выделенной воображаемыми стенками (см. задачу 4), мы имели

$$\overline{(\Delta N)^2_{\theta V}} = N\left(1 + \frac{1}{v}\int (F_2(r) - 1)\, d\mathbf{r}\right) = N\frac{1}{v^2}\theta \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = \theta N \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta,$$

то для коэффициента упругости получаем

$$\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_\theta = \left(1 + \frac{1}{v}h_0\right)^{-1} = 1 - \frac{1}{v}C_0 = 1 - \frac{1}{v}\int c(r)\, d\mathbf{r},$$

где $h_0 = h_k\big|_{k\to 0}$, $C_0 = C_k\big|_{k\to 0}$, откуда следует, что при приближении к критической точке, когда в принятых нами ранее обозначениях

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta \sim \tau^{-\gamma}, \quad \gamma > 0,$$

величина $C_0$ остается конечной:

$$\frac{1}{v}C_0\big|_{\tau\to 0} \to 1.$$

Так как в пространственно однородной системе $F_2(\mathbf{R}) = F_2(R)$, то функции $h_k$ и $C_k$ являются четными функциями волнового вектора $\mathbf{k}$. Полагая, что в окрестности точки $\mathbf{k} = 0$ эта функция зависит от $k^2$, можем записать

$$\frac{1}{v}C_k\big|_{k\to 0} = \frac{1}{v}C_0 + \frac{1}{v}\frac{\partial C_k}{\partial (k^2)}k^2 + \ldots = \frac{1}{v}C_0 - \frac{a}{v}k^2 + \ldots.$$

Если ограничиться для функции $C_k$ только этой длинноволновой аппроксимацией, то в области $\theta \sim \theta_c$ фурье-образ корреляционной функции $h(r)$ будет иметь вид

$$\frac{1}{v}h_k \cong \frac{1 + \ldots}{\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_\theta + \frac{a}{v}k^2 + \ldots} \cong \frac{1}{\frac{a}{v}(\varkappa^2 + k^2)}.$$

Мы подобрали здесь обозначение для $\varkappa^2$ так, чтобы величина

$$\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_\theta = \frac{a\varkappa^2}{v},$$

т. е. чтобы вид фурье-амплитуды $h_k$ с точностью до множителя совпадал бы с фурье-образом $\Phi_k$ эффективного потенциала с дебаевской экранировкой (см. § 1, п. д), а также том 3, гл. 1, задачу 40). В соответствии с критическим поведением величины $(\partial p/\partial n)_\theta$ имеем $\varkappa^2 \sim \tau^\gamma$.

Зная поведение функции $h_k$ в области малых $|\mathbf{k}|$, можно, совершив фурье-преобразование, определить, как ведет себя корреляционная функция $h(R) = F_2(R) - 1$ на больших расстояниях (L. S. Ornstein, F. Zernike, 1918):

$$h(R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} h_k \, d\mathbf{k} \cong \frac{1}{4\pi} \frac{v^2}{a} \frac{e^{-\varkappa R}}{R}.$$

Таким образом, функция $h(R)$ вблизи критической точки (но при $\theta \neq \theta_c$) имеет конечный радиус корреляции $R_c$ и в целом имеет структуру ограниченного дебаевской экранировкой кулоновского потенциала

$$h(R) \sim \frac{1}{R} e^{-R/R_c}.$$

Для описания температурной зависимости этого радиуса корреляции вводится критический показатель (или индекс) $\nu > 0$:

$$R_c \sim \tau^{-\nu}.$$

Для модели Орнштейна—Цернике мы получили

$$R_c = \frac{1}{\varkappa} \sim \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta} \sim \tau^{-\gamma/2}, \quad \text{т. е.} \quad 2\nu = \gamma.$$

При $\theta = \theta_c$, т. е. в самой критической точке для этой же модели имеем

$$h(R) \sim \frac{1}{R},$$

т. е. поведение корреляционной функции на больших расстояниях не представляется с физической точки зрения разумным (перестают сходиться интегралы, определяющие некоторые характеристики, конечные по их физическому смыслу, и т. п.).

### б) Критические показатели, характеризующие особенности корреляционных функций

Оставаясь на уровне феноменологической теории, Фишер (M. E. Fisher, 1964) предложил улучшить модель Орнштейна—Цернике, усилив сходимость функции $h(R)$ при $R \to \infty$ в случае $\theta = \theta_c$. Он просто повысил степень $R$ в знаменателе функции $h(R)$, введя еще один критический индекс $\eta \geqslant 0$:

$$h(R) \sim \frac{e^{-R/R_c}}{R^{1+\eta}}$$

(мы рассматриваем пока трехмерные системы; в случае $d$-мерной системы, где $d = 1, 2, 3$, в знаменателе фишеровской функции будет стоять $R^{d-2+\eta}$). Тогда

$$\theta\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta = 1 + \frac{1}{v} h_0 = 1 + \frac{1}{v} \int h(r) \, d\mathbf{r} =$$

$$= 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty \frac{e^{-r/R_c}}{r^{1+\eta}} r^2 \, dr = 1 + \frac{4\pi}{v} R_c^{2-\eta} \int_0^\infty e^{-x} x^{1-\eta} \, dx.$$

Заметим, кстати, что вместо орнштейн-церниковской экспоненты $e^{-x}$ для формирования фишеровской корреляционной функции $h(R)$ можно использовать и другие

функции, достаточно быстро убывающие с ростом $x$ и обеспечивающие конечность интегралов по переменной $x$. Мы не будем останавливаться здесь на подобных «обобщениях» феноменологического подхода. Так как при $\theta \to \theta_c$ мы имели $R_c \sim \tau^{-\nu}$, а также $(\partial n/\partial p)_\theta \sim \tau^{-\gamma}$, то из последней формулы следует соотношение Фишера (1967)

$$(2-\eta)\nu = \gamma,$$

связывающее макроскопический индекс $\gamma$ с индексами $\nu$ и $\eta$, характеризующими поведение корреляционной функции $h(R)$ при $\theta \neq \theta_c$ (индекс радиуса корреляции $R_c \sim \tau^{-\nu}$) и при $\theta = \theta_c$ (критическое поведение функции $h(R) \sim 1/R^{1+\eta}$).

Для ориентировки сразу отметим порядок величин этих индексов, подобранных из сопоставления результатов, полученных с помощью модельных представлений о структуре функции $h(R)$ с экспериментальными данными: $0 \leqslant \eta < 0{,}1$ (или просто $\eta = 0$; иногда бывает и $\eta \sim 0{,}25$); $\nu \sim \gamma/2 \sim 0{,}5$ (иногда доходит до 0,63 и даже до 0,7).

Остановимся еще на двух совсем уже феноменологических построениях, связанных с описанием системы с помощью критических показателей.

1. Известно, что при приближении к критической точке $\theta_c$ коэффициент поверхностного натяжения $\sigma$ обращается в нуль. Пусть в духе всего нашего подхода это «обращение в нуль» описывается степенным законом

$$\sigma \sim |\tau|^\mu, \quad \tau < 0, \quad \mu > 0.$$

Объем системы, связанный с поверхностью раздела фаз $\Sigma$, имеет порядок $R_c\Sigma$. Добавка к термодинамическому потенциалу, учитывающая наличие такой поверхности, равна $\sigma\Sigma$. Таким образом, удельная величина (в расчете на частицу системы) потенциала оказывается порядка $\sigma\Sigma/(R_c\Sigma) = \sigma/R_c \sim |\tau|^{\mu+\nu}$. Но так как удельная теплоемкость $C_V \sim \tau^{-\alpha}$ — это вторая производная по температуре от термодинамического потенциала, то его сингулярная часть пропорциональна $\tau^{2-\alpha}$, и мы получаем

$$\mu + \nu = 2 - \alpha, \quad \text{или} \quad \mu + \nu = 2\beta + \gamma.$$

2. Приведем еще одно чисто качественное рассуждение, позволяющее сопоставить некоторые критические показатели с размерностью системы $d$. Чтобы обеспечить заданную $\alpha$-сингулярность теплоемкости, удельный термодинамический потенциал (в расчете на частицу системы) должен иметь «особенность» (см. том 1, гл. 1, § 6, п. з)) типа $f_\lambda \sim \tau^{2-\alpha} \to 0$. Размер области, в которой состояния частиц сильно коррелированы, имеет порядок $R_c^d \sim \tau^{-\nu d} \to \infty$ (размерность системы $d = 1, 2, 3$). Число частиц в этой области расходится по тому же закону $V_c/v \sim \tau^{-\nu d}$. Полагая (пока чисто умозрительно; более подробно см. ниже), что обращение удельного потенциала $f_\lambda$ в нуль связано с увеличением размеров области сильно коррелированного состояния (критической области) и числа частиц в ней, т. е. что $f_\lambda \sim 1/R_c^d$, получаем так называемое *hyperscaling relation* (соотношение, не следующее из обычного закона подобия), связывающее размерность системы $d$ и критический показатель $\nu$ с термодинамическими показателями:

$$\nu d = 2 - \alpha, \quad \text{или} \quad \nu d = \gamma + 2\beta = \beta(\delta + 1).$$

Комбинируя с показателем $\mu$ и т. д., можно уже отсюда получить

$$\mu = (d-1)\nu \quad \text{и т. д.}$$

Полученное выше соотношение $\nu d = 2 - \alpha$ было введено Джозефсоном (B. D. Josephson, 1967). Введение размерности пространства $d$ как характерного параметра системы сыграло в дальнейшем развитии теории немаловажную роль. Сейчас же

только заметим, что в «классических» системах (газ Ван дер Ваальса, магнетик Кюри—Вейсса и т. п. — Фишер образно называет их «библейскими») соотношение Джозефсона не выполняется вообще (напомним, что эти системы служат всегда как бы пробным камнем для разрабатываемых обобщений теории критического состояния). Действительно, для них (см. том 1, гл. 1, § 6, п. к)), а также задачи 55, 56 и 59) $\alpha = 0$, $\nu = 1/2$, $\delta = 3$, и получается $3/2 < 2$ вместо равенства. Ради справедливости следует отметить, что соотношение $\nu d = 2 - \alpha$ выполняется для точно решаемых двумерной изинговской и так называемой сферической моделей, для других же — более или менее приблизительно.

### в) Идея масштабных преобразований

Остановимся весьма кратко на дальнейшем развитии феноменологической теории критического поведения систем, которое явилось основой для локального научного бума второй половины двадцатого столетия, нашедшего даже признание Нобелевского комитета (премия 1982 г.). Для того чтобы идея масштабных преобразований представлялась в наиболее наглядном и естественном виде, рассмотрим ее на примере простейшей дискретной системы, в которой имеется фазовый переход $\lambda$-типа, — на модели Изинга (в предыдущем параграфе мы показали, что эта модель дискретной системы может быть использована для описания целого набора различных физических систем, являющихся по этой причине в определенном смысле подобными).

Как уже отмечалось в томе 1, гл. 1, § 6, п. к) в разделе, посвященном термодинамическому описанию критических явлений, основой всего подхода является интуитивно улавливаемая общность критических явлений (мы здесь включаем в них и $\lambda$-переходы), происходящих в системах, внешне совершенно не похожих друг на друга. С одной стороны, это неупорядоченные системы (критические явления в системах жидкость-газ, $\lambda$-переход в жидком $He^4$, фазовые переходы в моделях с пространственно размазанным спиновым моментом и т. д.), с другой — дискретные системы, моделирующие явления в твердых телах (магнетики различных типов, сплавы, модели решетчатых газов, рассматривающиеся как мостик для перехода к более реалистичным газ-жидкостным системам, и т. п.). Доверяя этой интуиции, мы рассматриваем, если это по каким-либо причинам оказывается удобным, одни вопросы с точки зрения непрерывных систем, другие — с точки зрения дискретных, полагая, что результаты такого рассмотрения относятся к тем и другим. Но эта «универсальность» подхода не есть символ веры, ей находятся и физические основания: в области $\theta \sim \theta_c$ радиус корреляции, являющийся характерной масштабной единицей длины в рассматриваемых условиях, значительно превышает по величине как среднее расстояние между частицами (в твердых телах — постоянную решетки) $R_c \gg a = \sqrt[3]{V/N}$, так и радиус взаимодействия $R_c \gg R_0$, поэтому общий характер поведения систем в этой области нечувствителен к деталям потенциалов взаимодействия частиц друг с другом $\Phi(r_{ij})$ или $I(r_{ij}) = I(i, j)$ (напомним, что сами значения критических параметров непосредственно определяются через это взаимодействие, как это мы видели на примере газа Ван дер Ваальса и ферромагнетика Изинга).

Таким образом, для общего описания критических явлений наиболее существенны, по-видимому, только крупномасштабные свойства системы, такие, как ее размерность $d$, симметрия гамильтониана и т. д. Все эти соображения позволили Каданову (L. P. Kadanoff, 1966) ввести в полуфеноменологическую теорию критических явлений процедуру масштабных преобразований, сохраняющих именно эти общие свойства системы и затушевывающих все остальные, и сформулировать с их

помощью общие законы подобия (в томе 1 мы уже называли их «скейлингом»). Рассмотрим теперь простейший вариант этой процедуры.

Разобьем мысленно исходную изинговскую решетку на одинаковые блоки (или ячейки), каждая из сторон которых составляет $L$ шагов исходной решетки (ради простоты ее можно считать кубической). Для нас будет важно, что это $L$ достаточно велико в масштабе постоянной решетки $a = 1$, но все же гораздо меньше корреляционного радиуса $R_c$:

$$1 \leqslant L \leqslant R_c.$$

При таком выборе $L$ каждый блок представляет собой сильно коррелированную систему, т. е. как бы ферромагнитный домен с магнитным моментом, пропорциональным $\sigma_\alpha$ — новому изинговскому индексу. Так как эти блоки включают большое число узлов первоначальной решетки (равное $L^d$), то граничными эффектами, связанными с взаимодействием отдельных узлов из одного блока с их ближайшими соседями, но входящим уже в другой блок, можно пренебречь: каждый блок как новый магнитный момент целиком взаимодействует с таким же соседним блоком. Таким образом, гамильтониан «блочной» системы $H^{(1)}$ оказывается гамильтонианом такого же типа, что и исходный $H^{(0)} = H$.

В этой новой изинговской системе корреляционная длина $R_c$ остается, конечно, прежней, но в масштабе новой постоянной решетки $L$ она в $L$ раз меньше, т. е. новая изинговская система из блоков будет (при прежнем значении $\tau$) находиться дальше от критической точки, чем исходная, а это означает, что новые эффективные параметры $\tau$ и $h$ будут больше исходных:

$$h^{(1)} = h^{(1)}(L, h, \tau) > h,$$

$$\tau^{(1)} = \tau^{(1)}(L, h, \tau) > \tau.$$

Предположим, что в области $\tau \to 0$, $h \to 0$, которую мы обычно и рассматриваем, во-первых, эти новые величины пропорциональны исходным и, во-вторых, коэффициенты пропорциональности зависят только от $L$, причем простейшим образом — по степенному закону:

$$h^{(1)}(L, h, \tau) = f_h(L)h = L^x h,$$

$$\tau^{(1)}(L, h, \tau) = f_\tau(L)\tau = L^y \tau,$$

где степени $x$ и $y$ являются положительными величинами.

Основная идея Каданова состоит в том, что так как гамильтонианы для системы узлов $H^{(0)} = H$ и для системы блоков $H^{(1)}$ являются гамильтонианами одинакового типа (изинговскими $d$-мерными), то и свободная энергия $f(\tau, h)$ в расчете на узел решетки и свободная энергия в новой системе в расчете на одну блок-ячейку $f^{(1)}(\tau^{(1)}, h^{(1)})$ выражаются одной и той же функцией $f$. Так как в ячейке находится $L^d$ узлов, это означает

$$f(L^y\tau,\ L^x h) = L^d f(\tau, h). \qquad (*)$$

Это не что иное, как закон подобия, из которого можно сделать целый ряд следствий. С математической точки зрения соотношение $(*)$ означает, что функция $f(\xi, \eta)$ является обобщенной однородной функцией двух переменных:

$$f(\lambda^a \xi, \lambda^b \eta) = \lambda^p f(\xi, \eta),$$

в соответствии с чем должны существовать и два параметра подобия: полагая $\lambda \to \lambda^{1/p}$, получим

$$f(\lambda^{a/p}\xi, \lambda^{b/p}\eta) = \lambda f(\xi, \eta).$$

Прежде чем перейти к интересующим нас особенностям корреляционной функции, свяжем сначала параметры $x$ и $y$ с термодинамическими критическими показателями, введенными нами ранее. Положим

$$L = |\tau|^{-1/y}.$$

Тогда из (*) следует

$$f\left(\frac{\tau}{|\tau|}, |\tau|^{-x/y}h\right) = |\tau|^{-d/y} f(\tau, h).$$

Если в этой формуле положить $h = 0$, то для температурной зависимости удельной свободной энергии выше и ниже критической точки получим

$$f(\tau, 0) = |\tau|^{d/y} f\left(\frac{\tau}{|\tau|}, 0\right) = |\tau|^{d/y} f(\pm 1,\ 0). \qquad (*')$$

Вспоминая, что $C_h = -\theta(\partial^2 f/\partial\theta^2)_h$ и что в соответствии с определением показателя $\alpha$

$$C_h \sim \tau^{-\alpha} \quad \text{при} \quad \tau > 0, \qquad C_h \sim |\tau|^{-\alpha'} \quad \text{при} \quad \tau < 0,$$

будем иметь выше и ниже критической точки соответственно

$$f(\tau, 0) \sim \tau^{2-\alpha}, \quad f(\tau, 0) \sim |\tau|^{2-\alpha'}.$$

Сравнивая с результатом, полученным из $(*')$, имеем

$$\alpha' = \alpha, \quad \frac{d}{y} = 2 - \alpha, \quad \text{или} \quad y = \frac{d}{2-\alpha} = \frac{d}{2\beta+\gamma} = \frac{d}{\beta(\delta+1)}.$$

Если продифференцировать свободную энергию (*) или $(*')$ по полю $h$ при фиксированном значении $\tau$, то получим соотношение для изотермической намагниченности на узел исходной решетки и намагничение в расчете на ячейку из $L^d$ узлов:

$$M\left(\frac{\tau}{|\tau|}, |\tau|^{-x/y}h\right)|\tau|^{-x/y} = |\tau|^{-d/y} M(\tau, h).$$

Полагая в этой формуле $h = 0$,

$$M(\tau, 0) = |\tau|^{(d-x)/y} M\left(\frac{\tau}{|\tau|}, 0\right) = |\tau|^{(d-x)/y} M(\pm 1, 0)$$

и учитывая, что в соответствии с определением показателя $\beta$

$$M \sim |\tau|^{\beta} \quad \text{при} \quad h = 0,$$

получаем, что

$$\beta = \frac{d-x}{y}, \quad \text{или} \quad x = -\beta y + d = d\frac{\beta+\gamma}{2\beta+\gamma}.$$

Помимо величин $x$ и $y$ из установленной с помощью (*) обобщенной однородности намагничения следует и то универсальное уравнение состояния, которое мы получили на термодинамическом уровне, следуя идее подобия Видома (см. том 1, гл. 1, § 6, п. к)). Действительно, полагая

$$m = M|\tau|^{(x-d)/y} = M|\tau|^{-\beta}, \quad h = h|\tau|^{-x/y} = h|\tau|^{-(\beta+\gamma)},$$

получим, что в переменных $\tau$ и $h$ так перенормированное намагничение

$$m(\tau, h) = M(\pm 1, h)$$

зависит не от величины температурного отклонения от критической точки $\tau$, а только от ее знака (см. там же, рис. 65).

Рассмотрим теперь особенности двухчастичной корреляционной функции

$$F_2(r_{ij}, \tau, h) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle,$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояние между узлами $i$ и $j$, а угловыми скобками обозначено усреднение по гиббсовскому распределению с гамильтонианом $H = H^{(0)}$ (ее можно было определить и как корреляцию отклонений от средних значений — аналога функции $h(r_{ij})$

$$\big\langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \big\rangle = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle^2,$$

но это никак не влияет на получаемые нами выводы). Индексы у аргумента $r_{ij}$ будем опускать (мы все равно будем интересоваться поведением функции $F_2$ на расстояниях, значительно превышающих постоянную решетки, $r_{ij} \gg a$). Для системы, составленной из блоков, в соответствии с предположением об однотипности гамильтонианов $H$ и $H^{(1)}$ будем иметь

$$F_2^{(1)}(r^{(1)}, \tau^{(1)}, h^{(1)}) = F_2(L^{-1} r, L^y \tau, L^x h) = \langle \sigma_\alpha \sigma_\beta \rangle^{(1)}.$$

Таким образом, чтобы установить масштабное соответствие функций $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ и $\langle \sigma_\alpha \sigma_\beta \rangle^{(1)}$, достаточно установить подобное соответствие между спиновым моментом узла решетки $\sigma_i$ и магнитным моментом блока $\sigma_\alpha$, содержащего $L^d$ таких узлов. Обозначим $\sum_i^{(\alpha)}$ сумму по узлам ячейки, составляющей блок $\alpha$. Тогда для средней по ячейке величины $\sigma_i$ можно написать

$$L^{-d} \sum_i^{(\alpha)} \sigma_i = \overline{\sigma_i} = \mathscr{L} \sigma_\alpha,$$

интуитивно полагая, что это среднее пропорционально магнитному моменту $\sigma_\alpha$. В духе сделанных ранее предположений будем считать, что коэффициент пропорциональности $\mathscr{L}$ не зависит ни от $\tau$, ни от $h$, а его зависимость от $L$ выражается степенной функцией

$$\mathscr{L} = L^z.$$

Тогда для энергии взаимодействия всей системы с внешним магнитным полем будем иметь

$$\frac{1}{\theta} H_h = -h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i = -h \sum_\alpha \sum_i^{(\alpha)} \sigma_i = -h \sum_\alpha L^d \mathscr{L} \sigma_\alpha = -\tilde{h} \sum_\alpha \sigma_\alpha.$$

Таким образом,

$$\tilde{h} = L^d \mathscr{L} h = L^{d+z} h.$$

Так как мы уже договорились о характере масштабного преобразования магнитного поля, $\tilde{h} = L^x h$, то $z = x - d$, и связь магнитного момента узла решетки с величиной $\sigma_\alpha$ приобретает вид

$$\overline{\sigma_i} = L^{x-d} \sigma_\alpha, \quad \text{или} \quad \sigma_\alpha = L^{d-x} \overline{\sigma_i}.$$

Отсюда сразу следует, что

$$\langle \sigma_\alpha \sigma_\beta \rangle^{(1)} = L^{2(d-x)} \langle \overline{\sigma_i}\, \overline{\sigma_j} \rangle,$$

и поэтому закон подобия для корреляционных функций, выполняющийся тем точнее, чем сильнее неравенство $r = r_{ij} \gg L$ (при этом условии становится несущественным, какой из узлов $i$ берется в блоке $\alpha$, какой из узлов $j$ — в блоке $\beta$), имеет вид

$$F_2(L^{-1}r, L^y\tau, L^x h) = L^{2(d-x)}F_2(r, \tau, h). \qquad (v)$$

В области критической точки $\tau \ll 1$ для корреляционной функции $F_2$ мы предложили конструкцию

$$F_2(r) \sim \frac{e^{-r/R_c}}{r^{d-2+\eta}},$$

характерные особенности которой определяются двумя индексами $\nu$ и $\eta$ (вместо экспоненты можно использовать и другую функцию $g(r/R_c)$, обеспечивающую $F_2(r) \cong 0$ при $r > R_c$). Используя закон подобия (v), легко связать эти критические показатели корреляционной функции с термодинамическими. Для этого положим сначала $L = |\tau|^{-1/y}$ и обозначим, как и раньше, $\mathrm{h} = h|\tau|^{-x/y}$. Тогда

$$F_2(r, \tau, h) = \tau^{2(d-x)/y}F_2\left(|\tau|^{1/y}r, \frac{\tau}{|\tau|}, \mathrm{h}\right).$$

Пусть $h = 0$. В случае $\tau \neq 0$ длина корреляции $R_c$ определяется функцией $g(r/R_c) \sim F_2(|\tau|^{1/y}r, \pm 1, 0)$. Сравнивая получающееся из последней формулы температурное поведение $R_c$ с тем, которое определяет критический показатель $\nu$:

$$\begin{cases} R_c \sim |\tau|^{-1/y}, \\ R_c \sim \tau^{-\nu} \quad \text{при} \quad \tau > 0, \quad R_c \sim |\tau|^{-\nu'} \quad \text{при} \quad \tau < 0, \end{cases}$$

получаем

$$\nu = \nu' = 1/y.$$

Подставляя полученную ранее величину $y$, мы приходим к формуле

$$\nu d = 2 - \alpha = 2\beta + \gamma,$$

выражающей так называемое «сверхскейлинговое» соотношение (superscaling relation) Джозефсона. Выберем теперь $L = r$. Тогда согласно (v)

$$F_2(r, \tau, h) = r^{2(x-d)}F_2(1, r^y\tau, r^x h).$$

При $h = 0$ и $\tau = 0$ мы полагали $F_2 \sim r^{-(d-2+\eta)}$, т. е.

$$2(x - d) = -(d - 2 + \eta) = -2\beta y = -d + \frac{\gamma}{\nu}.$$

Заметим, что второй и четвертый элементы этого длинного равенства сразу определяют соотношение Фишера

$$(2 - \eta)\nu = \gamma.$$

Соотношения, содержащие размерность системы $d$ (помимо полученного соотношения Джозефсона можно вывести и иные), как мы уже отмечали, не всегда согласуются с результатами для ряда модельных систем. И вообще, для реальных систем соотношения, связывающие критические показатели друг с другом, выполняются довольно приблизительно. Надежды, высказываемые увлеченными подобными разработками исследователями, на то, что усовершенствование измерительной техники сделает это совпадение более точным, вряд ли можно считать серьезным аргументом в пользу феноменологической теории. Надо исходить из реальной ситуации: эта теория, как мы убедились выше, и так дала много с качественной точки зрения для понимания характера критических явлений в некоторых классах систем (но, к сожалению, не во всех, где эти явления проявляются).

### г) Непрерывные преобразования и уравнения ренормализационной группы

Обобщение и окончательное математическое оформление идеи масштабных преобразований в теории критических явлений были достигнуты в работах Вильсона (K. G. Wilson, 1971). Это довольно сложные работы, и, будучи ограниченными рамками общего курса, мы остановимся здесь лишь на обзоре основных идей и результатов этого подхода.

Предположим, что гамильтониан рассматриваемой системы, деленный на температуру, $H/\theta$ (в таком виде он входит к статистическую сумму $Z$) определяется $n$ параметрами $\{X_i\} = (X_1, \ldots, X_n)$. Для рассмотренной ранее системы Изинга это параметры, пропорциональные внешнему магнитному полю $h = \mu_0 H/\theta$ и энергии взаимодействия ближайших соседей $K = I/\theta$. Масштабное преобразование Каданова определяло новый гамильтониан $H^{(1)}/\theta$, имеющий структуру исходного $H/\theta$, но характеризующийся новыми параметрами

$$X_i^{(1)} = \Phi_i(X_1, \ldots, X_n), \quad i = 1, 2, \ldots, n.$$

Повторяя эту процедуру масштабного преобразования вновь и вновь, мы получим рекуррентные соотношения

$$X_i^{(k)} = \Phi_i\left(X_i^{(k-1)}, \ldots, X_n^{(k-1)}\right),$$

в которых ввиду постоянного воспроизведения структуры предшествующего гамильтониана сами функции $\Phi_i$ не зависят от $k$ (на рассмотренном выше примере это обстоятельство усматривалось сразу: положив $h_L = L^x h$, мы получаем, удваивая каждый раз линейные размеры блоков, $h_{2L} = 2^x L^x h = 2^x h_L$, $h_{4L} = 2^x h_{2L}$ и т. д.). Заметим, что, как и при проведении первого шага этих преобразований, каждая последующая система (если $\tau \neq 0$) отодвигается все дальше и дальше от критической точки (системы при $\tau = 0$ остаются в этом смысле «на месте»).

Совокупность преобразований величин $X_i^{(k)}$, где $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$, образует группу, которую называют ренормализационной. Вильсон рассмотрел ситуацию, когда в области критической точки при $k \to \infty$ величины $X_i^{(k)}$ все меньше и меньше отличаются от $X_i^{(k-1)}$, т. е. группа преобразований при $k \to \infty$ имеет предельную точку. Иными словами, существуют такие значения параметров

$$\lim_{k\to\infty} X_i^{(k)} = X_i^*,$$

что они удовлетворяют уравнениям, образующим замкнутую систему:

$$X_i^* = \Phi_i(X_1^*, \ldots, X_n^*), \quad i = 1, 2, \ldots, n.$$

В этих уравнениях для предельных значений параметров гамильтониана $H^*/\theta$ многие особенности исходной модели оказываются несущественными (после многих шагов преобразований они сходят на нет). Существенны те особенности, которые влияют на структуру функций $\Phi_i$. Это — размерность системы, величина спина, свойства симметрии и т. д. При этом, как нетрудно видеть, образуются классы систем с одним и тем же предельным гамильтонианом, а следовательно, с одними и теми же значениями критических индексов и т. п. Имеются основания полагать, что в класс изинговских систем и бинарных сплавов входят также и жидкости, что несимметричная ферромагнитная системы ($x$–$y$-модель) образует один класс с жидким $He^4$, что гейзенберговская модель образует свой класс и т. д. При таком разделении систем на классы возможны и перескоки (так называемый *crossover*) системы из класса

в класс при $\theta \to \theta_c$. Например, гейзенберговская модель с небольшой анизотропией во взаимодействии ближайших соседей

$$\Phi_{ij} = -J'\left(\sigma_i^{(x)}\sigma_j^{(x)} + \sigma_i^{(y)}\sigma_j^{(y)}\right) - J\sigma_i^{(z)}\sigma_j^{(z)}, \quad J \gtrsim J'$$

вдали от критической точки ведет себя как обычная модель Гейзенберга, в которой $\Phi_{ij} = -J'(\sigma_i\sigma_j)$. Но при приближении к $\theta_c$, когда начинают работать представления Каданова—Вильсона, многократное масштабное преобразование усиливает роль взаимодействия $z$-компонент спинов, превращая в пределе исходную систему в изинговскую (в которой с самого начала было $J' = 0$), и мы получаем, что критическое поведение такой гейзенберговской системы полностью идентично поведению изинговской системы.

Для практического решения поставленной задачи и для выявления ее математических особенностей Вильсон, обобщая процедуру последовательных масштабных преобразований, рассмотрел величину $L$ как непрерывную, что позволило ему вместо дискретной последовательности $1 \to L \to 2L \to 4L \to \ldots$ рассмотреть бесконечно малое преобразование $L \to (1+\varepsilon)L$, где $\varepsilon \ll 1$. При этом обобщении процедуры масштабных преобразований соотношения типа $(*)$ полностью сохраняют свой вид:

$$f(X_1(L), \ldots, X_n(L)) = L^d f(X_1, \ldots, X_n),$$
$$R_c(X_1(L), \ldots, X_n(L)) = L^{-1} R_c(X_1, \ldots, X_n),$$

а изменение параметров $X_i$ можно записать как

$$X_i((1+\varepsilon)L) - X_i(L) = \frac{\partial X_j(L)}{\partial L}\varepsilon L + \ldots = \varepsilon U_i(X_1(L), \ldots, X_n(L)),$$

откуда следует система дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial X_i(L)}{\partial L} = \frac{1}{L}U_i(X_1(L), \ldots, X_n(L)), \quad i = 1, 2, \ldots, n.$$

Если предположить, что, как это уже написано выше, функции $U_i$ не зависят от $L$ непосредственно, то написанные уравнения, называемые уравнениями ренормализационной группы, приводят в частном случае к знакомым нам результатам Каданова. Действительно, рассматривая ситуацию вблизи критической точки, в которой параметры $X_i$ принимают значения $X_i^{(c)}$, разлагая функции $U_i$ в ряды по отклонениям $X_i(L) - X_i^{(c)}$ и ограничиваясь линейным членом, получим в частном случае, когда $U_i(X_1, \ldots, X_n) = U_i(X_i)$, достаточно простые уравнения

$$\frac{\partial X_i(L)}{\partial L} = \frac{1}{L}\left(X_i(L) - X_i^{(c)}\right)u_i.$$

Учитывая, что при $L = 1$ величины $X_i(L)$ совпадают с параметрами исходного гамильтониана $H/\theta$, $X_i(1) = X_i$, получим, решив эти уравнения,

$$X_i(L) - X_i^{(c)} = \left(X_i - X_i^{(c)}\right)L^{u_i}.$$

В рассмотренном нами ранее случае $X_1 = K = I/\theta$, $X_2 = h = \mu_0 H/\theta$. Учитывая, что критическое значение магнитного поля равно нулю, $h_c = 0$, что

$$K - K_c = \frac{I}{\theta}\frac{\theta_c - \theta}{\theta_c} = -\frac{I}{\theta}\tau,$$

и переобозначая показатели $u_1 = y$, $u_2 = x$, мы приходим к знакомым формулам

$$\tau(L) = \tau L^y, \quad h(L) = hL^x,$$

которые в сочетании с формулой (*) дадут все те результаты, которые мы получили ранее. Естественно, что это только частный случай. В более общем варианте рассмотрение сильно усложняется. Вильсону удалось получить дифференциальные уравнения ренормализационной группы не для дискретной изинговской системы, а для модели, в которой спины размазаны в пространстве с некоторой плотностью $\sigma(\mathbf{r})$ — модель Гинзбурга—Ландау, в которой плотность гамильтониана $h(\mathbf{r})$ ($H = \int h(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}$) включает члены, пропорциональные $\sigma^2(\mathbf{r})$, $\sigma^4(\mathbf{r})$ и $(\nabla\sigma(\mathbf{r}))^2$. Но и для этой системы нелинейных уравнений получить решение не удается. Их анализ показал, что если отнестись к параметру размерности системы $d = 1, 2, 3$ как к непрерывному параметру (наглядную интерпретацию нецелой размерности пространства оставим на откуп писателям-фантастам), то эти уравнения можно решить в виде разложения в ряд по степеням отклонения размерности $d$ от значения $d = 4$ (это значение является точкой поворота), т. е. по $\varepsilon = 4 - d$, и получить соответствующие ряды для всех критических показателей $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$, $\mu$, $\nu$, $\eta$. Случай $\varepsilon = 0$ (т. е. $d = 4$) соответствует результатам для классических моделей. При $\varepsilon = 1$ (трехмерные системы) величины критических показателей весьма близки к ожидаемым (их величины мы приводили ранее). При $\varepsilon = 2$ (двумерные системы) «ряды» по $\varepsilon$ выглядят, конечно, не очень убедительно. Существуют и другие методы исследования уравнений ренормализационной группы, например, разложение по степеням $1/\mu_0$ при больших значениях собственного момента и т. д.

## д) Общие замечания

В заключение отметим некоторые общие особенности рассмотренного выше подхода. Прежде всего, в отличие от материала, который излагался в предыдущих главах, теория, краткий обзор которой мы сделали выше, являясь равновесной, не вытекает сама собой из метода Гиббса (мы использовали лишь общие представления о статистической сумме и т. п.), поэтому она и названа полуфеноменологической. Эта теория включает достаточное число предположений. Мы отмечали это на каждом этапе ее последовательного обобщения. В теоретической физике апелляция к «естественности» интуитивных предположений всегда была делом достаточно спорным. Оформить же математически какую-либо идею, придать ей надлежащий лоск — это уже дело техники (особенно в наш век всеобщей компьютеризации). Теория в отличие от микроскопической определяет не сами физические характеристики (например, теплоемкость $C_v = C_v(\theta, v)$), а лишь их особенность (например, $C_v \sim \tau^{-\alpha}$), выражаемую степенной функцией от $\tau = (\theta - \theta_c)/\theta_c$ (при этом случай $\alpha = 0$ не означает отсутствие особенности, а включает также особенности типа $\ln\tau$ и других конструкций, которые слабее $\tau^{-\alpha}$ и которых теория не различает; существующий помимо $\lambda$-выброса конечный скачок теплоемкости и другие ее особенности также выпадают из рассмотрения). Годится ли изложенный в этой главе подход в качестве фундамента будущей теории фазовых переходов и критических явлений или, может быть, это лишь ее современная «облицовка» — сказать трудно: развитие научных представлений, как убеждает нас история, к сожалению, не прогнозируется.

И наконец, чисто логический аспект ситуации. Метод Гиббса в равновесной статистической физике представляет собой замкнутый аппарат, полностью укомплектованный в аксиоматическом отношении и однозначно определяющий математическую программу исследований. Он не содержит бессмысленных расходимостей, об устранении которых надо договариваться по дороге, и других неприятностей, так характерных для полевых теорий. В него не надо вкладывать заранее придуманных решений для уравнений состояния и корреляционных функций — он сам выдает эти результаты, точно соответствующие рассматриваемой равновесной системе.

Математика — дело тонкое, и если мы навязываем аналитическую структуру решения проблемы в какой-либо локальной области значений аргументов (например, степенную конструкцию для теплоемкости вместо реализуемой на самом деле букингемской), то для того, кто знаком с теорией функций, становится понятным, что вся исходная схема исследований поставленной математической проблемы ломается (включая исходные уравнения), —«угаданное» решение удовлетворяет совершенно другой схеме и другим уравнениям.

Изложенный в § 3 подход основывался на целой последовательности дополнительных предположений. Совместимы ли они с методом Гиббса или нет — этот вопрос остался открытым. Если да, — то надо воздать хвалу исследовательской интуиции, если же нет, — то от метода Гиббса остаются лишь осколки. Так стоит ли ради кратковременного публичного успеха уничтожать эфесский храм Артемиды?

## § 4. Обсуждение

Последняя глава посвящена самому сложному разделу равновесной теории — теории неидеальных статистических систем. И дело здесь не только в математической сложности используемых методов (их в наших «некоторых вопросах теории» было не так уж и много), а в основном в том, что в отличие от материала предшествующих глав исследования неидеальных систем не доведены до конца. Во-первых, мы сами остановились на полпути к современному состоянию теории, возложив оставшуюся его часть на специальные курсы: для общего курса она слишком сложна в формальном отношении и весьма неоднозначна в идейном. Во-вторых, сама теория неидеальных систем не располагает окончательными решениями. Мы привыкли к тому, что в учебных пособиях изложение любого вопроса доводится до ответа, и как-то даже избаловались этим. Действительность в этом отношении достаточно беспощадна: майеровские суммы полностью не суммируются, удовлетворительных интегральных уравнений для функции $F_2(R)$ никто не написал, трехмерная модель Изинга не считается и т. д., а в итоге — микроскопической теории фазовых переходов пока нет. Естественно, возникают сомнения: может быть эти суммы вообще не суммируются, может быть прямые численные методы молекулярной динамики целесообразнее методов решения явно неточных интегральных уравнений, может быть трехмерная задача Изинга точно вообще не решается и т. д.?

Конечно, хотелось бы иметь научно обоснованное решение всех этих проблем, но научное мышление развивается не по заранее утвержденному плану или проекту, а как живой организм, и куда разовьется его новая ветвь и сколь мощна она будет — это прогнозируется в лучшем случае лишь в общих чертах. Как показывают многочисленные примеры истории, это положение сохраняется не только по отношению к научным разработкам, но и по отношению к прикладным и инженерным вопросам, где, казалось бы, теоретически все заранее ясно. Даже великим архитекторам (ни Василию Баженову, ни Филиберу Делорму), создававшим не только в мыслях, но в виде чертежей и расчетов свои гениальные проекты, не удавалось довести их до реального воплошения, они оставили нам величественные руины и засыпанные землей фундаменты. Но подобный финал, сколь драматично по отношению к авторам он бы ни выглядел, не означает сигнала к прекращению поисков: нерешенные (точнее, не решаемые имеющимися в настоящий момент средствами) проблемы всегда были и останутся резервом научного прогресса.

Автор всегда оставался сторонником аналитического подхода к исследованиям. Это сказалось не только при выборе материала для последней главы, но и на всей книге в целом. Однако существует и постоянно укрепляется и альтернативное

мнение, согласно которому аналитическое мышление — это чуть ли не атавизм типа аппендикса или в лучшем случае третьего глаза, и что оно должно быть заменено компьютерным. И в этом есть своя правда. Однако, начиная счет, мы не только переключаемся на решение проблем, не имеющих прямого отношения к физике изучаемой системы (и, естественно, увлекаемся ими), но, даже получив результаты в виде выразительных графиков или столбиков цифр, мы теряем возможность осознания его как физического явления: мы нажимаем на «кнопки» — получаем результат на бумаге (даже формул писать не надо!) и невольно оказываемся в роли хорошенькой дурочки, которая искренне убеждена в том, что автомобиль двигается только потому, что она, повернув ключик, нажимает на педаль газа.

Основной материал данной главы посвящен изложению метода корреляционных функций. Он универсален и используется не только в теории равновесных классических систем, но и в квантовой статистике (в соответствующей операторной модификации), и в теории неравновесных систем (см. том 3, гл. 5). При этом мы ограничились исследованием только двух конкретных случаев: систем с короткодействием и систем с кулоновским взаимодействием частиц друг с другом. Рассмотрение этих в определенном смысле полярных классов физических систем, с одной стороны, это традиция, а с другой — это и основные задачи теории неидеальных газов. Мы показали в § 1 основного текста и в §§ 1 и 2 дополнений, что основные проблемы теории могут быть сведены к определению двухчастичной корреляционной функции $F_2(R)$ (или ее модификаций). Это не означает, что в рассматриваемых нами системах существенны только парные корреляции: роль трех и более частичных корреляций, которые учитываются в $F_2(R)$ как бы интегральным образом, возрастает по мере того, как система становится все более и более неидеальной, и если, например, в случае низкой плотности корреляционная функция $F_2(R)$ определяется в основном динамическим взаимодействием частиц, то по мере приближения состояния системы к критической точке все более оказываются связанными с возрастанием роли многочастичных корреляций статистические факторы, отодвигающие динамическое взаимодействие $\Phi(R)$ на второй план. Эта идея неявно была использована при формулировке полуфеноменологической теории корреляционных эффектов в § 3.

Материал § 2, посвященный дискретным системам, также представляет определенный интерес в общей теории неидеальных систем (так как это системы с фазовым переходом). И не только потому, что он является необходимым дополнением к теории твердого тела или вследствие того, что в недавнее время эта тематика стала вновь популярной. Понятия дальнего и ближнего порядков являются общими для статистических систем, включая и те, которые не являются магнетиками или бинарными сплавами, для описания состояний которых эти понятия были первоначально введены. И если для упомянутых систем упорядочение имеет достаточно простую физическую интерпретацию, то для других, например жидкого гелия, сверхпроводника или двухфазной системы, оно воспринимается в основном через призму концепции подобия явлений пространственного упорядочения в дискретных системах и двухфазным состоянием в непрерывных (намагничение как фактор дальнего порядка подобно количеству сверхтекучей компоненты в He-II или количеству жидкой фазы в системе типа газ—жидкость и т. д.). Мы уловили эту концепцию, когда исследовали некоторые системы с помощью вариационного принципа (например, сразу было установлено, что точка Кюри для магнетика эквивалентна критической температуре в решетчатом газе, что совпадают значения всех критических показателей для этих моделей и т. д.). Конечно, точного доказательства на микроскопическом уровне эквивалентности этих внешне совсем непохожих явлений нет, она устанавливается только для моделей. Поэтому ее надо воспринимать не как кем-то навязанную дополнительную организацию природы, а скорее как тенденцию к подобию явлений

определенного класса. Обзору развития этих идей на полуфеноменологическом уровне посвящен § 3 настоящей главы.

Сделаем краткий обзор материала, включенного в раздел задач. Он достаточно разнообразен, и его тематика отражена в заголовках параграфов. Но это в основном не учебные задачи типа упражнений, а именно дополнительные вопросы, оформленные в виде задач из соображений сохранения общей структуры книги. В соответствии с уже сказанным нами ранее раздел, посвященный корреляционным функциям, несколько расширен (по сравнению с программными требованиями): помимо равновесных задач в него включены вопросы о связи функции $F_2(R)$ с флуктуациями плотности, с экспериментами по рассеянию частиц и электромагнитного излучения на статистических системах и т. д., а также обсуждены варианты построения интегральных уравнений для этой функции. Отдельный параграф посвящен методу Майера. Он сыграл значительную роль в развитии теории неидеальных систем, а выработанные в нем диаграммные представления интегральных конструкций до сих пор являются своеобразным языком теории. Для получения окончательных результатов, которые можно было бы сравнивать с какими-либо измеряемыми на эксперименте величинами, в теорию неидеальных систем, включая, конечно, и метод Майера, необходимо ввести аналитические выражения для реалистических потенциалов взаимодействия, например потенциал Ленарда-Джонса, при этом, естественно, теория кончается и начинаются численные оценки фигурирующих в теории интегралов. Подобные расчеты на бумаге теперь уже не производят, и они не входят в наши задачи. Специальный параграф посвящен одномерной модели газа. Это одна из редких точно решаемых моделей при любом взаимодействии ближайших соседей. Причем это именно та система, для которой при специальном дальнодействующем виде взаимодействия частиц традиционное уравнение состояния Ван дер Ваальса является точным.

Остальные задачи дополнительного раздела главы посвящены дискретным системам (ячеистая модель жидкости в этом отношении является как бы переходной). Это и задачи на использование регулярных методов (низкие и высокие температуры) или на использование приближения Брегга—Вильямса. В раздел задач вынесено доказательство ряда теорем общего характера, не являющихся специально статистическими, которые используются в основном тексте главы при выводе вариационной теоремы Боголюбова в общем виде (вариант ее вывода приведен в задаче 37). И последний параграф — это использование вариационного принципа применительно к характерным задачам теории дискретных систем при простейшем однопараметровом выборе нулевого гамильтониана. В задаче 29 показано, что полученные таким образом решения, эквивалентные результатам приближения Брегга—Вильямса, при специальном выборе взаимодействия узлов (бесконечно слабое взаимодействие с бесконечным радиусом его действия) являются точными в пределе $N \to \infty$.

## § 1. Парная корреляционная функция и физические характеристики равновесной статистической системы

**Задача 1.** Выразить через двухчастичные корреляционные функции среднюю энергию взаимодействия частиц друг с другом $\overline{H_1}$ для системы, состоящей из равных количеств положительных и отрицательных ионов.

*Решение.* В электрически нейтральной системе плотности числа ионов $n_a = N_a/V$ и $n_b = N_b/V$ равны друг другу, $n_a = n_b = N/2V = n/2$, где $N = N_a + N_b$ — общее число частиц в системе ($N_a = N_b = N/2$). Проводя выкладку, аналогичную рассмотренной в § 2 при получении формулы для внутренней энергии, получим, учитывая числа взаимодействующих пар $(a-a)$, $(b-b)$ и $(a-b)$ в двухкомпонентной системе,

$$\overline{H_1} = \frac{1}{2} n_a^2 V \int d\mathbf{R}\, \Phi_{aa}(R) F_{aa}(R) + \frac{1}{2} n_b^2 V \int d\mathbf{R}\, \Phi_{bb}(R) F_{bb}(R) + n_a n_b V \int d\mathbf{R}\, \Phi_{ab}(R) F_{ab}(R).$$

Так как в случае кулоновского взаимодействия

$$\Phi_{++}(R) = \Phi_{--}(R) = -\Phi_{+-}(R) = \frac{e^2}{R},$$

то

$$\overline{H_1} = \frac{1}{2}\left(\frac{n}{2}\right)^2 V \int d\mathbf{R}\, \frac{e^2}{R}(F_{++}(R) + F_{--}(R) - 2F_{+-}(R)).$$

Сходимость интеграла при $R \to \infty$ определяется тем, как комбинация, стоящая под знаком интеграла в скобках, стремится к нулю. Так как мы показали в § 1, п. д), что каждая из парных корреляционных функций при больших $R$ ведет себя как

$$F_{ab}(R) \cong 1 - \frac{e_a e_b}{R\theta} e^{-\kappa R},$$

то это стремление подынтегральной функции к нулю имеет экспоненциальный характер. ▷

**Задача 2.** Используя идею Кирквуда о включении взаимодействия одной частицы системы со всеми остальными, получить выражение для химического потенциала неидеального классического газа через парную корреляционную функцию.

*Решение.* Введем гамильтониан системы, в которой интенсивность взаимодействия 1-й частицы со всеми остальными регулируется параметром $g$, принимающим значения в интервале $0 \leqslant g \leqslant 1$:

$$H_1(g) = g \sum_{2 \leqslant j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|) + \sum_{2 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Определяя, как и раньше, конфигурационный интеграл для системы с таким гамильтонианом, как

$$Q_N(g) = \frac{1}{V^N} \int e^{-H_1(g)/\theta}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N$$

и распределение по координатам, как

$$w_N^{(g)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{Q_N(g)}\, e^{-H_1(g)/\theta}\, \frac{d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N}{V^N},$$

получим, что

$$Q_N(1) = Q_N, \quad Q_N(0) = Q_{N-1}$$

и что в силу изотропности и пространственной однородности системы

$$F_2^{(g)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 \int w_N^{(g)}\, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N = F_2^{(g)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Определяя химический потенциал в соответствии со стандартными формулами, имеем, учитывая, что свободная энергия $\mathscr{F} = -\theta \ln Z = \mathscr{F}_0 - \theta \ln Q_N$,

$$\mu = \frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial N} = \mu_0 - \theta\, \frac{\partial \ln Q_N}{\partial N}.$$

Учитывая, что минимальный шаг для величины $N$ равен $\Delta N = 1$, имеем

$$\mu - \mu_0 = -\theta\, \frac{\ln Q_N - \ln Q_{N-1}}{1} = -\theta[\ln Q_N(1) - \ln Q_N(0)] = -\theta \int_0^1 dg\, \frac{\partial \ln Q_N(g)}{\partial g}.$$

Частная же производная от $Q_N(g)$ по параметру $g$ сразу выражается через корреляционную функцию $F_2^{(g)}$:

$$\frac{\partial Q_N(g)}{\partial g} = -\frac{1}{\theta} \int \sum_{2 \leqslant j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|) e^{-H_1(g)/\theta}\, \frac{d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N}{V^N} =$$

$$= -\frac{1}{\theta}\, Q_N\, \frac{N-1}{V^2} \iint_{(V)} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_2^{(g)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2.$$

Переходя к пределу $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$, получаем для химического потенциала формулу Кирквуда

$$\mu(\theta, v) = \mu_0(\theta, v) + \frac{1}{v} \int_0^1 dg \int_0^\infty \Phi(R) F_2^{(g)}(R) 4\pi R^2\, dR$$

(см. для сравнения § 1, п. б)–2)). ▷

**Задача 3.** Получить формулу для давления, приведенную в § 1, п. б)–3).

*Решение.* Полагая $Z = Z_0 Q$ и $\mathscr{F} = -\theta \ln Z = \mathscr{F}_0 - \theta \ln Q$, имеем

$$p = -\frac{\partial \mathscr{F}(\theta, V, N)}{\partial V} = \frac{N\theta}{V} + \theta\, \frac{1}{Q}\, \frac{\partial Q}{\partial V}.$$

Параметр $V$ входит в величину $Q$ довольно сложно: и как множитель, и как область интегрирования по $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$. Поэтому непосредственно дифференцировать по нему не очень удобно. Рассмотрим в связи с этим величину $Q(\lambda)$, отличающуюся от $Q$ тем, что в ней сделана замена $V \to \lambda^3 V$ (т. е. линейные размеры системы изменены в $\lambda$ раз: $L \to \lambda L$):

$$Q(\lambda) = \frac{1}{(\lambda^3 V)^N} \int_{(\lambda^3 V)} \exp\left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N.$$

Так как в каждом составляющем эту величину одномерном интеграле при замене переменной интегрирования $x_i \to \lambda x_i$ параметр $\lambda$ уходит из пределов интегрирования:

$$\frac{1}{\lambda L} \int_0^{\lambda L} f(\ldots, x_i, \ldots)\, dx_i = \frac{1}{L} \int_0^L f(\ldots, \lambda x_i, \ldots)\, dx_i,$$

то

$$Q(\lambda) = \frac{1}{V^N} \int\limits_{(V)} \exp\left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(\lambda|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N.$$

Далее,

$$\left.\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=1} = \left.\frac{Q((1+\alpha)^3 V) - Q(V)}{\alpha}\right|_{\alpha=\lambda-1\to 0} = \left.\frac{Q(V+3\alpha V) - Q(V)}{\alpha}\right|_{\alpha\to 0},$$

т. е.

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1}$$

и поэтому

$$\theta \frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\theta}{3V}\frac{1}{V^N}\frac{1}{Q}\int\limits_{(V)}\left(-\frac{1}{\theta}\right)\sum_{i<j}\Phi'(\lambda|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\Big|_{\lambda=1}|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| e^{-H_1/\theta}\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N.$$

Выражая стоящее в правой части среднее по распределению $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ от величины $\mathfrak{B}$ с помощью корреляциоиной функции $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и переходя к интегрированию по переменным $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}_2$, получаем в пределе $N \to \infty$, $v = \text{const}$, приведенный в § 1, п. б)–3) результат

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{2\pi}{3\theta v}\int\limits_0^\infty R^3 \Phi'(R) F_2(R)\, dR. \qquad \triangleright$$

**Задача 4.** Выразить дисперсию плотности числа частиц равновесной системы через парную корреляционную функцию.

*Решение.* Сиачала рассмотрим вопрос, как дисперсия аддитивной динамической величины (т. е. типа $\mathfrak{A}$) выражается через корреляционные функции. Имеем

$$\mathfrak{A}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1\leqslant i\leqslant N} A(\mathbf{r}_i),$$

$$\mathfrak{A}^2 = \sum_{1\leqslant i\leqslant N}\sum_{1\leqslant j\leqslant N} A(\mathbf{r}_i)A(\mathbf{r}_j) = \sum_{1\leqslant i\leqslant N} A^2(\mathbf{r}_i) + 2\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N} A(\mathbf{r}_i)A(\mathbf{r}_j),$$

т. е. квадрат величины типа $\mathfrak{A}$ складывается из величин аддитивного и двухчастичного типов, поэтому при определении дисперсии этой величины

$$\overline{(\Delta\mathfrak{A})^2} = \overline{(\mathfrak{A} - \overline{\mathfrak{A}})^2} = \overline{\mathfrak{A}^2} - (\overline{\mathfrak{A}})^2$$

нам будут необходимы две функции: одночастичная $F_1(\mathbf{r})$ (в пространственно однородном случае $F_1(\mathbf{r}) = 1$) и парная $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Рассмотрим теперь равновесную систему типа газа, характеризуемую параметрами $(\theta, V, N)$, внутри которой мысленно выделим область, имеющую макроскопический объем $V_0$. Введя функцию

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если точка } \mathbf{r} \text{ находится внутри } V_0, \\ 0, & \text{если точка } \mathbf{r} \text{ находится вне } V_0, \end{cases}$$

имеем для точного числа частиц, находящихся в $V_0$, формулу аддитивного динамического типа

$$N_0 = \sum_{1\leqslant i\leqslant N} f(\mathbf{r}_i).$$

Учитывая, что $f^2(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$ и что функция $f(\mathbf{r})$, стоящая под интегралом по $\mathbf{r}$, сужает область интегрирования от величины $V$ до $V_0$, для дисперсии величины $N_0$ сразу имеем в соответствии с формулами § 1, п. б)

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \frac{1}{v}\int\limits_{(V_0)} d\mathbf{r} + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(V_0)}\int F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \left(\frac{1}{v}\int\limits_{(V_0)} d\mathbf{r}\right)^2 = \frac{V_0}{v} + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(V_0)}\int (F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Полагая $V_0$ макроскопическим объемом (т. е. считая $\sqrt[3]{V_0} \gg R_{\text{корр}}$), получаем, производя, как в задаче 1, переход к переменной $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и интегрируя по $\mathbf{r}_2$,

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \frac{V_0}{v}\left(1 + \frac{1}{v}\int (F_2(R) - 1)\, d\mathbf{R}\right) = \frac{V_0}{v}\left(1 + \frac{1}{v}\int_0^\infty (F_2(R) - 1) 4\pi R^2\, dR\right),$$

где $V_0/v = N_0$ — среднее число частиц в области $V_0$. Чтобы получить формулу для дисперсии плотности числа частиц $n = N_0/V_0$ в равновесной системе, достаточно положить в написанном выше выражении $V_0 = 1\ \text{см}^3$. ▷

**Задача 5.** Показать, что сечение борновского рассеяния частиц на равновесной статистической системе выражается через парную корреляционную функцию.

*Решение.* Мы убедились на материале § 1, п. б) и рассмотренных выше задачах, что парная корреляционная функция играет исключительно важную роль в приложениях: если бы мы имели в своем распоряжении точное выражение для функции $F_2(R)$, то все проблемы неидеальных систем типа газ—жидкость, включая микроскопическую теорию фазовых переходов, были бы уже решены. Так как этого до сих пор еще не произошло, то заранее ясно, что наивно возлагать серьезные надежды на вдруг кем-то открываемую возможность легкого и универсального расчета функции $F_2(R)$. В свете сказанного немаловажный интерес приобретает возможность экспериментального определения $F_2(R)$, причем не косвенного ее определения по интегральным термодинамическим характеристикам системы, а полученного с помощью микроскопического воздействия на систему, позволяющего по ее реакции на это возмущение «измерить» корреляционную функцию.

Один из таких методов, рассмотрению которого посвящена данная задача, связан с измерением дифференциальных сечений рассеяния разреженных пучков довольно быстрых частиц на статистической системе (это могут быть не только частицы, но и электромагнитное излучение во всем диапазоне частот), причем условие «быстроты» налетающих на систему частиц связано с использованием для описания результатов рассеяния первого борновского приближения во временной квантовомеханической теории возмущений (этому условию, в частности, удовлетворяют пучки медленных нейтронов, наиболее эффективно используемых для экспериментов подобного типа). Не перегружая изложение техническими подробностями (далеко не маловажными в экспериментах подобного типа), рассмотрим эту проблему на схематически идеализированном уровне, позволяющем выделить основной для нас результат — связать сечение рассеяния с фурье-образом корреляционной функции.

Пусть потенциал взаимодействия $u(\mathbf{r})$ налетающей на систему частицы с частицей, составляющей статистическую систему, известен (в конце концов, он может быть определен в отдельном эксперименте). Представим его в виде разложения Фурье:

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar} U_q\, d\mathbf{q}, \quad U_q = \int u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar}\, d\mathbf{r}.$$

Введем макроскопическую величину $\rho(\mathbf{r})$, характеризующую плотность числа частиц системы, и ее фурье-представление $\rho_q$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad \rho_q = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar}\, d\mathbf{r} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i/\hbar}, \quad \int_{(V)} \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \rho_0 = N.$$

Тогда потенциал взаимодействия налетающей частицы со всей системой $N$ частиц $U(\mathbf{r})$ запишется как

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{q}\, U_q e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar} \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i/\hbar},$$

т. е. целиком выразится через фурье-характеристики взаимодействия $U_q$ и плотности числа частиц $\rho_q$:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{q}\, e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar} U_q \rho_q.$$

В соответствии со схемой процесса рассеяния, представленной на рис. 146, подсчитаем отдельно матричный элемент перехода между начальным и конечным состояниями, полагая, что состояния падающей и рассеянной частицы соответствуют свободным, т. е. описываются плоскими волнами, а статистическая система переходит из состояния $n$ в состояние $n'$:

$$|\mathbf{p}_0, n\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left\{i\frac{\mathbf{p}_0\mathbf{r}}{\hbar}\right\}|n\rangle \to |\mathbf{p}, n'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left\{i\frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right\}|n'\rangle.$$

Имеем

$$\langle \mathbf{p}_0, n|U|\mathbf{p}, n'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{r} \exp\left\{-i\frac{\mathbf{p}_0\mathbf{r}}{\hbar}+i\frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right\}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{q} \exp\left\{-i\frac{\mathbf{qr}}{\hbar}\right\}U_q\langle n|\rho_q|n'\rangle.$$

Учитывая, что интеграл по переменной $\mathbf{r}$ собирается в $\delta$-функцию, выражающую закон сохранения импульса,

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{r} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0-\mathbf{q})\mathbf{r}\right\} = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0-\mathbf{q}),$$

получим

$$\langle \mathbf{p}_0, n|U|\mathbf{p}, n'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} U_q\langle n|\rho_q|n'\rangle\Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{p}-\mathbf{p}_0}.$$

Прежде чем выписать выражение для квантовомеханической вероятности перехода в единицу времени налетающей частицы $\mathbf{p}_0$ в результате ее рассеяния на статистической системе в состояние, лежащее в интервале $(\mathbf{p}, \mathbf{p}+d\mathbf{p})$, воспользовавшись для этого известной формулой для скорости квантовых переходов (см. также том 3, гл. 5, § 8), учтем следующее: сама система находится в смешанном состоянии, определяемом каноническим распределением Гиббса $w_n$, т. е. мы должны умножить вероятность элементарного перехода $|\mathbf{p}_0, n\rangle \to |\mathbf{p}, n'\rangle$ на $w_n$ — вероятность обнаружить систему в начальном чистом состоянии $|n\rangle$ и просуммировать по всем $n$; конечное состояние системы $|n'\rangle$ может быть любым, и так как мы его не фиксируем, вероятность элементарного перехода должна быть просуммирована по $n'$; энергии начального и конечного состояний (для определенности мы полагаем, что налетающая и рассеянная частицы являются нерелятивистскими) равны соответственно $E_n + p_0^2/(2m)$ и $E_{n'} + p^2/(2m)$. Тогда искомая вероятность будет равна

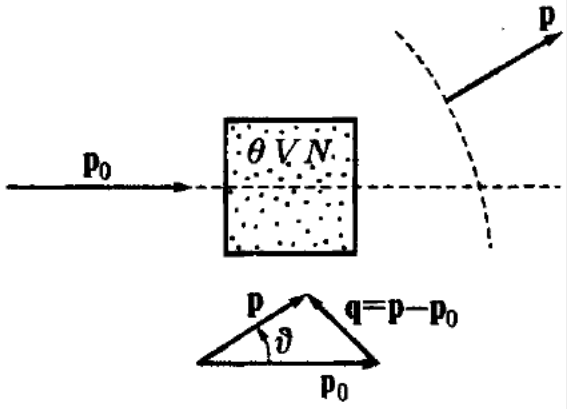



**Рис. 146.** Схема процесса рассеяния частицы на статистической системе и диаграмма векторов $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{p}$ и импульса отдачи на статистическую систему $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_0$

$$\bar{w}(\mathbf{p}_0 \to \mathbf{p})\,d\mathbf{p} = \sum_n w_n \sum_{n'} \frac{2\pi}{\hbar}|\langle \mathbf{p}_0, n|U|\mathbf{p}, n'\rangle|^2 \delta\left(E_{n'} + \frac{p^2}{2m} - E_n - \frac{p_0^2}{2m}\right)d\mathbf{p}.$$

Заметим, что, описывая процесс рассеяния в рамках низшего приближения временной квантовомеханической теории возмущений, мы должны полагать, что условия эксперимента (которые мы в принципе можем создавать и регулировать сами) удовлетворяют условиям применимости 1-го борновского приближения. Заметим еще, так как написанная формула характеризует вероятность рассеяния частицы (а не вероятность ее прохождения сквозь систему), то естественно ее ограничение случаем $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}_0$ (т. е. $\mathbf{q} \neq 0$).

Для фиксации состояний рассеянной частицы целесообразно ввести сферические координаты, в которых вместо модуля $p = |\mathbf{p}|$ используется экспериментально измеряемое изменение энергии

$$E = \frac{p_0^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = E_n - E_{n'}.$$

Тогда

$$dE = \frac{p}{m}\,dp, \quad p = \sqrt{2m\left(\frac{p_0^2}{2m} + E\right)} = p(E)$$

и

$$d\mathbf{p} \to p^2\,dp\,d\Omega = mp(E)\,dE\,d\Omega, \quad \text{где} \quad d\Omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Если теперь отнести вероятность перехода $\tilde{w}\,d\mathbf{p}$ к единице потока падающих частиц

$$\mathbf{j}_{\mathbf{p}_0} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*_{\mathbf{p}_0}\nabla\psi_{\mathbf{p}_0} - \psi_{\mathbf{p}_0}\nabla\psi^*_{\mathbf{p}_0}\right) = \frac{\mathbf{p}_0}{(2\pi\hbar)^3 m},$$

то мы получим так называемое дифференциальное сечение рассеяния в дифференциально малый сферический угол $d\Omega$ с изменением энергии частицы, лежащим в дифференциально малом интервале $(E, E + dE)$. Проинтегрировав по $E$, мы, конечно, потеряем часть информации, заложенной в этом в принципе измеряемом сечении рассеяния, перейдя к более простому так называемому угловому дифференциальному сечению рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{nn'} w_n \frac{2\pi}{\hbar}\frac{|U_q|^2}{(2\pi\hbar)^6}|\langle n|\rho_q|n'\rangle|^2 \frac{mp(E_n - E_{n'})}{p_0}\,m(2\pi\hbar)^3 =$$

$$= \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|U_q|^2 \sum_{nn'} w_n \langle n|\rho_q|n'\rangle\langle n'|\rho_q^+|n\rangle \frac{p(E_n - E_{n'})}{p_0},$$

где

$$\frac{p(E_n - E_{n'})}{p_0} = \sqrt{1 + (E_n - E_{n'})\Big/\frac{p_0^2}{2m}}.$$

Еще сузим информацию, содержащуюся в этом сечении, — рассмотрим частный случай, когда энергия падающей частицы значительно больше ее изменения в результате рассеяния;

$$\frac{p_0^2}{2m} \gg \left|\frac{p^2 - p_0^2}{2m}\right|$$

(с физической точки зрения этот случай реализуется, когда энергия налетающей частицы значительно отличается от умноженных на $\hbar$ резонансных частот, характерных для данной статистической системы). Тогда $p \cong p_0$, треугольник импульсов $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \mathbf{q}$, изображенный на рис. 146, становится равнобедренным с углом рассеяния $\psi$ при вершине, а величина модуля импульса передачи определяется простой формулой

$$q = 2p_0 \sin\frac{\psi}{2}.$$

В этом случае квазиупругого рассеяния для углового сечения получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|U_q|^2\overline{(\rho_q\rho_q^+)} = I(q)\overline{(\rho_q\rho_q^+)},$$

где чертой сверху, как всегда, обозначено среднее по каноническому распределению Гиббса.

Сразу отметим интересную особенность полученного выше основного для рассматриваемой проблемы результата: характеристики налетающих на систему частиц, собранные нами в фактор $I(q)$, полностью отделились от среднего $\overline{(\rho_q\rho_q^+)}$, являющегося характеристикой только самой статистической системы, поэтому для измерения этой величины во всем диапазоне $q$ можно использовать разные налетающие частицы и т. д. Структура этой формулы сохраняется и при рассмотрении рассеяния электромагнитного излучения, например, рентгеновского: вместо квантовомеханических плоских волн, включающих необходимый нам фактор $e^{i\mathbf{pr}/\hbar}$, в расчете будут фигурировать электромагнитные волны с такой же экспонентой, вместо $p^2/(2m)$ будет стоять величина $pc = \hbar\omega$ и т. д. Значительно усложнится структура фактора $I(q)$ за счет учета взаимодействия излучения с молекулами системы, поляризационными свойствами излучения и т. п., но в статистическом факторе $\overline{(\rho_q\rho_q^+)}$ ничего при этом не поменяется.

Свяжем теперь измеряемую в принципе величину $\overline{(\rho_q\rho_q^+)}$ с парной корреляционной функцией $F_2(R)$. Учитывая аддитивную структуру фурье-компоненты плотности $\rho_q$ и упрощая

уже разработанным нами способом двойной интеграл по $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, имеем

$$\overline{(\rho_q \rho_q^+)} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \sum_{1 \leqslant j \leqslant N} \overline{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right\}} =$$

$$= N + 2 \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \overline{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right\}} = N\left(1 + \frac{1}{v}\int \exp\left\{i\frac{\mathbf{qR}}{\hbar}\right\} F_2(R)\, d\mathbf{R}\right).$$

Чтобы в написанном выше интеграле мы могли бы, не задумываясь, перейти к сферическим координатам, учтем, что фигурирующее у нас среднее определено для всех $\mathbf{q}$, кроме точки $\mathbf{q} = 0$. Поэтому, чтобы снять кажущееся вследствие стремления на больших $R$ парной корреляционной функции к единице неблагополучие подынтегральной функции, вычтем из написанного выражения величину

$$N\frac{1}{v}\int \exp\left\{i\frac{\mathbf{qR}}{\hbar}\right\} d\mathbf{R}\Big|_{\mathbf{q}\neq 0} = N\frac{1}{v}(2\pi\hbar)^3\,\delta(\mathbf{q})\Big|_{\mathbf{q}\neq 0} = 0.$$

Тогда получим формулу

$$\overline{(\rho_q \rho_q^+)} = N\left(1 + \frac{1}{v}\int \exp\left\{i\frac{\mathbf{qR}}{\hbar}\right\}(F_2(R) - 1)\, d\mathbf{R}\right),$$

определяющую связь через преобразование Фурье сечения $d\sigma/d\Omega \sim \overline{(\rho_q \rho_q^+)}$ с парной корреляционной функцией

$$\frac{\overline{(\rho_q \rho_q^+)}}{N} - 1 \overset{F}{\leftrightarrow} \frac{1}{v}(F_2(R) - 1)$$

и окончательный ответ для дифференциального углового сечения рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(q)N\left(1 + \frac{1}{v}\int \exp\left\{i\frac{\mathbf{qR}}{\hbar}\right\}(F_2(R) - 1)\, d\mathbf{R}\right) =$$

$$= I(q)N\left(1 + \frac{1}{v}\int_0^\infty \left(\sin\frac{qR}{\hbar}\Big/\frac{qR}{\hbar}\right)(F_2(R) - 1)4\pi R^2\, dR\right).$$

Множитель а скобках, стоящий в написанной выше формуле для сечения после величины $NI(q)$, называют *структурным фактором* статистической системы $S_q = \overline{\rho_q \rho_q^+}/N$.

Сделаем небольшой качественный обзор экспериментальных результатов, определяющих вид парной корреляционной функции системы. Произведя обработку данных рассеяния, мы можем в принципе получить структурный фактор $S_q$ (мы здесь совершенно не касаемся практических трудностей такого измерения). Характерная его зависимость от $\tilde{k} = qd_0/\hbar$, где $d_0$ — диаметр молекул системы, изображена на рис. 147 для случаев, когда взаимодействие $\Phi(R)$ достаточно удовлетворительно аппроксимируется потенциалом Ленарда-Джонса (см. гл. 1, § 1) и потенциалом твердых сфер (полученные с помощью численных расчетов для этих случаев кривые близки к экспериментальным). Пересчет сдвинутого на единицу структурного фактора $S_q - 1$ к координатному представлению, выполненный, естественно, не вручную, определяет величину $(F_2(R) - 1)/v$. На рис. 148 представлен характерный график парной корреляционной функции для жидкого аргона, взаимодействие частиц которого традиционно сопоставляется с потенциалом Ленарда-Джонса, при температуре $\theta/U_0 \sim 0{,}8$ ($U_0$ — глубина потенциальной ямы притяжения, для аргона равная $\sim 120$ К) и плотности $\tilde{n} = d_0^3/v \sim 0{,}85$ ($d_0 \cong 3{,}4$ Å). На этом же рисунке отмечены

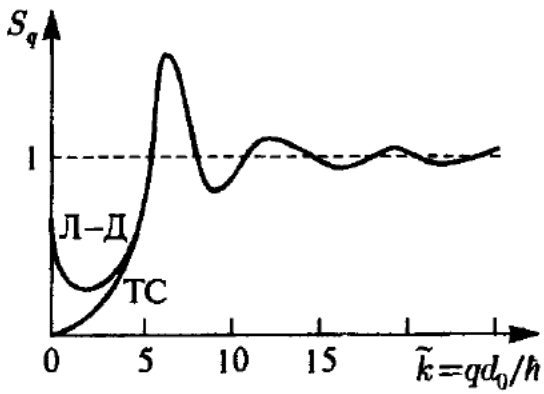



**Рис. 147.** Зависимость структурного фактора от безразмерного модуля импульса $qd_0/\hbar$ для случая взаимодействия частиц по закону Ленарда-Джонса (Л-Д) и системы из твердых сфер (ТС)

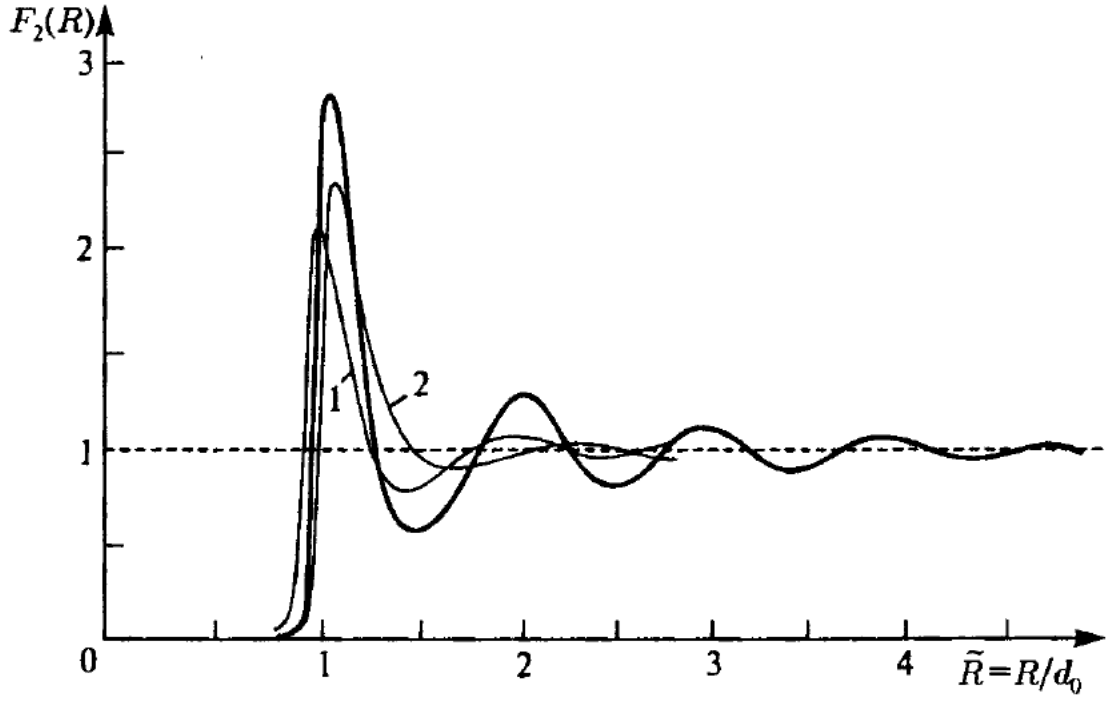



**Рис. 148.** Парная корреляционная функция $F_2(R)$ для системы с взаимодействием частиц по закону Ленарда-Джонса (толстая линия). Характерные изменения графика, связанные с повышением температуры системы и понижением ее плотности, показаны тонкими линиями 1 и 2 соответственно

характерные сдвиги в поведении парной корреляционной функции при изменении термодинамических параметров системы $\theta$ и $v$: при повышении температуры системы (тонкая линия 1) интенсивность осцилляций $F_2(R)$ ослабевает, максимум несколько сдвигается влево; при уменьшении плотности $n = 1/v$ (тонкая линия 2) — тоже уменьшается, причем при достижении плотностей, характерных для газового состояния, эти осцилляции почти совсем размываются. Численные расчеты функции $F_2(R)$ дают такие же результаты.

Следует отметить, что структура функции $F_2(R)$ для жидкой и газообразной фаз однотипна, что при постепенном изменении параметров $\theta$ и $v$ никакого скачкообразного изменения функции $F_2(R)$ не происходит: точка фазового перехода газ—жидкость определяется не внешними особенностями графиков функции $F_2(R)$, а условием равенства химических потенциалов, определяемых с помощью функции $F_2(R)$ или с помошью полученного с помощью той же $F_2(R)$ уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ (см. том 1, гл. 1, § 6, п. г)). Поведение же системы в области критической точки (а следовательно, и вид функции $F_2(R)$ для системы, находящейся в околокритическом состоянии), когда величина $R_{\text{корр}}$ достигает макроскопических масштабов, мы здесь, как уже отмечалось, не рассматриваем. Это будет сделано позже в специальном разделе. ▷

**Задача 6.** Выразить через корреляционную функцию $h(R) = F_2(R) - 1$ и связанную с ней интегральным соотношением Орнштейна—Цернике функцию $c(R)$ коэффициент изотермической упругости системы $(-\partial p/\partial v)_\theta$ и дифференциальное угловое сечение быстрых частиц на системе $d\sigma/d\Omega$.

*Решение.* Пусть даны две функции $h(\mathbf{r}) = h(r)$ и $c(\mathbf{r}) = c(r)$, где $r = |\mathbf{r}|$, достаточно быстро убывающие при $r \to \infty$, и интегрируемые в остальной области, связанные интегральным соотношением

$$h(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \frac{1}{v}\int h(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)c(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)\,d\mathbf{r}_3,$$

называемым обычно уравнением Орнштейна—Цернике (L. S. Ornstein, F. Zernike, 1914). Эта интегральная формула, симметричная по отношению к замене функций $h \leftrightarrow -c$, определяет функцию $c(r)$, если задана $h(r)$, и наоборот. По отношению к фурье-компонентам этих функций

$$h_k = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}h(r)\,d\mathbf{r}, \quad C_k = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}c(r)\,d\mathbf{r}$$

это соотношение становится алгебраическим. Действительно, учитывая, что

$$h(r)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{-i\mathbf{kr}}h_k\,d\mathbf{k},\quad c(r)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{-i\mathbf{kr}}C_k\,d\mathbf{k},\quad \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{-i\mathbf{kr}_3-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3}\,d\mathbf{r}_3=\delta(\mathbf{k}+\mathbf{k}'),$$

получаем сразу в $k$-представлении

$$h_k=C_k+\frac{1}{v}h_kC_k,$$

откуда следует непосредственная связь функции $h_k$ и $C_k$:

$$h_k=\frac{C_k}{1-C_k/v},\quad C_k=\frac{h_k}{1+h_k/v}$$

(так как функции $h(r)$ и $c(r)$ зависят от модуля $|\mathbf{r}|=r$, то их фурье-компоненты $h_k$ и $C_k$ также зависят от модуля $|\mathbf{k}|=k$).

В теории неидеальных систем функцию $h(R)$ связывают с парной корреляционной функцией $F_2(R)$ соотношением

$$h(R)=F_2(R)-1$$

и в англоязычной литературе снабжают эпитетом *total* — «полная» корреляционная функция, а соответствующую ей функцию $c(R)$ — эпитетом *direct* — «прямая» корреляционная функция (вряд ли стоит спорить с этой терминологией или отыскивать какой-то глубокий в ней смысл — она уже есть). Их характерный вид представлен на рис. 149 для потенциала взаимодействия типа Ленарда-Джонса. Из сказанного выше ясно, что ни $h(R)$, ни $c(R)$ по сравнению с функцией $F_2(R)$ никакой дополнительной информации о системе не содержат, но они входят в формулы для физических характеристик системы, по отношению к ним иногда удобно формулировать аппроксимационную программу (см. задачу 12), и поэтому они используются в литературе.

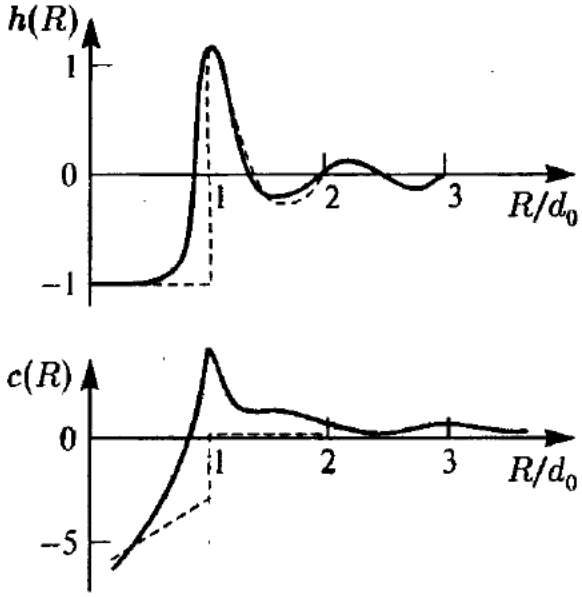



**Рис. 149.** Общий вид корреляционных функций $h(R)=F_2(R)-1$ и $c(R)$. Пунктиром обозначена их аппроксимация, предложенная Перкусом и Йевиком для случая твердых сфер (см. задачу 12)

Используя введенные величины, можно записать для дисперсии числа частиц $N$ в выделенном воображаемыми стенками объеме $V$ формулу (см. задачу 4)

$$\overline{(\Delta N)^2}=N\left(1+\frac{1}{v}\int h(R)\,d\mathbf{R}\right)=N\left(1+\frac{1}{v}h_0\right).$$

С другой стороны, в соответствии с гл. 1, § 5 имеем для этой же величины

$$\overline{(\Delta N)^2}=\theta\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\theta V}.$$

Но так как ввиду неаддитивной природы химического потенциала и дифференциального соотношения для него $d\mu=-s\,d\theta+v\,dp$ имеем

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{\theta V}=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{\theta}=-\frac{v^2}{V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_{\theta}=-\frac{v}{N}\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{\theta}=\frac{v^2}{N}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta},$$

то мы получаем для коэффициента изотермической упругости

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta}=\frac{\theta}{v^2}\,\frac{1}{1+h_0/v}=\frac{\theta}{v^2}\left(1-\frac{1}{v}C_0\right)=\frac{\theta}{v^2}\left(1-\frac{1}{v}\int c(R)\,d\mathbf{R}\right).$$

Так как введенные в задаче 5 структурный фактор $S_k$ и функция $h_k$ связаны простым соотношением $S_k=1+h_k/v$ (здесь $k=q/\hbar$), то для дифференциального сечения рассеяния имеем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=I(k)NS_k=I(k)N\left(1+\frac{1}{v}h_k\right).$$ ▷

**Задача 7.** Выразить взаимодействие частиц статической системы друг с другом $H_1$ через величину $\rho_q\rho_q^+$, среднее от которой измеряется на экспериментах по рассеянию (см. задачу 5).

*Решение.* Определим фурье-представление $\nu(q)$ потенциала взаимодействия двух частиц системы друг с другом:

$$\Phi(R) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \exp\left\{-i\frac{\mathbf{qR}}{\hbar}\right\}\nu(q)\,d\mathbf{q} = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}} \exp\left\{-i\frac{\mathbf{qR}}{\hbar}\right\}\nu(q).$$

Тогда будем иметь

$$H_1 = \sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\Phi(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j) = \frac{1}{2}\left(\sum_{1\leqslant i\leqslant N}\sum_{1\leqslant j\leqslant N}\Phi(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j) - \sum_{1\leqslant i\leqslant N}\Phi(0)\right) =$$

$$= \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{q}}\nu(q)\left(\sum_{1\leqslant i\leqslant N}\sum_{1\leqslant j\leqslant N}\exp\left\{-i\frac{\mathbf{qr}_i}{\hbar}\right\}\exp\left\{i\frac{\mathbf{qr}_j}{\hbar}\right\} - \sum_{1\leqslant i\leqslant N}1\right),$$

или, учитывая определение величины $\rho_q$ (см. задачу 5),

$$H_1 = \frac{N}{2V}\sum_{q}\nu(q)\left(\frac{\rho_q^+\rho_q}{N}-1\right).$$

Замечая, что величина $\rho_q^+\rho_q/N - 1$ при $q = 0$ имеет отличный от других слагаемых статистический порядок:

$$\frac{\rho_0^+\rho_0}{N} - 1 = N - 1,$$

и выделяя это слагаемое отдельно (как это мы делали в гл. 2, § 2, п. г) в аналогичном случае при рассмотрении бозе-конденсации), получим окончательную формулу

$$H_1 = \sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\Phi(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j) = N\frac{\nu(0)}{2v} + \frac{1}{2v}\sum_{\substack{\mathbf{q}\\(\mathbf{q}\neq 0)}}\nu(q)\left(\frac{\rho_q^+\rho_q}{N}-1\right),$$

позволяющую в соответствии с решением задачи 5 непосредственно связать среднюю величину $\overline{H_1}$ с экспериментальными данными по рассеянию быстрых частиц на данной статистической системе.

**Задача 8.** Показать, что сечение рассеяния электромагнитного излучения в видимом диапазоне частот пропорционально дисперсии плотности числа частиц $\overline{(\Delta\mathfrak{n})^2}$ (см. задачу 4).

*Решение.* Требуемая в условии пропорциональность устанавливается практически сразу на основе решения, полученного в задаче 5. Действительно, так как для видимого света диапазон длин волн $\lambda$ расположен в интервале 3800–7600 Å ($\lambda_{зел} \sim 5000$ Å), а радиус корреляции, в пределах которого величина $F_2(R) - 1$ существенно отличается от нуля, измеряется единицами или в крайнем случае десятками ангстрем, то, учитывая, что величина $q/\hbar \sim p_0/\hbar \sim 1/\lambda$, получаем при $R < R_{корр}$

$$\sin\frac{qR}{\hbar}\Big/\frac{qR}{\hbar} \cong 1,$$

и поэтому

$$\overline{(\rho_q\rho_q^+)} \cong N\left(1 + \frac{1}{v}\int_0^\infty (F_2(R)-1)4\pi R^2\,dR\right) = V\overline{(\Delta\mathfrak{n})^2}.$$

Для рассматриваемого случая рассеяния длинных по сравнению с $R_{корр}$ электромагнитных волн несложно получить также и фактор $I(q)$, стоящий в сечении рассеяния вместе

с величиной $\overline{(\rho_q \rho_q^+)}$. Для этого нужно, исходя из уравнений Максвелла, написать решение для вектора электрического поля $\mathbf{E}_1(\mathbf{R}, t)$, характеризующего рассеянную статистической системой электромагнитную волну в волновой зоне в низшем порядке по теории возмущений, полагая $|\mathbf{E}_1| \ll |\mathbf{E}_0|$ ($\mathbf{E}_0$ — амплитуда вектора электрического поля падающей волны). В идейном и техническом отношениях эта программа сложной не является, однако аккуратное ее проведение превратилось бы здесь в непомерно затянувшийся дополнительный урок по электродинамике. Поэтому в решении этой задачи мы ограничимся полукачественным подходом, основанным на тех физических условиях и соответствующих ограничениях, в рамках которых рассматривается данная проблема.

1. Частоты падающего излучения $\omega_0$ и рассеянного $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ настолько велики, что во много раз (в $10^{14}$ раз и более) превышают резонансные частоты, характерные для возбуждений статистической системы (т. е. $\Delta\omega \ll \omega_0$). Поэтому вклад неупругого рассеяния ничтожен, и с большой степенью точности можно положить $\omega \cong \omega_0$, $|\mathbf{p}| \cong |\mathbf{p}_0|$. При рассматриваемых частотах из материальных характеристик рассеивающей системы сохранится только диэлектрическая проницаемость $\varepsilon$ (магнитная проницаемость $\mu = 1$, проводимость $\sigma = 0$).

2. На однородной среде молекулярного рассеяния света не происходит: свет проходит через систему по законам геометрической оптики. Но статистическая система пространственно однородна только в среднем. Если мы мысленно разделим ее на небольшие области, имеющие объем $V_k$ $\left(\sum_k V_k = V\right)$, то вследствие флуктуаций плотности числа частиц в этом объеме

$$\Delta\varepsilon_k V_k = \frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\,\Delta\mathbf{n}_k V_k = \frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\,\Delta N_k,$$

где производная $\partial\varepsilon/\partial n$ определяется зависимостью диэлектрической проницаемости $\varepsilon$ от средней величины плотности $n = N/V$, а $\Delta N_k = N_k - V_k n$ есть флуктуационное отклонение числа частиц от своего среднего значения в рассматриваемой области $V_k$.

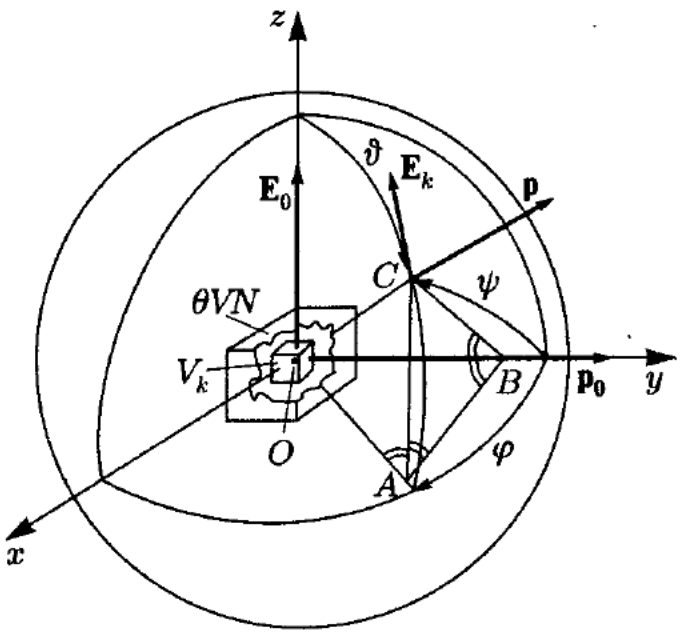



**Рис. 150.** Схема рассеяния монохроматической поляризованной вдоль оси $z$ электромагнитной волны на фрагменте $V_k$ статистической системы $(\theta, V, N)$. Векторы $(\mathbf{E}_0, \mathbf{p}_0)$ и $(\mathbf{E}_k, \mathbf{p}_k)$ характеризуют величины и направления полей и импульсов падающей и рассеянных волн. Угол рассеяния $\psi$ определяется соотношением $\cos\psi = \cos\varphi \sin\vartheta$. Прямые углы в прямоугольниках $OBA$, $OAC$, $OBC$ и $BAC$ обозначены двойными дугами

3. Линейные размеры областей $V_k$ выберем так, чтобы они превышали $R_{\text{корр}}$, так что флуктуации числа частиц в каждой из них можно, во-первых, описывать стандартными формулами, полученными в задаче 4, и, во-вторых, полагать в разных областях статистически независимыми (этого нельзя сделать для состояний системы, близких к критическому, когда $R_{\text{корр}}$ становится макроскопической величиной, а флуктуации — нетермодинамическими).

4. Вместе с тем будем считать, что линейные размеры $V_k$ малы по сравнению с длиной волны падающего излучения. Тогда каждый из участков системы $V_k$ будет представлять собой диэлектрик, помещенный в переменное электрическое поле $E_0 \cos\omega t$, и связанный с флуктуацией плотности числа частиц дополнительный дипольный момент каждой из таких совершающих вынужденные колебания областей будет равен

$$\boldsymbol{\pi}_k = V_k\,\Delta\mathbf{P}_k = V_k\,\Delta\left(\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\,\mathbf{E}\right) \cong \frac{\Delta\varepsilon_k V_k}{4\pi}\,\mathbf{E}_0 \cos\omega t = \boldsymbol{\pi}_0 \cos\omega t.$$

Рассмотрим теперь, как на основе сделанных предположений можно рассчитать интенсивность рассеяния света всей статистической системой в целом. На рис. 150, в центре которого помещен рассеивающий электромагнитное поле фрагмент равновесной системы

$(\theta, V, N)$ — объемный диполь $\pi_k = V_k \Delta \mathrm{P}_k$, изображена со всеми необходимыми обозначениями геометрия схемы рассеяния. В оговоренных выше условиях каждый отдельный фрагмент системы $V_k$ излучает как электрический диполь, совершающий гармоиические колебания с частотой $\omega_0$, а из элементарной электродинамики известно, что электрическое поле излучаемой таким диполем электромагнитной волны в волновой зоне, записанное как $\mathbf{E}_k \simeq (E_R, E_\vartheta, E_\varphi)$, симметрично по отношению к поворотам вокруг оси $z$ и имеет только одну отличную от нуля компоненту, направленную вдоль меридиана:

$$E_\vartheta = \pi_0 \frac{\omega^2 \sin\vartheta}{c^2 R_k} \cos\left[\omega\left(t - \frac{R_k}{c}\right)\right], \quad E_R = E_\varphi = 0,$$

где $\vartheta$ — полярный угол используемых нами сферических координат, $R_k$ — длина радиуса-вектора от элемента $V_k$ до точки наблюдения. Учитывая, что среднее от $\cos^2(\omega t)$ за целое число периодов $\widetilde{\cos^2(\omega t)} = 1/2$, получаем для плотности потока энергии $\widetilde{J}_k$, рассеиваемой $k$-й областью системы, и средней плотности потока энергии падающего излучения $\widetilde{J}_0$ выражения

$$\widetilde{J}_k = \frac{c}{4\pi}\widetilde{[\mathbf{E}_k \mathbf{H}_k]} = \frac{c}{4\pi}\widetilde{E_k^2} = \widetilde{J}_0 \frac{(\Delta\varepsilon_k V_k)^2}{(4\pi)^2} \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{c^4 R_k^2}, \quad \widetilde{J}_0 = \frac{1}{2}\frac{c}{4\pi} E_0^2.$$

Обратим теперь внимание на то, как величина $\widetilde{J}_k$ зависит от выбора элемента системы $V_k$. Во-первых, фиксируя рассеянное излучение достаточно далеко от системы, т. е. на расстояниях $R \gg \sqrt[3]{V} \sim L$, мы можем положить для всех элементов $R_k \cong R$; во-вторых, при проведении усреднения величины $\widetilde{J}_k$ по состояниям равновесной статистической системы в ней появится фактор

$$\overline{(\Delta\varepsilon_k V_k)^2} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\right)^2 \overline{(\Delta N_k)^2},$$

который в силу сделанных выше предположений и результата задачи 4 является аддитивной термодинамической величиной, так как

$$\overline{(\Delta N_k)^2} = V_k \overline{(\Delta \mathfrak{n})^2} = V_k \frac{1}{v}\left(1 + \frac{1}{v}\int (F_2(R) - 1)\, d\mathbf{R}\right).$$

Поэтому суммарная величина рассеиваемого потока энергии всей системы $\sum_k \widetilde{J}_k$ в направлении $\vartheta$, $\varphi$ будет пропорциональна сумме $\sum_k V_k = V$ и тоже будет аддитивной в термодинамическом смысле величиной (заметим, что возникшая после статистического усреднения некогерентность рассеянного от различных областей электромагнитного излучения является следствием некоррелированности термодинамических флуктуаций плотности в этих областях). Отнеся этот поток энергии к площадке $R^2\, d\Omega$, где $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$, и к величине потока энергии падающего излучения, получим для дифференциального углового сечения рассеяния окончательно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi)^2 c^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\right)^2 V\overline{(\Delta \mathfrak{n})^2}. \qquad \triangleright$$

**Задача 9.** Для системы с парным центральным взаимодействием частиц друг с другом $\Phi_{ij} = \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ связать парную корреляционную функцию $F_2(R)$ с вариацией по потенциалу взаимодействия частиц удельной свободной энергии системы.

*Решение.* Пусть равновесная классическая система характеризуется (см. § 1 основного текста) гамильтонианом $H = H_0 + H_1$. Имея в виду систему с парным центральным взаимодействием друг с другом, будем иметь для вариации гамильтониана по этому взаимодействию

$$\delta H = \delta H_1 = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \delta\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

где вариация потенциала взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ может заключаться в изменении общей интенсивности этого взаимодействия (т. е. константы взаимодействия $g$ — простейший

вариант процедуры варьирования) или изменении вида самой функции $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ (общий случай). Соответствующее этой вариации изменение свободной энергии системы равно

$$\delta\mathscr{F} = \delta(-\theta \ln Z) = \frac{1}{Z}\int \delta H e^{-H/\theta}\frac{d\Gamma}{N!} = \int \delta H_1 w(p, q)\, dp\, dq = \overline{\delta H_1}.$$

Выражая среднее от величины двухчастичного типа $\delta H_1$ с помощью двухчастичной же функции распределения, имеем

$$\delta\mathscr{F}(\theta, V, N|\Phi) = \frac{N}{2v}\int \delta\Phi(R) F_2(R)\, d\mathbf{R}$$

(эта формула в простейшем случае, когда $\delta\Phi(R) = \delta g\Phi(R)$, была нами использована в § 1, п. б)), откуда, обозначая $f(\theta, v|\Phi) = \mathscr{F}(\theta, V, N|\Phi)/N$, получаем, беря вариационную производную,

$$F_2(R) = 2v\frac{\delta f(\theta, v|\Phi)}{\delta\Phi(R)}.$$

Если в результате каких-либо аппроксимаций мы получили выражение для свободной энергии $\mathscr{F}(\theta, V, N|\Phi)$, то с помощью полученной выше формулы мы можем получить в том же приближении парную корреляционную функцию, представляющую, как мы убедились на примерах предыдущих задач, значительный самостоятельный интерес.

Записывая вариацию гамильтониана взаимодействия частиц $H_1$ в $q$-представлении с помощью формулы, полученной в задаче 7:

$$\delta H_1 = \frac{1}{2v}\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{q}\, \delta\nu(q)\left\{\left(\frac{\rho_q\rho_q^+}{N} - 1\right) + \frac{(2\pi\hbar)^3}{v}\delta(\mathbf{q})\right\},$$

и варьируя свободную энергию по фурье-представлению $\nu(q)$ потенциала взаимодействия частиц $\Phi(R)$, получим для определяющего сечение рассеяния быстрых частиц на системе (см. задачу 5) фурье-образа $h_q$ так называемой полной корреляционной функции $h(R) = F_2(R) - 1$ формулу

$$h_q = 2v(2\pi\hbar)^3\frac{\delta f(\theta, v|\Phi)}{\delta\nu(q)} - (2\pi\hbar)^3\delta(\mathbf{q}),$$

составляющую пару с полученной выше формулой для $F_2(R)$. ▷

## § 2. Уравнения для корреляционных функций и их исследование

**Задача 10.** Исходя из цепочки уравнений Боголюбова (см. § 1, п. в)) получить парную корреляционную функцию $F_2(R)$ с точностью до членов порядка $(1/v)^2$ включительно.

*Решение.* Введем более краткие, чем использованные в § 1, обозначения:

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = F_{12}; \quad F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = F_{123}\ldots;$$

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\right\} = f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + 1 = f_{12} + 1;$$

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \mathbf{r}_{12}; \quad \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \Phi_{12}.$$

Тогда первые два уравнения цепочки можно записать в виде

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial\Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha}F_{12} + \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_3\frac{\partial\Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha}F_{123} = 0.$$

$$\frac{\partial F_{123}}{\partial r_i^\alpha} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial(\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23})}{\partial r_i^\alpha}F_{123} + \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_4\frac{\partial\Phi_{i4}}{\partial r_i^\alpha}F_{1234} = 0.$$

Их решение в нулевом порядке было уже нами получено в § 1, п. в):

$$F_{12}^{(0)} = e^{-\Phi_{12}/\theta}, \quad F_{123}^{(0)} = e^{-(\Phi_{12}+\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta}.$$

Подставим корреляционные функции $F_{12}$ и $F_{123}$ в виде

$$F_{12} = F_{12}^{(0)}\left(1 + \frac{1}{v}\psi_{12}^{(1)} + \frac{1}{v^2}\psi_{12}^{(2)} + \dots\right), \quad F_{123} = F_{123}^{(0)}\left(1 + \frac{1}{v}\psi_{123}^{(1)} + \dots\right);$$

где $\psi_{12}$ и $\psi_{123}$ — новые неизвестные функции. В соответствии с условием ослабления корреляций

$$F_{12}\big|_{r_{12}\to\infty} \to 1; \quad F_{123}\big|_{(r_{12}, r_{13}, r_{23})\to\infty} \to 1; \quad F_{123}\big|_{r_{12}\to\infty} \to F_{23}; \quad \dots$$

имеем граничные условия для функции $\psi$ в любом порядке по $1/v$:

$$\psi_{12}^{(k)}\big|_{r_{12}\to\infty} \to 0; \quad \psi_{123}^{(k)}\big|_{(r_{12}, r_{13}, r_{23})\to\infty} \to 0; \quad \dots .$$

Сохраняя в цепочке уравнений лишь те члены, которые обеспечивают степень точности $1/v^2$ для $F_{12}$, получаем следующую систему уравнений для функций $\psi$

$$\frac{\partial\psi_{12}^{(1)}}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{v}\frac{\partial\psi_{12}^{(2)}}{\partial r_1^\alpha} + \dots + \frac{1}{\theta}\int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial\Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha}\frac{F_{123}^{(0)}}{F_{12}^{(0)}}\left(1 + \frac{1}{v}\psi_{123}^{(1)} + \dots\right) = 0,$$

$$\frac{\partial\psi_{123}^{(1)}}{\partial r_i^\alpha} + \dots + \frac{1}{\theta}\int d\mathbf{r}_4 \frac{\partial\Phi_{i4}}{\partial r_i^\alpha}\frac{\left(F_{1234}^{(0)} + \dots\right)}{F_{123}^{(0)}} = 0.$$

Уравнение первого порядка по $1/v$ для функции $\psi_{123}$

$$\frac{\partial\psi_{123}^{(1)}}{\partial r_i^\alpha} = \int d\mathbf{r}_4 \left(-\frac{1}{\theta}\frac{\partial(\Phi_{14}+\Phi_{24}+\Phi_{34})}{\partial r_i^\alpha}\right) e^{-(\Phi_{14}+\Phi_{24}+\Phi_{34})/\theta}$$

интегрируется сразу:

$$\psi_{123}^{(1)} = \int \left(e^{-(\Phi_{14}+\Phi_{24}+\Phi_{34})/\theta} - 1\right) d\mathbf{r}_4 + C_3^{(1)} =$$

$$= \int \left(f_{14} + f_{24} + f_{34} + f_{14}f_{24} + f_{14}f_{34} + f_{24}f_{34} + f_{14}f_{24}f_{34}\right) d\mathbf{r}_4 + C_3^{(1)}.$$

Так как при любом значении $\mathbf{r}_4$

$$f_{i4}f_{j4}\big|_{r_{ij}\to\infty} \to 0,$$

то в соответствии с граничным условием

$$\psi_{123}^{(1)}\big|_{(r_{12}, r_{13}, r_{23})\to\infty} = \int \left(f_{14} + f_{24} + f_{34}\right) d\mathbf{r}_4 + C_3^{(1)} = 0,$$

откуда следует, что

$$C_3^{(1)} = -3\beta_1,$$

где, как и в § 1, п. г),

$$\beta_1 = \int f_{i4}\, d\mathbf{r}_4 = \int f(|\mathbf{r}|)\, d\mathbf{r} = \int \left(e^{-\Phi(r)/\theta} - 1\right) d\mathbf{r},$$

и мы получаем

$$\psi_{123}^{(1)} = \int \left(f_{14}f_{24} + f_{14}f_{34} + f_{24}f_{34} + f_{14}f_{24}f_{34}\right) d\mathbf{r}_4 = \int \left(e^{-(\Phi_{14}+\Phi_{24}+\Phi_{34})/\theta} - 1\right) d\mathbf{r}_4 - 3\int \left(e^{-\Phi_{14}/\theta} - 1\right) d\mathbf{r}_4.$$

Первый порядок по $1/v$ для функции $\psi_{12}$ получить еще проще. Имеем, полагая $i = (1, 2)$,

$$\frac{\partial\psi_{12}^{(1)}}{\partial r_i^\alpha} = \int d\mathbf{r}_3 \left(-\frac{1}{\theta}\frac{\partial(\Phi_{13}+\Phi_{23})}{\partial r_i^\alpha}\right) e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} = \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha}\int d\mathbf{r}_3 \left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right),$$

$$\psi_{12}^{(1)} = \int d\mathbf{r}_3 \left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right) + C_2^{(1)} = \int d\mathbf{r}_3 \left(f_{13} + f_{23} + f_{13}f_{23}\right) + C_2^{(1)}.$$

Граничное условие $\psi_{12}^{(1)} \to 0$ при $r_{12} \to \infty$ определяет константу интегрирования

$$C_2^{(1)} = -\int (f_{13} + f_{23})\, d\mathbf{r}_3 = -2\beta_1,$$

и в итоге мы получаем

$$\psi_{12}^{(1)} = \int f_{13} f_{23}\, d\mathbf{r}_3 = \int \left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right) d\mathbf{r}_3 - 2\int \left(e^{-\Phi_{13}/\theta} - 1\right) d\mathbf{r}_3.$$

Используя полученное решение для функции $\psi_{123}^{(1)}$, запишем уравнение для $\psi_{12}^{(2)}$ в виде, позволяющем проинтегрировать его практически сразу:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_{12}^{(2)}}{\partial r_i^\alpha} &= \int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4 \left\{ -\frac{1}{\theta}\frac{\partial(\Phi_{13}+\Phi_{23})}{\partial r_i^\alpha} e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} \times \right. \\ &\qquad \left. \times \left[e^{-\Phi_{34}/\theta}\left(e^{-(\Phi_{14}+\Phi_{24})/\theta} - 1\right) + e^{-\Phi_{34}/\theta} - 1 - 3\left(e^{-\Phi_{14}/\theta} - 1\right)\right]\right\} = \\ &= \int \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha}\left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right)\left(e^{-(\Phi_{14}+\Phi_{24})/\theta} - 1\right) e^{-\Phi_{34}/\theta}\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4 - \\ &\qquad - 2\int d\mathbf{r}_4 \left(e^{-\Phi_{14}/\theta} - 1\right) \int \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha}\left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right) d\mathbf{r}_3.\end{aligned}$$

Замечая, что первое слагаемое симметрично по отношению к замене индексов $3 \leftrightarrow 4$, а это позволяет после симметризации по переменным интегрирования записать подынтегральную функцию как половину производной по $r_i^\alpha$ от произведения стояших под знаком интеграла скобок, что интеграл по переменной $\mathbf{r}_4$, вынесенный во втором слагаемом как множитель перед интегралом по $\mathbf{r}_3$ с производной по $r_i^\alpha$, не зависит от $r_i$, получим

$$\begin{aligned}\psi_{12}^{(2)} &= \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4\, e^{-\Phi_{34}/\theta}\left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right)\left(e^{-(\Phi_{14}+\Phi_{24})/\theta} - 1\right) - \\ &\qquad - 2\int d\mathbf{r}_4 \left(e^{-\Phi_{14}/\theta} - 1\right)\int d\mathbf{r}_3 \left(e^{-(\Phi_{13}+\Phi_{23})/\theta} - 1\right) + C_2^{(2)} = \\ &= \int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4 \left[\frac{1}{2}(f_{34}f_{13}f_{23}f_{14}f_{24} + f_{34}f_{13}f_{24}f_{14} + f_{34}f_{13}f_{23}f_{24} + f_{34}f_{13}f_{14}f_{24} + \right. \\ &\qquad - 2 + f_{34}f_{13}f_{14} + f_{34}f_{13}f_{24} + f_{34}f_{23}f_{14}f_{24} + f_{34}f_{23}f_{14} + f_{34}f_{23}f_{24} + f_{13}f_{23}f_{14}f_{24} + \\ &\qquad - 2 + f_{13}f_{23}f_{14} + f_{13}f_{23}f_{24} + f_{13}f_{14}f_{24} + f_{13}f_{24} + f_{13}f_{14} + f_{23}f_{14}f_{24} + f_{23}f_{14} + \\ &\qquad \left. + f_{23}f_{24}) - 2(f_{14}f_{13}f_{23} + f_{14}f_{13} + f_{14}f_{23})\right] + C_2^{(2)}.\end{aligned}$$

Полагая $\psi_{12}^{(2)} = 0$ в пределе $r_{12} \to \infty$, получаем для константы интегрирования

$$C_2^{(2)} = -\int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4\, f_{34}f_{13}f_{14} + 2\int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4\, f_{14}f_{13} = -2\beta_2 + 2\beta_1^2,$$

где введено стандартное обозначение для первого и второго неприводимых групповых интегралов Майера (см. также задачу 15)

$$\beta_1 = \int f_{14}\, d\mathbf{r}_4 = \int f_{13}\, d\mathbf{r}_3, \quad \beta_2 = \frac{1}{2}\int f_{13}f_{14}f_{34}\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4.$$

Приводя подобные члены, получаем окончательно для приближения второго порядка

$$\psi_{12}^{(2)} = \int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4 \left[\frac{1}{2}f_{13}f_{23}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{13}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{13}f_{23}f_{24}f_{34} + f_{13}f_{24}f_{34} + \frac{1}{2}f_{13}f_{23}f_{14}f_{24}\right].$$

Полученное разложение для двухчастичной функции $F_{12}$ можно представить графически, если, как это принято в подобных случаях, каждой функции Майера $f_{ij}$ сопоставить линию —

графический элемент $\overset{\bullet}{i}\!\!-\!\!\overset{\bullet}{j}$, кружочками обозначить фиксированные координаты (в нашем случае это $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$), черными точками — те переменные $\mathbf{r}_j$, по которым ведется интегрирование. Тогда, сохраняя порядок следования членов в $\psi_{12}^{(2)}$, можем записать полученный нами результат для $F_{12} = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ в виде

$$F_{12} = e^{-\Phi_{12}/\theta}\left\{1 + \frac{1}{v}\left[\begin{array}{c}3\\ \circ\!\!-\!\!\bullet\!\!-\!\!\circ\\ 1\quad 2\end{array}\right] + \frac{1}{v^2}\left[\frac{1}{2}\begin{array}{c}3\quad 4\\ \circ\!\!-\!\!\bullet\!\!\times\!\!\bullet\!\!-\!\!\circ\\ 1\quad 2\end{array} + \begin{array}{c}3\quad 4\\ \circ\!\!-\!\!\bullet\!\!\times\!\!\bullet\!\!-\!\!\circ\\ 1\quad 2\end{array} + \begin{array}{c}3\quad 4\\ \circ\!\!-\!\!\bullet\!\!\times\!\!\bullet\!\!-\!\!\circ\\ 1\quad 2\end{array} + \begin{array}{c}3\quad 4\\ \circ\!\!-\!\!\bullet\!\!\times\!\!\bullet\!\!-\!\!\circ\\ 1\quad 2\end{array} + \frac{1}{2}\begin{array}{c}3\quad 4\\ \circ\!\!-\!\!\bullet\!\!\times\!\!\bullet\!\!-\!\!\circ\\ 1\quad 2\end{array}\right] + \ldots\right\}.$$

Процедуру построения последующих приближений можно продолжить — она не сложна. Однако следует сразу отметить, что по мере увеличения числа переменных интегрирования $\mathbf{r}_j$ (т. е. числа черных точек в диаграммах), значительно увеличивается общее число комбинаций из функций Майера $f_{ij}$: если $\psi_{12}^{(1)}$ изображается одной диаграммой, $\psi_{12}^{(2)}$ — четырьмя топологически различными диаграммами, то для изображения вкладов в $\psi_{12}^{(3)}$ потребуются 24 топологически различных диаграммы (уже «пятиугольных») и т. д., что лишает дальнейшие исследования какой-либо эстетической привлекательности. ▷

**Задача 11.** Используя идею Кирквуда о включении взаимодействия одной частицы системы со всеми остальными (см. задачу 2), получить первое интегральное уравнение цепочки Кирквуда (J. G. Kirkwood, 1942) для корреляционных функций $F_{12}^{(g)}$, $F_{123}^{(g)}$ и т. д.

*Решение.* Обозначая, как и раньше, параметр включения взаимодействия первой частицы со всеми остальными буквой $g$ $(0 \leqslant g \leqslant 1)$, имеем в соответствии с задачей 2 для гамильтониана взаимодействия частиц

$$H_1(g) = g\sum_{2\leqslant j\leqslant N}\Phi_{1j} + \sum_{2\leqslant i<j\leqslant N}\Phi_{ij},$$

для $N$-частичной функции распределения и конфигурационного интеграла

$$w_N^{(g)} = \frac{1}{V^N Q_N(g)}\,e^{-H_1(g)/\theta}, \quad Q_N(g) = \int e^{-H_1(g)/\theta}\,\frac{d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N}{V^N},$$

для корреляционных функций

$$F_{12}^{(g)} = V^2\int w_N^{(g)}\,d\mathbf{r}_3\ldots d\mathbf{r}_N, \quad F_{123}^{(g)} = V^3\int w_N^{(g)}\,d\mathbf{r}_4\ldots d\mathbf{r}_N,$$

и для производной по параметру $g$ от интеграла $Q_N(g)$

$$\frac{\partial Q_N(g)}{\partial g} = -\frac{1}{\theta}\,Q_N(g)\,\frac{N-1}{V^2}\int \Phi_{12}F_{12}^{(g)}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2.$$

Продифференцируем теперь функцию $F_{12}^{(g)}$ по параметру $g$. Получим, учитывая значение $\partial Q_N^{(g)}/\partial g$ и структуру функции $H_1(g)$,

$$\theta\frac{\partial}{\partial g}F_{12}^{(g)} = \theta\frac{\partial}{\partial g}\left\{V^2\,\frac{1}{V^N Q_N(g)}\int e^{-H_1(g)/\theta}\,d\mathbf{r}_3\ldots d\mathbf{r}_N\right\} =$$

$$= V^2\,\frac{1}{V^N Q_N(g)}\,\frac{N-1}{V^2}\int d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\,\Phi_{12}F_{12}^{(g)}\int d\mathbf{r}_3\ldots d\mathbf{r}_N\,e^{-H_1(g)/\theta} -$$

$$- V^2\,\frac{1}{V^N Q_N(g)}\int\sum_{2\leqslant j\leqslant N}\Phi_{1j}e^{-H_1(g)/\theta}\,d\mathbf{r}_3\ldots d\mathbf{r}_N.$$

В первом слагаемом интеграл по переменным $\mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N$ сворачивается в парную корреляционную функцию $F_{12}^{(g)}$, во втором — слагаемое с $j = 2$ выделяется отдельно, а все остальные

$(N-2)$ слагаемые в сумме по $j$ отличаются друг от друга только обозначениями переменных интегрирования. Используя определение функции $F_{123}^{(g)}$, получаем

$$\theta \frac{\partial F_{12}^{(g)}}{\partial g} = F_{12}^{(g)} \frac{N-1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \Phi_{12} F_{12}^{(g)} - \Phi_{12} F_{12}^{(g)} - \frac{N-2}{V} \int \Phi_{13} F_{123}^{(g)}\, d\mathbf{r}_3,$$

или, взяв один из двойных интегралов первого слагаемого правой части, в предельном статистическом случае $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$

$$\theta \frac{\partial}{\partial g} \ln F_{12}^{(g)} + \Phi_{12} + \frac{1}{v} \int \Phi_{13} \left\{ \frac{F_{123}^{(g)}}{F_{12}^{(g)}} - F_{13}^{(g)} \right\} d\mathbf{r}_3 = 0.$$

Если теперь учесть, что при $g = 0$ частица 1 не взаимодействует ни с одной из частиц системы, то у нас, естественно, возникает граничное по переменной $g$ условие вида

$$F_{12}^{(g)}\big|_{g=0} = F_1(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{r}_2) = 1.$$

Интегрируя полученное выше дифференциальное по переменной $g$ уравнение от нуля до некоторого значения $g$, получаем первое уравнение цепочки интегральных уравнений Кирквуда

$$\theta \ln F_{12}^{(g)} + g\Phi_{12} + \frac{1}{v} \int \Phi_{13} \left\{ \int_0^g \left( \frac{F_{123}^{(g')}}{F_{12}^{(g')}} - F_{13}^{(g')} \right) dg' \right\} d\mathbf{r}_3 = 0.$$

Аналогично можно получить уравнения для $F_{123}^{(g)}$, и т. д. Эти уравнения необходимо замкнуть (т. е. реализовать какую-либо аппроксимационную процедуру), решить замкнутую систему интегральных уравнений (это может быть и одно уравнение, как в задаче 12) и затем положить $g = 1$, чтобы получить представляющую физический интерес парную корреляционную функцию $F_2(R) = F_2^{(1)}(r)$. Краткое обсуждение этих проблем объединим с обсуждением результатов, полученных в следующей задаче. ▷

**Задача 12.** Построить на основе первого уравнения цепочки Боголюбова интегральное уравнение для парной корреляционной функции $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_{12}$, аппроксимируя трехчастичную функцию распределения $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = F_{123}$ с помощью симметризованного по индексам частиц произведения трех двухчастичных функций

$$F_{123} = F_{12} F_{13} F_{23}$$

(эта идея была предложена Кирквудом в 1935 г. и получила название тернарной аппроксимации или суперпозиционного приближения).

*Решение.* Подставляя тернарную конструкцию для $F_{123}$ в интегральный член уравнения для $F_{12}$ (см. задачу 10), сразу получаем замкнутое нелинейное уравнение относительно парной функции $F_{12}$:

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha} F_{12} + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha} F_{12} F_{13} F_{23} = 0,$$

или

$$\frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \ln F_{12} + \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \frac{\Phi_{12}}{\theta} + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha} F_{13} F_{23} = 0.$$

Придадим этому уравнению несколько иной вид. Введем функцию

$$E_{ij} = E(r_{ij}) = E(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \int_\infty^{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} F_{ij}(R)\, dR.$$

Тогда

$$\frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha} F_{13} = \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} E_{13}$$

и написанное выше уравнение интегрируется по $\mathbf{r}_1^a$:

$$\ln F_{12} = -\frac{\Phi_{13}}{\theta} - \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_3\, E_{13}F_{23} + C.$$

Определяя константу $C$ из граничных условий

$$F_{12}\big|_{r_{12}\to\infty} \to 1, \quad \Phi_{12}\big|_{r_{12}\to\infty} \to 0 \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int E_{13}\, d\mathbf{r}_3,$$

получаем уже чисто интегральное уравнение относительно $F_{ij}$:

$$\ln F_{12} + \frac{\Phi_{12}}{\theta} + \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_3\, E_{13}(F_{23} - 1) = 0,$$

в которое надо подставить функцию $E_{13}$, выраженную через $F_{13}$.

Полученному уравнению можно придать более наглядную структуру, если ввести эффективный потенциал $\widetilde{\Phi}_{12} = \widetilde{\Phi}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, учитывающий помимо прямого взаимодействия частиц $\Phi_{12}$, также их корреляции через другие частицы (в рамках, конечно, рассматриваемого суперпозиционного приближения):

$$\widetilde{\Phi}_{12} = \Phi_{12} + \frac{1}{v}\int d\mathbf{r}_3\, E_{13}(F_{23} - 1),$$

или

$$\widetilde{\Phi}(R) = \Phi(R) + \frac{1}{v}\int (F_2(R') - 1)\left\{\int_{\infty}^{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} F_2(R'')\frac{\partial\Phi(R'')}{\partial R''}\, d\mathbf{R}''\right\} d\mathbf{R}' =$$

$$= \Phi(R) + \frac{1}{v}\int \left(F_2(|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|) - 1\right)\left\{\int_{\infty}^{R'} F_2(R'')\frac{\partial\Phi(R'')}{\partial R''}\, d\mathbf{R}''\right\} d\mathbf{R}'.$$

Тогда интегральное уравнение суперпозиционного приближения для корреляционной функции $F_{12}$ запишется в виде больцмановской экспоненты

$$F_2(R) = \mathrm{e}^{-\widetilde{\Phi}(R)/\theta}$$

(в которую, естественно, надо подставить $\widetilde{\Phi}(R)$, выраженное довольно сложным образом через $F_{12}$). Рассмотренное выше в различных модификациях уравнение было получено Н. Н. Боголюбовым (1946) и независимо Борном и Грином (M. Born, H. Green, 1946.)

Суперпозиционное приближение несколько ранее использовал и Кирквуд (1942) по отношению к своему интегральному уравнению для $F_{12}^{(g)}$ (см. задачу 11). Напишем для сравнения с полученным выше замкнутое относительно $F_{12}^{(g)}$ интегральное уравнение Кирквуда. Подставляя в интегральный член полученного в задаче 11 уравнения тернарную аппроксимацию

$$F_{123}^{(g)} = F_{12}^{(g)}F_{13}^{(g)}F_{23}^{(g)},$$

получаем, обозначая $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = R$ и $\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$,

$$\ln F_2^{(g)}(R) + g\frac{\Phi(R)}{\theta} + \frac{1}{\theta}\frac{1}{v}\int \Phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\left\{\int_0^g F_2^{(g')}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\left(F_2^{(g')}(r) - 1\right) dg'\right\} d\mathbf{r} = 0.$$

Придать этому уравнению структуру больцмановской экспоненты с эффективным потенциалом $\widetilde{\Phi}'(R)$ предоставляется читателям.

Прежде чем недоумевать по поводу несовпадения полученных, во всяком случае в идейном отношении, в одном и том же приближении уравнений, обратимся к анализу самого суперпозиционного приближения для функции $F_{123}$. В § 1, п. г) мы отмечали, что тернарная конструкция в пределе низкой плотности не только физически осмысленна, но и вообще

точна. На основе решения задачи 10 мы можем продолжить оценку этой аппроксимации уже на уровне первого приближения по плотности, для чего надо сравнить выражения

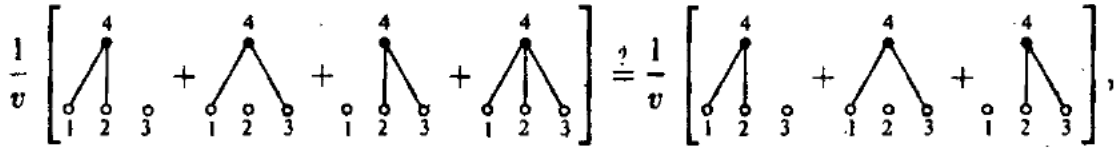
$$\left(1+\frac{1}{v}\psi^{(1)}_{123}+\dots\right)\stackrel{?}{=}\left(1+\frac{1}{v}\psi^{(1)}_{12}+\dots\right)\left(1+\frac{1}{v}\psi^{(1)}_{13}+\dots\right)\left(1+\frac{1}{v}\psi^{(1)}_{23}+\dots\right)=$$

$$=1+\frac{1}{v}\left(\psi^{(1)}_{12}+\psi^{(1)}_{13}+\psi^{(1)}_{23}\right)+\dots.$$

Подставляя полученные в задаче 10 решения для $\psi^{(1)}$, получаем

$$\frac{1}{v}\int\left(f_{14}f_{24}+f_{14}f_{34}+f_{24}f_{34}+f_{14}f_{24}f_{34}\right)d\mathbf{r}_4\stackrel{?}{=}\frac{1}{v}\int\left(f_{14}f_{24}+f_{14}f_{34}+f_{24}f_{34}\right)d\mathbf{r}_4,$$

или в графическом изображении




т. е. трехчастичная корреляционная функция (члены слева) отличается от териарной ее аппроксимации (члены справа) уже в первом порядке по $1/v$: в правой части отсутствует тройная корреляция, включающая $f_{14}f_{24}f_{34}$. Таким образом, если мы будем решать полученные в данной задаче уравнения регулярными методами, то расхождения с решением для парной функции $F_2(R)$, полученным на основе цепочки уравнений Боголюбова, начнутся уже с членов порядка $1/v^2$, т. е. эти уравнения оказываются неточными уже на газовом уровне. Поэтому суперпозиционное приближение, являясь экстраполяцией нулевого приближения по $1/v$ для функции $F_{123}$ на любые значения этого параметра, не оправдало первоначально возлагавшихся на него надежд — дать описание жидкого состояния системы. Конечно, если хотя бы для какой-нибудь более или менее физической модели $\Phi(R)$ для этих уравнений можно было бы получить точные аналитические решения, то мы, наверное, пользовались бы ими в интерпретаторских целях, как пользуемся уравнением Ван дер Ваальса в области фазовых переходов и критической точки, в которой оно микроскопически совершенно не обосновано. Но этого, к сожалению, не случилось. В связи со сказанным ранее значительно теряют в значимости также и результаты численного решения этих уравнений (особенно на фоне результатов, полученных на основе прямых расчетов методами молекулярной динамики).

Остановимся вкратце на других вариантах построения замкнутых уравнений для парной корреляционной функции. Они основаны на использовании ее модификаций — корреляционных функций $h(R)$ и $c(R)$, связанных соотношением Орнштейна—Церника (см. задачу 6). Если отнестись к этой интегральной связи функций $h(R)$ и $c(R)$, генетически происходящих от одной и той же функции $F_2(R)$, как к уравнению для двух независимых функций и смоделировать уже на динамической основе (т. е. с использованием закона взаимодействия частиц $\Phi(R)$) связь этих функций друг с другом, то образуется замкнутая система уравнений, которая затем исследуется аналитическими или чаще численными методами. Одним из наиболее известных уравнений, построенных указанным образом, является *уравнение Перкуса—Йевика* (J. Percus, G. Yevick, 1958) для газа из твердых сфер. При его построении используются следующие соображения: в области $0<R<d_0$ для твердых сфер $h(R)=-1$ $(F_2(R)=0)$ — это соотношение точное; в области $R>d_0$ (см. рис. 149) полагается, что функция $c(R)=0$ — это скорее благое пожелание или эмоциональный порыв, последовательного обоснования которому просто нет. Для более общего вида взаимодействия $\Phi(R)$ эта связь функций $h(R)$ и $c(R)$ записывается как

$$c(R)=\left(1-e^{\Phi(R)/\theta}\right)F_2(R)=e^{\Phi(R)/\theta}\left(e^{-\Phi(R)/\theta}-1\right)\left(1+h(R)\right).$$

Но уравнение Перкуса—Йевика для случая системы твердых сфер решается точно (не приводя здесь этого решения, ограничимся лишь его изображением на рис. 149). Это завораживает, как всякая встреча с чем-то весьма редкостным и создает полученному решению определенную славу (оно приводится в учебниках и т. д.). Но тут же обнаруживаются несогласованности этого приближения, не являющегося по своей исходной концепции регулярным методом;

в частности, несовпадающие выражения для давления $p = p(\theta, v)$, получаемые с помощью точного решения уравнения Перкуса—Йевика для $F_{12}$, которое подставляется в разные, но совершенно точные формулы для давления.

Аналогичные трудности присущи и другому известному варианту — так называемому *гиперцепному приближению* (J. Van Leewen, J. Groenweld, J. de Boer, 1959), связь функций $h(R)$ и $c(R)$ в котором устанавливается с помощью соотношения

$$c(R) = h(R) - \ln(h(R) - 1) - \frac{\Phi(R)}{\theta}$$

(этот вариант уравнения обрабатывается уже численными методами). Сравнение результатов, получаемых в схеме Перкуса—Йевика и в гиперцепном приближении, с результатами прямого численного счета методами молекулярной динамики решает спор в пользу второго. Это и понятно. Решая эти же уравнения регулярным методом (т. е. строя для них вириальные разложения), мы обнаружили бы, что приближение Перкуса—Йевика в членах порядка $1/v^2$ учитывает из четырех диаграмм (см. задачу 10) только две, а гиперцепное — три, из 24 диаграмм порядка $1/v^3$ — соответственно 7 и 12 и т. д. Понятно, что уравнения, соответствующие этим приближениям, суммируют (как в квантовой теории уравнение Дайсона) определенные классы диаграмм, которые отбираются в данном случае не по принципу их наибольшей существенности (наибольшей величины вкладов от них в каждом порядке по $1/v$), а по принципу отбора суммируемых последовательностей (или по топологически-геометрическому принципу, как это иногда делается и в квантовой теории). В связи со сказанным по поводу таких численных суммирований во вступлении к данной главе становится понятным, что ценность результатов, получаемых с помощью решения (как правило, с помощью ЭВМ) соответствующих этим суммированиям интегральных уравнений, достаточно условна. ▷

## § 3. Метод Майера в теории неидеальных систем

**Задача 13.** Получить общие формулы для представления уравнения состояния $p = p(\theta, z)$ и плотности числа частиц $n = n(\theta, z)$ в виде разложений по степени активности $z = \left[(2\pi m\theta)^{3/2}/(2\pi\hbar)^3\right] \cdot e^{\mu/\theta}$ и выразить коэффициенты этого разложения через интегралы $b_k$ от определенных комбинаций, составленных из функций Майера $f_{ij}$.

*Решение.* Запишем интеграл состояний $Z$ классической неидеальной системы

$$Z(\theta, V, N) = \frac{1}{N!} \int e^{-H_0/\theta} \frac{dp_1 \dots dp_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int\limits_{(V)} e^{-H_1/\theta}\, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N,$$

характеризуемой гамильтонианом

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi_{ij}, \quad \text{где} \quad \Phi_{ij} = \Phi(r_{ij}) = \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

используя вместо экспоненциальных конструкций функции Майера

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = e^{-\Phi_{ij}/\theta} - 1.$$

Исключая из конфигурационного интеграла $e^{-\Phi_{ij}/\theta} = 1 + f_{ij}$, получим исходное в рассматриваемом методе выражение

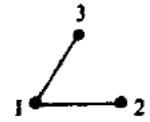
$$Z(\theta, V, N) = \frac{1}{N!}\left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right]^N \int\limits_{(V)} \prod_{1 \leqslant i < j \leqslant N} (1 + f_{ij})\, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N,$$

в котором произведение по $(1 \leqslant i < j \leqslant N)$ можно представить, производя непосредственное перемножение двучленов $(1 + f_{ij})$, в виде суммы слагаемых со все возрастающим числом сомножителей $f_{ij}$:

$$\prod_{1 \leqslant i < j \leqslant N} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots .$$

Для облегчения восприятия фигурирующих в данном методе конструкций введем следующие графические элементы:

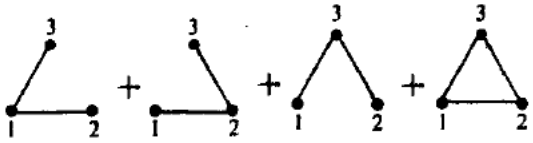
- • — точка, означает переменную $\mathbf{r}_i$, по которой проводится интегрирование в пределах области $V$;
- ○ — кружочек, означает фиксированную координату $\mathbf{r}_i$;
- •——• — линия, означает функцию Майера $f_{ij} = f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$;
- $[\cdots]$ — скобки, означают интегрирование по области $V$ по всем переменным, обозначенным черными точками.

Каждое слагаемое под знаком интеграла по $d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$ представится теперь как $N$ пронумерованных точек, часть которых (или даже все) соединены линиями $f_{ij}$. Эти линии образуют фигуры, которые могут представлять собой односвязные диаграммы, а могут состоять из нескольких связных групп точек. Например, первому слагаемому (единица) соответствует $N$ изолированных точек $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$, каждому члену второго слагаемого (сумма по $i < j$) соответствует одна связная диаграмма $f_{ij}$ и $(N-2)$ изолированных точек, третье слагаемое включает член типа $f_{12}f_{13}$, что соответствует диаграмме  и $(N-3)$ точкам, и члены типа $f_{12}f_{34}$, соответствующие двухсвязной диаграмме  и т. д.

Покажем теперь, что диаграммы, распадающиеся на несвязные части, можно отсуммировать, так что в $Z$ останутся только связные конструкции из $f_{ij}$. Введем групповые суммы, состоящие из всех вариантов связных диаграмм из заданного числа точек:

$$S_1 = 1 = \overset{1}{\bullet}$$

$$S_{12} = f_{12} = \overset{1}{\bullet}\!\!-\!\!-\!\!\overset{2}{\bullet}$$

$$S_{123} = f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} =$$ 

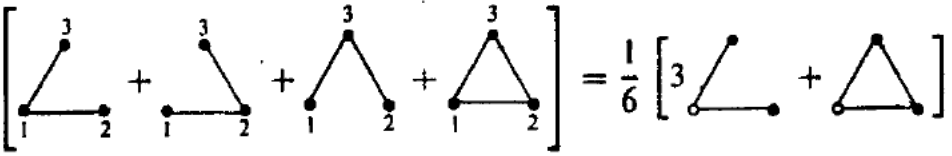
и т. д., и определим групповые интегралы

$$b_k = \frac{1}{k!V}\int S_{12\ldots k}\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_k = \frac{1}{k!V}\,[S_{12\ldots k}].$$

В частности,

$$b_1 = \frac{1}{V}\int S_1\, d\mathbf{r}_1 = \frac{1}{V}\,[\overset{1}{\bullet}] = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{2V}\int f_{12}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2V}\left[\overset{1}{\bullet}\!\!-\!\!-\!\!\overset{2}{\bullet}\right] = \frac{1}{2}\,[\circ\!\!-\!\!-\!\!\bullet\,] = \frac{1}{2}\int f(R)\, d\mathbf{R},$$

$$b_3 = \frac{1}{6V}\left[\right.$$  $$\left.\right] = \frac{1}{6}\left[3\right.$$  $$\left.\right]$$

и т. д. Положим теперь, что $N$-частичная диаграмма состоит из $m_1$ групп типа $S_1$, $m_2$ групп типа $S_{12}$, и т. д. Числа $m_k$ подчинены условию

$$\sum_{k\geqslant 1} k m_k = N.$$

Внутри каждой группы можно переставлять номера частиц (интеграл при этом не меняется) $k!$ способами. Для $m_k$ таких групп — это $(k!)^{m_k}$ ничего не меняющих перестановок. Далее, после взятия интеграла по $d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$ мы не различаем конфигураций, которые получаются друг из друга при замене всех индексов одной из $m_k$ групп на все индексы другой. Это дает $m_k!$ ничего не меняющих перестановок. Таким образом, число способов, с помощью которых

можно разбить неэквивалентным образом $N$ объектов на группы типа $S_1$ ($m_1$ штук), $S_{12}$ ($m_2$ штук), и т. д., будет равно

$$\left.\frac{N!}{\prod\limits_{k\geqslant 1}(k!)^{m_k}m_k!}\right|_{\sum\limits_{k\geqslant 1}km_k=N}$$

Так как интеграл по переменным каждой из групп равен

$$\int S_{1\ldots k}\,d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N = k!Vb_k,$$

то множители $k!$, а также $N!$ сокращаются, и мы получаем

$$Z(\theta, V, N) = \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right]^N \sum_{\substack{\{\ldots m_k\ldots\}\\ \left(\sum\limits_{k\geqslant 1}km_k=N\right)}} \prod_{k\geqslant 1}\frac{(Vb_k)^{m_k}}{m_k!}.$$

Снимем дополнительное условие, ограничивающее выбор чисел $\{\ldots m_k\ldots\}$, введя под знак суммы функцию $\Delta\left(N-\sum km_k\right)$. Тогда, заменяя степень $N$ первого сомножителя в $Z$ на сумму $\sum km_k$, получим

$$Z(\theta, V, N) = \sum_{\{\ldots m_k\ldots\}}\prod_{k\geqslant 1}\frac{1}{m_k!}\left(Vb_k\left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right]^k\right)^{m_k}\cdot\Delta\left(N-\sum_{k\geqslant 1}km_k\right).$$

Возникшая у нас ситуация с математической точки зрения полностью аналогична той, с которой мы встретились при подсчете статистической суммы идеального квантового газа (см. гл. 2, § 1, п. б)): большая статистическая сумма $\zeta$ подсчитывается проще, чем $Z$. Имеем

$$\begin{aligned}\zeta(\theta, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(\theta, V, N)e^{\mu N/\theta} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{\ldots m_k\ldots\}}\prod_{k\geqslant 1}\frac{1}{m_k!}\left(Vb_k\left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}e^{\mu/\theta}\right]^k\right)^{m_k}\cdot\Delta\left(N-\sum_{k\geqslant 1}km_k\right) = \\ &= \prod_{k\geqslant 1}\sum_{m_k=0}^{\infty}\frac{1}{m_k!}\left(Vb_kz^k\right)^{m_k} = \exp\left\{\sum_{k\geqslant 1}Vb_kz^k\right\},\end{aligned}$$

где так называемая *активность* определяется выражением

$$z = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}e^{\mu/\theta}.$$

Этот термин введен в начале XX века американским физиком и химиком Льюисом (G. Lewis). Для идеального газа в больцмановском приближении мы имели (см. гл. 2, § 1, п. е))

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V}\sum_p n_p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}d\mathbf{p}\,e^{\mu/\theta} = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}e^{\mu/\theta},$$

т. е. в нулевом приближении $z_0 = 1/v$, а сама величина $z$ в определенном смысле является аналогом плотности (иногда вместо $z$ используют величину $\mathfrak{f} = \theta z$, называемую *фугативностью*, которая представляется аналогом давления, так как для идеального газа $\mathfrak{f}_0 = \theta z_0 = \theta/v = p$). Так как большая статистическая сумма $\zeta$ связана с термодинамическим потенциалом $\Omega$ соотношением

$$\Omega = -pV = -\theta\ln\zeta,$$

то мы получаем для давления газа $p$ искомое разложение по степеням активности $z$:

$$p = \theta\sum_{k\geqslant 1}b_kz^k.$$

а так как термодинамическое число частиц в системе равно

$$N = \left(-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta V} = V\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{\theta V} = V\,\frac{1}{\theta}\,z\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{\theta V},$$

то для плотности $n = N/V$, получаем разложение по степеням $z$ вида

$$n = \sum_{k\geqslant 1} k b_k z^k.$$

Чтобы получить уравнение состояния в привычных переменных $p = p(\theta, v)$, необходимо решить уравнение $n = n(\theta, z)$ относительно $z$, т. е. представить активность как $z = z(\theta, v)$, а затем подставить ее в полученную нами формулу для давления, а при необходимости и в формулу для удельной свободной энергии

$$f = \frac{\mathscr{F}}{N} = \frac{\Omega + \mu N}{N} = -pv + \theta \ln\left(z\,\frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta)^{3/2}}\right). \qquad \triangleright$$

**Задача 14.** Переформулировать полученные в предыдущей задаче результаты так, чтобы они представляли собой разложение величин $p = p(\theta, n)$ и $z = z(\theta, n)$ по степеням плотности $n = 1/v$, и выразить коэффициенты этого разложения через интегралы $\beta_k$ от определенных комбинаций из функций Майера $f_{ij}$.

*Решение.* Рассмотрим газ низкой плотности с короткодействием, $R_0^3/v \ll 1$ (см. гл. 3, § 1, п. г)), и пересчитаем полученные в задаче 13 ряды по степеням $z$ так, что они примут вид разложений по формальному параметру $n = 1/v$, полагая, как всегда, что все ряды, записываемые как бесконечные, являются сходящимися (мы возьмем из них только несколько первых слагаемых, так что ряды могут быть и асимптотическими). Учитывая, что $b_1 = 1$, запишем уравнение для $z$, ограничиваясь четырьмя слагаемыми в сумме по индексу $k$:

$$n = \sum_{k\geqslant 1} k b_k z^k = z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + 4b_4 z^4 + \ldots .$$

Чтобы обратить этот ряд, представим $z = z(n)$ в виде разложения по степеням $n$. Так как $z_0 = n$ (идеальный газ, соответствующий пределу $n \to 0$; см. задачу 13), то с точностью до члена $n^4$ включительно имеем

$$\begin{aligned}
z &= n + a_2 n^2 + a_3 n^3 + a_4 n^4 + \ldots = n(1 + a_2 n + a_3 n^2 + a_4 n^3 + \ldots),\\
z^2 &= n^2\left(1 + 2a_2 n + \left(a_2^2 + 2a_3\right)n^2 + \ldots\right),\\
z^3 &= n^3(1 + 3a_2 n + \ldots),\\
z^4 &= n^4(1 + \ldots)
\end{aligned}$$

и т. д. Подставляя все это в уравнение для $z$, будем иметь

$$n = n + (a_2 + 2b_2)n^2 + (a_3 + 4b_2 a_2 + 3b_3)n^3 + \left(a_4 + 2b_2 a_3^2 + 4b_2 a_3 + 9b_3 a_2 + 4b_4\right)n^4 + \ldots,$$

откуда, приравнивая нулю коэффициенты при $n^2$, $n^3$, $n^4$ и т. д., получаем

$$a_2 = -2b_2, \quad a_3 = -3b_3 + 8b_2^2, \quad a_4 = -4b_4 + 30b_2 b_3 - 40b_2^3, \quad \ldots .$$

Так как химический потенциал системы $\mu$ выражается через $\ln z$, то рассмотрим именно эту величину, а не $z$. Имеем с точностью до членов порядка $n^3$

$$\begin{aligned}
\ln z &= \ln n + \ln\left(1 + n\left(a_2 + a_3 n + a_4 n^2 + \ldots\right)\right) =\\
&= \ln n + n\left(a_2 + a_3 n + a_4 n^2 + \ldots\right) - \frac{1}{2}n^2(a_2 + a_3 n + \ldots)^2 + \frac{1}{3}n^3(a_2 + \ldots)^3 + \ldots =\\
&= \ln n - 2b_2 n - 3(b_3 - 2b_2^2)n^2 - 4\left(b_4 - 6b_2 b_3 + \frac{20}{3}b_2^3\right)n^3 + \ldots .
\end{aligned}$$

Введем величины $\beta_k$, которые будем в дальнейшем именовать *неприводимыми групповыми интегралами*, определив с их помощью разложения по плотности для $\ln z$, т. е. положив

$$\ln z = \ln n - \sum_{k\geqslant 1} \beta_k n^k.$$

Тогда

$$\beta_1 = 2b_2, \quad \beta_2 = 3\left(b_3 - 2b_2^2\right), \quad \beta_3 = 4\left(b_4 - 6b_2b_3 + \frac{20}{3}b_2^3\right), \quad \ldots .$$

Покажем теперь, что именно эти коэффициенты $\beta_k$ непосредственно связаны с вириальными коэффициентами $B_k$ в уравнении состояния

$$\frac{p}{\theta} = \sum_{k\geqslant 1} B_k n^k = n + \sum_{k\geqslant 2} B_k n^k, \quad \text{или} \quad \frac{pv}{\theta} = 1 + \sum_{k\geqslant 1} B_{k+1} n^k.$$

В соответствии с условием $N = (-\partial\Omega/\partial\mu)_{\theta V}$, имеем

$$n = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial \ln z}\right)_\theta, \quad \text{или} \quad \frac{1}{n}\left(d\frac{p}{\theta}\right)_\theta = (d\ln z)_\theta.$$

Проинтегрируем обе части последнего равенства по $n$ от величины $n' = \varepsilon \to 0$ $(\varepsilon > 0)$ до заданного значения $n' = n$. Учитывая, что $z(n)\big|_{n\to 0} \to n$, имеем справа

$$\int_\varepsilon^n d\ln\left[z(n')\right] = \ln z(n) - \ln n'\big|_{n'=\varepsilon\to 0} = \ln z - \ln\varepsilon.$$

Слева, подставив вириальное разложение для давления, имеем

$$\int_\varepsilon^n \frac{1}{n'}\left(1 + \sum_{k\geqslant 2} B_k k (n')^{k-1}\right) dn' = \ln n - \ln\varepsilon + \sum_{k\geqslant 2} B_k \frac{k}{k-1} n^{k-1} = \ln n - \ln\varepsilon + \sum_{k\geqslant 1} B_{k+1}\frac{k+1}{k} n^k.$$

Приравнивая обе части равенства, получаем

$$\ln z = \ln n + \sum_{k\geqslant 1} B_{k+1}\frac{k+1}{k} n^k,$$

откуда следует, что

$$\beta_k = -B_{k+1}\frac{k+1}{k}, \quad \text{или} \quad B_{k+1} = -\frac{k}{k+1}\beta_k$$

и что

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \sum_{k\geqslant 1}\frac{k}{k+1}\beta_k n^k.$$

К этому основному результату добавим еще формулу вириального разложения для удельной свободной энергии.

Так как

$$\frac{f}{\theta} = -\frac{pv}{\theta} + \ln\left[z\frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta)^{3/2}}\right] = -1 + \sum_{k\geqslant 1}\frac{k}{k+1}\beta_k n^k + \ln\left[n\frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta)^{3/2}}\right] - \sum_{k\geqslant 1}\beta_k n^k,$$

то, приводя подобные члены, получаем

$$\frac{f}{\theta} = \ln\left[\frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta)^{3/2}}\frac{n}{e}\right] - \sum_{k\geqslant 1}\frac{1}{k+1}\beta_k n^k = \frac{f_0}{\theta} - \sum_{k\geqslant 1}\frac{1}{k+1}\beta_k n^k,$$

где $f_0$ — удельная свободная энергия идеального классического газа (см. гл. 1, § 6, п. ж данного тома)). ▷

**Задача 15.** Построить диаграммное представление для групповых интегралов $b_k$ и $\beta_k$ и получить первые три вириальные поправки к уравнению состояний $p = p(\theta, n)$.

*Решение.* Диаграммная техника в теории классических неидеальных газов основывается на графическом изображении произведения функций $f_{ij}$, входящих в групповую сумму $S_{1\ldots k}$ в виде связей, соединяющих точки $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ этой в целом связной группы (см. задачу 13). Обратим внимание еще раз на то, что групповой интеграл $b_k$, определенный нами в задаче 13, вследствие нечувствительности величины $S_{1\ldots k}$ к преобразованию сдвига $\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1$ $(i = 1, 2, \ldots, k)$ в пространственно однородной системе с короткодействием в предельном статистическом случае $V \to \infty$, $v = \text{const}$ является величиной неаддитивного типа:

$$b_k = \frac{1}{k!}\frac{1}{V}[S_{12\ldots k}] = \frac{1}{k!}\int S_{12\ldots k}\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_k.$$

В соответствии с результатом задачи 14 имеем поэтому для первого неприводимого группового интеграла Майера

$$\beta_1 = 2b_2 = \frac{1}{V}\left[\overset{1}{\bullet}\!\!-\!\!\!-\!\!\bullet\overset{2}{}\right] = \left[\circ\!\!-\!\!\!-\!\!\bullet\right] = \int f(R)\, d\mathbf{R}.$$

Полагая $k = 3$, имеем

$$3!b_3 = \left[3\,\angle + \triangle\right] = 3\beta_1^2 + \left[\triangle\right],$$

где мы учли, что

$$\left[\angle\right] = \int f_{ij}\, d\mathbf{r}_j \int f_{ik}\, d\mathbf{r}_k = \left[\circ\!\!-\!\!\!-\!\!\bullet\right]^2 = \beta_1^2,$$

но в соответствии с установленной в задаче 14 связью $b$- и $\beta$-интегралов

$$3!b_3 = 2\beta_2 + 3(2b_2)^2 = 2\beta_2 + 3\beta_1^2,$$

поэтому для второго неприводимого интеграла Майера $\beta_2$ получаем

$$\beta_2 = \frac{1}{2}\left[\triangle\right] = \frac{1}{2}\int f(r) f(r') f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'.$$

Заметим, что рассмотренная нами только что конструкция $S_{123}$ распадается на диаграммы двух типов. Диаграммы типа  имеют точку сочленения $i$, которая как бы делит их на две более простые $S_{ij}$ и $S_{ik}$. Диаграмма же  не распадается на две при ее разрыве в какой-либо из ее вершин. Такого типа диаграммы называются звездами. Величина $\beta_2$ определяется звездой простейшего типа — треугольником ($\beta_1$ — «двуугольником», если конечно, считать фигуру $\overset{i}{\bullet}\!\!-\!\!\!-\!\!\overset{j}{\bullet}$ «звездой»).

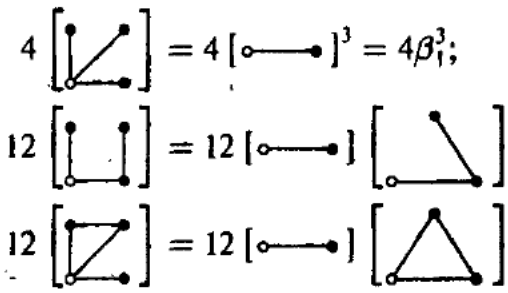
Рассмотрим теперь групповую сумму $S_{1234}$. В ней также можно выделить диаграммы, имеющие точки сочленения:

 — 4 члена (4 варианта выбора вершины $i = 1, 2, 3, 4$, в которой осуществляется сочленение);

 — 12 членов ($4! = 24$ способа расположить $i, j, k, l$; это число надо разделить на 2 вследствие симметрии $f_{ij} = f_{ji}$);

 — 12 членов (4 способа выбора $i = 1, 2, 3, 4$, для каждого из которых имеется 3 способа выбора номера $j$).

Вследствие независимости от $\mathbf{r}_i$ интегралов $d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4$ от этих групп получаем, что



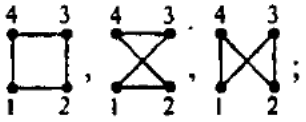
$$4\,[\ \ ] = 4\,[\circ\!\!-\!\!\bullet\,]^3 = 4\beta_1^3;$$

$$12\,[\ \ ] = 12\,[\circ\!\!-\!\!\bullet\,]\,[\ \ ] = 12\beta_1^3;$$

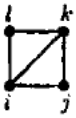
$$12\,[\ \ ] = 12\,[\circ\!\!-\!\!\bullet\,]\,[\ \ ] = 12\beta_1\cdot 2\beta_2.$$

В группе $S_{1234}$ осталось еще 10 членов типа звезд (или «двухсвязных» диаграмм, которые не распадаются на две при их размыкании только в одном из каких-либо узлов), которые по числу связей $f_{ij}$ распадаются на три группы:



— 3 члена, именно 

;



— 6 членов (в каждую из диаграмм предыдущей группы можно вставить перемычку двумя способами);



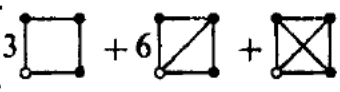
— 1 член с максимальным числом связей.

Учитывая, что согласно полученной в задаче 14 связи $b$- и $\beta$-интегралов

$$4!b_4 = 3!\beta_3 + 6\cdot 12b_3(2b_2) - 2\cdot 4\cdot 20b_2^3 = 3!\beta_3 + 12(2!\beta_2)\beta_1 + 16\beta_1^3,$$

получаем для третьего неприводимого интеграла Майера

$$\beta_3 = \frac{1}{3!}\Big[3\,[\ \ ] + 6\,[\ \ ] + [\ \ ]\Big] =$$



$$= \frac{1}{3!}\int (3f_{12}f_{23}f_{34}f_{14} + 6f_{12}f_{23}f_{34}f_{14}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{34}f_{14}f_{13}f_{24})\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4.$$

При желании процедуру построения интегралов $\beta_k$ можно продолжить и далее — ее методика уже достаточно ясна. Отметим несколько особенностей такого построения. С ростом $k$ число диаграмм, учитывающихся в интеграле $b_k$, стремительно растет: $b_2$ — одна диаграмм, $b_3$ — 4 диаграммы, $b_4$ — 37 диаграмм. Переход от описания вириального разложения в терминах $b_k$ к описанию его с помощью $\beta_k$ эквивалентно суммированию односвязных диаграмм (т. е. имеющих точки сочленения, отделяющие «листья» от общего «дерева» диаграмм $S_{1\ldots k}$), но число оставшихся «звезд» все равно растет очень быстро ($\beta_2$ — одна диаграмм, $\beta_3$ — 10 диаграмм трех типов), и диаграммный подход начинает терять свою привлекательность. Майер показал, угадав закономерность на первых членах разложения, что в общем случае интегралы $\beta$ образуются только с помощью звезд. Ему удалось установить, решив весьма сложную комбинаторную задачу, общую связь групповых интегралов $b_k$ с неприводимыми групповыми интегралами $\beta_k$. Приведем эту формулу без вывода (мы все равно не будем ее использовать)

$$b_k = \frac{1}{k!}\sum_{\{\ldots m_l \ldots\}}{}' \prod_{l=1}^{k-1} \frac{(k\beta_l)^{m_l}}{m_l!},$$

где суммирование производится по всем совокупностям чисел $\{\ldots m_l \ldots\}$, удовлетворяющих условию $\sum\limits_{l\geqslant 1} l m_l = k-1$. ▷

**Задача 16.** На основе доказанной в задаче 9 теоремы о вариации удельной свободной энергии $f(\theta, v|\Phi)$ по потенциалу взаимодействия частиц $\Phi(R)$ получить выражение для парной корреляционной функции $F_2(R)$ с точностью до членов $1/v^2$ включительно.

*Решение.* Имеем согласно решению задач 9 и 14

$$F_2(R) = 2v\,\frac{\delta}{\delta\Phi(R)}\left(f_0(\theta, v) - \theta\sum_{k\geqslant 1}\frac{1}{k+1}\,\beta_k(\theta|\Phi)n^k\right) = \sum_{k\geqslant 1}\frac{2}{k+1}\,e^{-\Phi(R)/\theta}\,\frac{\delta\beta_k(\theta|f(R))}{\delta f(R)}\,n^{k-1},$$

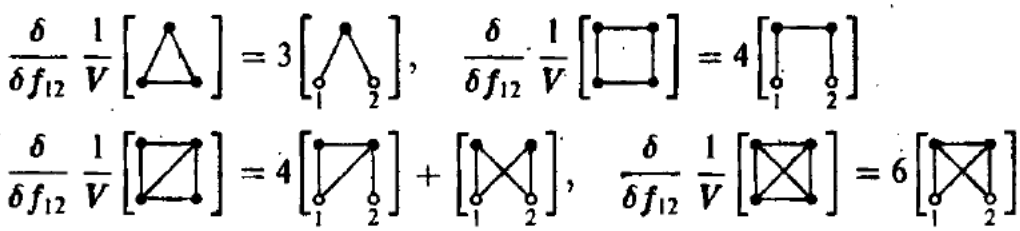
где мы учли, что интегралы $\beta_k$ выражаются целиком через функции $f_{ij}$ и что

$$\delta f(R) = \delta\left(e^{-\Phi(R)/\theta} - 1\right) = -\frac{1}{\theta}\,e^{-\Phi(R)/\theta}\,\delta\Phi(R).$$

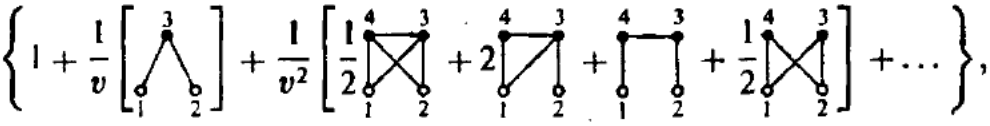
Слагаемое с $k = 1$ определяет нулевое приближение для парной корреляционной функции:

$$\frac{\delta}{\delta f(R)}\,\beta_1 = \frac{\delta}{\delta f(R)}\int f(R)\,d\mathbf{R} = 1, \quad F_2(R) = e^{-\Phi(R)/\theta} + \ldots .$$

Следующие члены с $k = 2, 3, \ldots$ содержат вариации по функции $f(R)$ от диаграмм типа звезд. Каждая такая вариация с точки зрения графической интерпретации означает удаление одной из связей в звезде, сопровождающееся появлением фиксированных точек $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ ($R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$) на ее бывших концах. Поэтому, перебирая все варианты такого разрыва, получаем



и т. д. Подставляя эти вариации в формулу для $F_2(R) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ и подсчитывая численные коэффициенты, получаем



что в точности совпадает с результатом, полученным в задаче 10 с помощью решения уравнений цепочки Боголюбова. ▷

**Задача 17.** Получить первые два вириальных коэффициента для газа из твердых сфер и сравнить их с коэффициентами вириального разложения феноменологического уравнения Ван дер Ваальса.

*Решение.* Теория неидеальных газов не кончается на получении общих формул для вириальных коэффициентов. Следующая проблема — это расчет самих групповых интегралов $\beta_k$. Для реалистических потенциалов $\Phi(R)$, например, потенциала Ленарда-Джонса, это составляет хотя и техническую, но все же достаточно сложную процедуру, выполняемую в основном численными методами. В данной задаче мы рассмотрим случай простейшей ступенчатой модели для потенциала $\Phi(R)$ — модели твердых сфер, для которой в области $0 < R < d_0$ $f(R) = -1$ ($\Phi(R) = +\infty$), а при $R > d_0$ $f(R) = 0$ ($\Phi(R) = 0$), в связи с чем расчет неприводимых интегралов $\beta_k$ (а следовательно, и вириальных коэффициентов $B_{k+1} = -\frac{k}{k+1}\beta_k$), составленных из произведения функций $f(r_{ij})$, превращается в геометрическую задачу по исчислению объемов пересекающихся сфер радиусом $d_0$. Так, величина $\beta_1$ включает в себя объем всей сферы радиусом $d_0$:

$$\beta_1 = \int f(R)\,d\mathbf{R} = -\int_0^{d_0} 4\pi R^2\,dR = -\frac{4}{3}\,\pi d_0^3, \quad B_2 = -\frac{1}{2}\,\beta_1 = \frac{2}{3}\,\pi d_0^3 \equiv b,$$

величина $\beta_2$ во внутреннем интеграле по $\mathbf{r}'$:

$$\beta_2 = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\,f(r)\int d\mathbf{r}'\,f(r')f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

включает объем пересекающихся сфер, равный объему удвоенного торового сегмента, имеющего высоту $d_0 - r/2$ и радиус $d_0$:

$$\beta_2 = \frac{1}{2}\cdot 2\cdot 4\pi\int_0^{d_0} r^2\,dr\cdot\frac{1}{3}\pi\left(d_0-\frac{r}{2}\right)^2\left(2d_0+\frac{r}{2}\right)(-1)^3 = -\frac{5}{12}\pi^2 d_0^6, \quad B_3 = -\frac{2}{3}\beta_2 = \frac{5}{8}b^2.$$

Продолжая аналогичные расчеты дальше, можно получить $B_4 = 0{,}2869\cdot b^3$, $B_5 \cong 0{,}115\cdot b^4$ и т. д.

Сравнивая эти величины с коэффициентами разложения по $1/v$ уравнения Ван дер Ваальса (см. гл. 3, § 1, п. г)), в случае, когда константа $a = 0$:

$$\left(\frac{pv}{\theta}\right)_{a=0} = \frac{v}{v-b} = 1 + \sum_{k\geqslant 1} b^k n^k, \quad (B_{k+1})_{\text{вдв}} = b^k,$$

мы, не обнаружив никакого совпадения с полученными выше результатами для $B_{k+1}$, определяем цену тем «физическим» соображениям, которые используются в облегченных курсах при выводе уравнения состояния Ван дер Ваальса. ▷

**Задача 18.** Используя методику Майера, получить исходные в теории слабых растворов (см. том 1, задачи § 13) выражения для химических потенциалов растворителя и примеси в переменных $\theta$, $p$ (общее давление в системе) в пределе малых значений величины относительной концентрации примеси $n = N_1/N$.

*Решение.* В предыдущих задачах этого параграфа мы рассматривали однокомпонентную систему, характеризуемую одним потенциалом взаимодействия частиц $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. В двухкомпонентном случае таких потенциалов уже три,

$$H_{\text{вз}} = H_{00}+H_{11}+H_{01} = \sum_{1\leqslant i<j\leqslant N_0}\Phi_{00}(|\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j|)+\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N_1}\Phi_{11}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)+\sum_{1\leqslant i\leqslant N_0}\sum_{1\leqslant j\leqslant N_1}\Phi_{01}(|\mathbf{R}_i-\mathbf{r}_j|),$$

и в общем майеровском разложении будут фигурировать три различные функции $f$. Не развивая общего формализма таких разложений для двухкомпонентной системы, будем считать, что термодинамические свойства чистого растворителя — основного компонента системы, нам известны (сосчитаны по какой-либо методике заранее или определены на термодинамическом уровне). Интересуясь случаем сильно разреженной примеси (среднее расстояние между частицами примеси значительно больше среднего расстояния между частицами растворителя, $\sqrt[3]{V/N_1} \gg \sqrt[3]{V/N_0}$, и частицы примеси практически всегда разделены молекулами растворителя), пренебрежем учетом взаимодействия ее молекул друг с другом $H_{11}(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_{N_1})$, т. е. как и при термодинамическом исследовании проблемы будем полагать отдельно взятую примесь идеальным классическим газом, сосредоточив свое внимание на взаимовлиянии примеси и растворителя, обусловленном взаимодействием $H_{01}$. Тогда, используя только одну майеровскую функцию

$$f_{01}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{01}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|)\right\} - 1,$$

нижний индекс у которой теперь уже можно опустить, будем иметь для конфигурационного интеграла всей системы

$$Q = \int\frac{d\mathbf{R}_1\ldots d\mathbf{R}_{N_0}}{V^{N_0}}\int\frac{d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_{N_1}}{V^{N_1}}\prod_{i=1}^{N_0}\prod_{j=1}^{N_1}(1+f(|\mathbf{R}_i-\mathbf{r}_j|)\exp\left\{-\frac{H_{00}(\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_{N_0})}{\theta}\right\} =$$

$$= \int\frac{d\mathbf{R}_1\ldots d\mathbf{R}_{N_0}}{V^{N_0}}\exp\left\{-\frac{H_{00}(\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_{N_0})}{\theta}\right\}\int\frac{d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_{N_1}}{V^{N_1}}\left(1+\sum_{i=1}^{N_0}\sum_{j=1}^{N_1}f(|\mathbf{R}_i-\mathbf{r}_j|)+\ldots\right) =$$

$$= Q_0 + \int\frac{d\mathbf{R}_1\ldots d\mathbf{R}_{N_0}}{V^{N_0}}\exp\left\{-\frac{H_{00}(\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_{N_1})}{\theta}\right\}\frac{N_0N_1}{V}\int f(|\mathbf{R}_i-\mathbf{r}_j|)\,d\mathbf{r}+\ldots,$$

где $Q_0$ — конфигурационный интеграл для системы, состоящей из чистого растворителя. Так как интеграл от функции Майера $f(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}|)$ не зависит от сдвига переменной интегрирования на величину $\mathbf{R}_1$, то мы получаем

$$Q = Q_0\left(1 + \frac{N_0 N_1}{V}\int_0^\infty f(r)4\pi r^2\,dr + \dots\right) = Q_0\left(1 + \frac{N_0 N_1}{V}\beta + \dots\right),$$

где величина $\beta = \beta_{01}$ имеет привычный вид первого неприводимого интеграла Майера

$$\beta(\theta) = \int f(r)\,d\mathbf{r} = \int_0^\infty \left(e^{-\Phi_{01}(r)/\theta} - 1\right)4\pi r^2\,dr,$$

откуда для свободной энергии системы получаем выражение

$$\mathscr{F} = -\theta \ln Z = -\theta \ln Z_0^{(ug)} Z_1^{(ug)} Q = -\theta \ln Z_0^{(ug)} - \theta \ln Q_0 - \theta \ln Z_1^{(ug)} - \theta \ln\left(1 + \frac{N_0 N_1}{V}\beta(\theta) + \dots\right).$$

Объединяя первые два слагаемых в выражение для свободной энергии чистого растворителя $\mathscr{F}_0(\theta, V, N_0) = N_0 f_0(\theta, N_0/V)$, имеем в низшем приближении по относительной плотности примеси для свободной энергии всей системы

$$\mathscr{F}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0 f_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) + N_1 f_1^{(ug)}\left(\theta, \frac{N_1}{V}\right) - \theta\frac{N_0 N_1}{V}\beta(\theta) + \dots,$$

для давления в системе

$$p = -\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V} = p_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) + \frac{N_1}{V}\theta - \theta\frac{N_0 N_1}{V^2}\beta(\theta) + \dots,$$

где мы учли, что $-\partial f_1^{(ug)}(\theta, N_1/V)/\partial(V/N_1) = p_1^{(ug)}(\theta, N_1/V) = (N_1/V)\theta$, для химического потенциала растворителя

$$\mu_0 = \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial N_0} = f_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) + \frac{V}{N_0}p_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) - \theta\frac{N_1}{V_1}\beta(\theta) + \dots = \mu_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) - n\frac{N_0}{V}\theta\beta(\theta) + \dots,$$

где $n = N_1/N_0$ — относительная плотность числа частиц примеси, и для химического потенциала примеси

$$\mu_1 = \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial N_1} = \mu_1^{(ug)}\left(\theta, \frac{N_1}{V}\right) - \theta\frac{N_1}{V}\beta(\theta) + \dots.$$

Полученные формулы нуждаются в доработке на чисто термодинамическом уровне, так как в соответствии с условием задачи требуется выразить химические потенциалы $\mu_0$ и $\mu_1$ в переменных $\theta$, $p$ и $n$. Имея в виду чистый растворитель, воспользуемся формулой $-\partial f_0(\theta, v_0)/\partial v_0 = p_0(\theta, v_0)$ для того, чтобы выразить его удельный объем $v_0 = N/V_0$ в виде функции $\theta$ и $p_0$, т. е. $v_0 = v_0(\theta, p_0)$, с тем, чтобы химический потенциал чистого растворителя тоже пересчитать к этим же переменным,

$$\mu_0(\theta, v_0(\theta, p_0)) = \mu_0(\theta, p_0).$$

Введем в качестве термодинамического аргумента общее давление в системе $p$, исключив $p_0$ из выражения для $\mu_0$ чистого растворителя,

$$\mu_0\left(\theta, p - p_1 + \theta\frac{N_0 N_1}{V^2}\beta + \dots\right) = \mu_0(\theta, p) - \frac{\partial \mu_0(\theta, p)}{\partial p}\left(p_1 - \theta\frac{N_0 N_1}{V^2}\beta + \dots\right) + \dots.$$

Так как, если удерживать по-прежнему только первый поправочный член,

$$\frac{\partial \mu_0(\theta, p)}{\partial p} = v_0(\theta, p) = v_0\left(\theta, p_0 + p_1 - \theta\frac{N_0 N_1}{V^2}\beta + \dots\right) =$$

$$= v_0(\theta, p) + \frac{\partial v_0(\theta, p)}{\partial p}\left(p_1 - \theta\frac{N_0 N_1}{V^2}\beta + \dots\right) + \dots,$$

то для химического потенциала растворителя в присутствии примеси получаем (последнее слагаемое в $\mu_0$, равное $-\theta\beta N_1/V$, при этом компенсируется)

$$\mu_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}, \frac{N_1}{V}\right) = \mu_0(\theta, p) - \frac{V}{N_0}p_1 - \frac{\partial v_0(\theta, p)}{\partial p}\left(p_1^* - \theta\frac{N_0N_1}{V^2}\beta(\theta) + \dots\right)^2 + \dots .$$

Учитывая, что

$$p_1 - \theta\frac{N_0N_1}{V^2}\beta = \frac{N_1}{V}\theta - \theta\frac{N_0N_1}{V^2}\beta = \frac{N_1}{N_0}\cdot\theta\frac{N_0}{V}\left(1 - \frac{N_0}{V}\beta\right) \sim n,$$

получаем окончательно, сохраняя только первую поправку по относительной концентрации примеси $n$

$$\mu_0\left(\theta, \frac{N_0}{V}, \frac{N_1}{V}\right) = \mu_0(\theta, p, n) = \mu_0(\theta, p) - n\theta + O(n^2)$$

(заметим, что в первом порядке по $n$ из химического потенциала растворителя выпадает учет динамической корреляции частиц примеси и растворителя).

С химическим потенциалом примеси дело обстоит несколько проще. Так как для идеального классического газа из $N_1$ частиц (см. гл. 2, § 1)

$$N_1 = \sum_p n_p^{(\text{кл})} = V\frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m\theta)^{3/2}\exp\left\{\frac{\mu_1^{(\text{ид})}}{\theta}\right\},$$

то

$$\mu_1^{(\text{ид})}\left(\theta, \frac{N_0}{V}\right) = \theta\ln\frac{N_1}{N_0} + \theta\ln\frac{N_0}{V}\frac{(2\pi\hbar)^3}{\gamma(2\pi m\theta)^{3/2}},$$

и мы имеем для химического потенциала слабой примеси, находящейся в растворителе, выражение с доминирующей при $n \ll 1$ логарифмической зависимостью, перекрывающей следующие поправки по степеням $n$,

$$\mu_1\left(\theta, \frac{N_0}{V}, \frac{N_1}{V}\right) = \theta\ln n + \theta\ln\frac{N_0}{V}\frac{(2\pi\hbar)^3}{\gamma(2\pi m\theta)^{3/2}} - \theta\frac{N_0}{V}\beta + O(n).$$

В обозначениях упомянутого в условии данной задачи раздела первого тома это выражение выглядело как

$$\mu_1(\theta, p, n) = \theta\ln n - \theta\ln v_0(\theta, p) + \varphi(\theta) + \psi(\theta, v_0(\theta, p)),$$

где величина $\psi(\theta, v_0(\theta, p)) = -\theta\beta(\theta)/v_0(\theta, p)$ определяет уже на термодинамическом уровне характер и величину взаимодействия частиц примеси и растворителя.

Полученные выше формулы для $\mu_0(\theta, p, n)$ и $\mu_1(\theta, p, n)$ в рамках уже чисто термодинамического подхода решают все задачи теории слабых растворов, определяют тепловой эффект расширения примеси, обосновывают формулу Вант-Гоффа для осмотического давления, закон Генри о соотношении концентраций примеси в двух несмешивающихся растворителях, закон Рауля о смещении точки фазового перехода, связанного с присутствием примеси и т. д. Саму величину $\beta(\theta)$ можно рассчитать, располагая потенциалом взаимодействия частиц примеси и растворителя $\Phi_{01}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)$, или ограничиться ее упрощенной оценкой (см. § 1, п. г)), использованной при микроскопическом обосновывании уравнения Ван дер Ваальса, которая, несмотря на ее откровенную модельность, показательна в том отношении, что связывает баланс усредненных сил притяжения и отталкивания со свойствами компонент, составляющих данных слабый раствор.

В предыдущем рассмотрении мы в разложении $e^{-H_{10}/\theta}$ по майеровским функциям удерживали лишь их линейные комбинации (т. е. только однократную сумму по $\mathbf{R}_i$). Полагая, как и прежде, $\Phi_{11}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$ и ограничиваясь поправками только первой степени по $n = N_1/N_0$, в более общем варианте мы должны будем в этом разложении $e^{-H_{10}/\theta}$ сохранить все суммы с одним и тем же значением $\mathbf{r}_j$, так как только они после суммирования по $j$ дают фактор $N_1$ (с двумя значениями индексов у $r_i$ и $r_j$ — уже $N_1^2$ и т. д.), т. е. только члены вида

$$\prod_{i=1}^{N_0}\left(1 + f(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|)\right) = 1 + \sum_{1\leqslant i\leqslant N_0} f(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{1\leqslant i_1<i_2\leqslant N_0} f(|\mathbf{R}_{i_1} - \mathbf{r}_j|)f(|\mathbf{R}_{i_2} - \mathbf{r}_j|) + \dots .$$

Если ввести корреляционные функции (см. § 1), характеризующие чистый растворитель,

$$F_s(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_s) = V^s \int e^{-H_{00}/\theta}\, d\mathbf{R}_{s+1} \ldots d\mathbf{R}_{N_0} \Big/ \int e^{-H_{00}/\theta}\, d\mathbf{R}_1 \ldots d\mathbf{R}_{N_0},$$

то конфигурационный интеграл $Q$ можно записать, проинтегрировав по $\mathbf{R}_{s+1} \ldots \mathbf{R}_{N_0}$ и просуммировав по индексу переменной $\mathbf{r}_j$, в виде разложения по степеням $N_1/V$ (мы сохраняем только первый член этого разложения)

$$Q = Q_0 \left( 1 + \frac{N_0}{V} \int d\mathbf{R}_1 F_1(\mathbf{R}_1) \cdot \frac{N_0}{V} \int f(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}|)\, d\mathbf{r} + \right.$$
$$+ \frac{N_0(N_0-1)}{2!V^2} \int d\mathbf{R}_1\, d\mathbf{R}_2\, F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \cdot \frac{N_1}{V} \int f(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}|) f(|\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}|)\, d\mathbf{r} + \ldots$$
$$\left. \ldots + \frac{N_0!}{(N_0-s)!s!} \frac{1}{V^s} \int d\mathbf{R}_1 \ldots d\mathbf{R}_s\, F_s(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_s) \cdot \frac{N_1}{V} \int f(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}|) \ldots f(|\mathbf{R}_s - \mathbf{r}|)\, d\mathbf{r} + \ldots \right).$$

Заметим теперь, что замена всех переменных интегрирования $\mathbf{R}_i \to \mathbf{R}_i + \mathbf{r}$ не изменяет корреляционных фуикций $F_s$, что оставшийся после этой замены интеграл по переменной $\mathbf{r}$ равен объему системы $V$ и что область интегрирования по переменным $\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_s$ ограничена радиусом взаимодействия потенциала $\Phi_{01}$. Именно, чтобы интеграл по этим переменным был бы отличен от нуля, необходимо, чтобы все $\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_s$ поместились бы внутри сферы радиуса $R_0$, окружающей атом примесн. Но корреляционная функция $F_s(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_s) = 0$ как только $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| < d_0$, где $d_0$ — радиус сферы отталкивания потенциала $\Phi_{00}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$, т. е. внутрь сферы радиуса $R_0$ может «влезть» ограниченное число атомов растворителя. Поэтому число слагаемых в сумме по $s$ ограничено: так, если $R_0 < d_0$, то $s_{\max} = 1$, в противном случае $R_0 > d_0$ самая грубая и завышенная оценка дает $s_{\max} \cong R_0^3/d_0^3$. В связи с конечностью величины $s$ мы можем положить

$$\frac{1}{V^s} \frac{N_0!}{(N_0-s)!s!}\bigg|_{N_0 \to \infty} \overset{\text{as}}{=} \left(\frac{N_0}{V}\right)^s \frac{1}{s!}$$

и записать конфигурационный интеграл $Q$ в окончательном виде

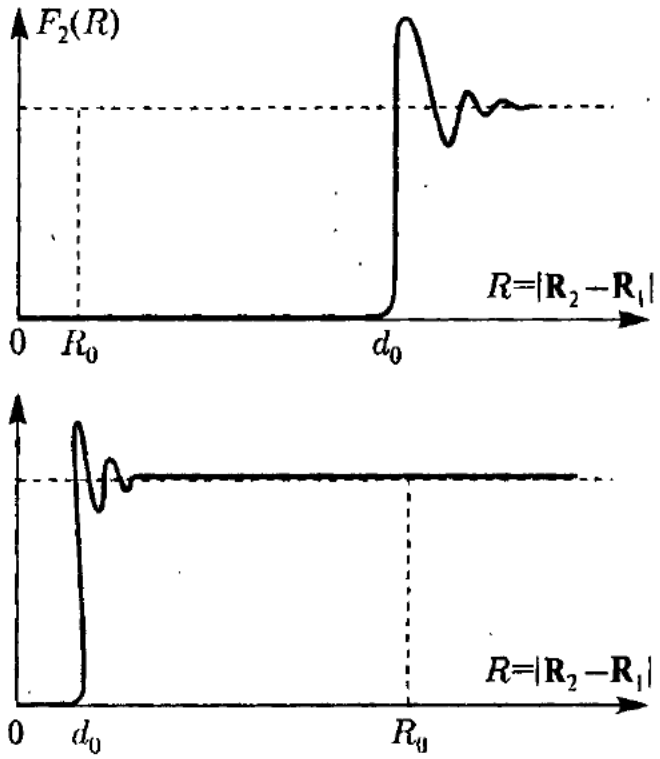



**Рис. 151.** Два противоположных случая соотношений радиуса взаимодействия между частицами примеси и растворителя $R_0$ и размера частиц растворителя $d_0$

$$Q = Q_0 \left( 1 + N_1 \frac{1}{v_0} \tilde{\beta}(\theta, v_0) + N_1^2 \ldots \right),$$

где

$$\frac{1}{v_0} \tilde{\beta}(\theta, v_0) = \sum_{s=1}^{s_{\max}} \frac{1}{s!} \left(\frac{N_0}{V}\right)^s \int F_s(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_s) f(\mathbf{R}_1) \ldots f(\mathbf{R}_s)\, d\mathbf{R}_1 \ldots d\mathbf{R}_s,$$

и мы получаем для фигурирующей в термодинамической теории величины $\psi$ выражение

$$\psi(\theta, v_0) = -\frac{\theta}{v_0} \tilde{\beta}(\theta, v_0).$$

Чтобы представить диапазон изменения этой величины, рассмотрим предельные случан (см. рис. 151) взаимных соотношений радиуса взаимодействия молекулы примеси с растворителем $R_0$ и диаметром молекул самого растворителя $d_0$. В случае $R_0 < d$, как уже отмечалось, $s_{\max} = 1$, и вследствие того, что в пространственно однородной системе $F_1(R) = 1$,

$$\frac{\psi(\theta, v_0)}{\theta} = -\frac{N_0}{V} \beta(\theta).$$

В случае $R_0 \gg d_0$ корреляционная функция $F_2$ и следующая за ней вплоть до $F_{s_{\max}}$ равны единице при $R > d_0$ (т. е. в основной области интегрирования по $\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_s$), так что в самом грубом приближении

$$\int d\mathbf{R}_1 \ldots d\mathbf{R}_s\, F_s(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_s) f(\mathbf{R})_1 \ldots f(\mathbf{R}_s) \cong \int d\mathbf{R}_1 \ldots d\mathbf{R}_s\, f(\mathbf{R})_1 \ldots f(\mathbf{R}_s) = \beta^s(\theta),$$

и мы получаем в этом крайнем случае

$$\frac{\psi(\theta, v_0)}{\theta} = -\frac{N_0}{V}\widetilde{\beta}(\theta, v_0) = -\sum_{s=1}^{s_{\max}} \frac{1}{s!}\left(\frac{N_0}{V}\right)^s \beta^s(\theta) \cong -\left(e^{N_0\beta/V(\theta)} - 1\right).$$

Полученное нами общее выражение для $\widetilde{\beta}(\theta, v_0)$ в виде конечного ряда по степеням $1/v_0$ не представляет из себя полного вириального разложения, так как коэффициентами при $(N_0/V)^k$ являются корреляционные функции $F_k(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_k)$, которые следовало бы доразложить по степеням $1/v_0$. Не утруждая читателя слегка усложненным разложением процедуры вириального разложения для корреляционных функций, рассмотренной нами в задаче 16, приведем результат этого разложения по степеням $1/v_0 = N_0/V$ до третьего порядка включительно для эффективной величины $\widetilde{\beta}/v_0$ без выписывания длинных интегралов сразу в диаграммном виде.

Введем элементы диаграммного построения:

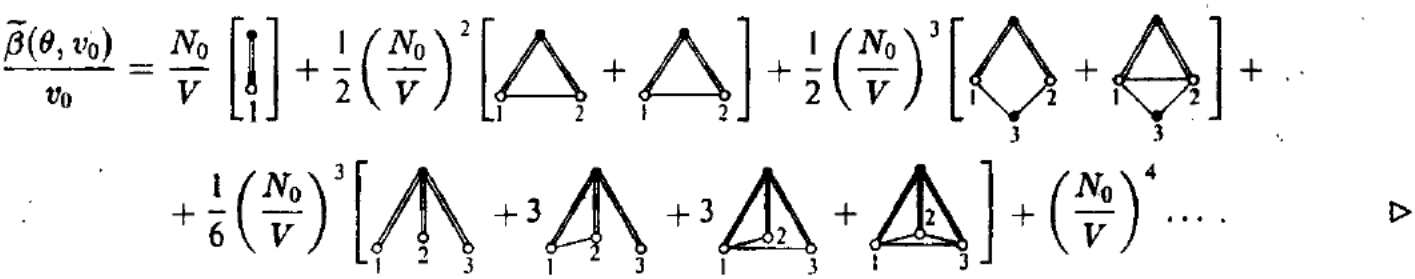



$$= f_{00}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_1|) = \exp\left\{-\Phi_{00}\frac{(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_1|)}{\theta}\right\} - 1,$$




$$= f_{01}(|\mathbf{R}_i|) = \exp\left\{-\frac{\Phi_{01}(|\mathbf{R}|)}{\theta}\right\} - 1,$$

квадратные скобки означают интегрирование по обозначенным цифрами переменным. Тогда для эффективной величины $\widetilde{\beta}/v_0$ будем иметь




▷

## § 4. Одномерный классический газ из упругих шаров

**Задача 19.** Для одномерного идеального газа из твердых сфер радиусом $r_0$ $(2r_0 = b)$ рассчитать статистический интеграл и определить уравнения состояния системы, находящейся при температуре $\theta$ и имеющей общую длину $L$.

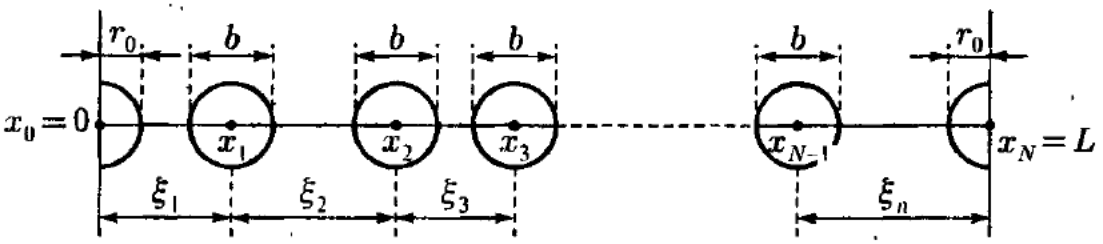



**Рис. 152.** Схема одномерного газа из твердых сфер

*Решение.* Пусть $N$ одинаковых сфер расположены на отрезке прямой $L$, как это показано на рис. 152. Координаты частиц обозначены $x_1, x_2, \ldots, x_N$ (обе «половинки» $N$-й частицы

как бы приклеены к стенкам в точках $x = 0$ и $x = L$). При расчете конфигурационного интеграла $Q$ учтем, что область изменения каждого из $x_n$ ограничена интервалом $nb \leqslant x_n \leqslant L - (N-n)b$, поэтому, введя переменные $\tilde{x} = x_n - nb$, такие, что $0 \leqslant \tilde{x}_n \leqslant L - Nb$, получим, учитывая, что в одномерном случае частицы не перескакивают друг через друга и не меняются местами,

$$Z = Z_0 Q = \left(\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\right)^{N-1} \int\limits_{0 \leqslant \tilde{x}_1 \leqslant \tilde{x}_2 \leqslant \ldots \leqslant \tilde{x}_{N-1} \leqslant L-Nb} d\tilde{x}_1\, d\tilde{x}_2 \ldots d\tilde{x}_{N-1}.$$

Снимая упорядочение по $\{\tilde{x}_n\}$, мы увеличим величину $Q$ в $(N-1)!$ раз, поэтому

$$Z = \left(\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \int\limits_{\{0 \leqslant \tilde{x}_n \leqslant L-Nb\}} d\tilde{x}_1 \ldots d\tilde{x}_{N-1} = \left(\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\right)^{N-1} \frac{(L-Nb)^{N-1}}{(N-1)!},$$

откуда в главной по $N$ асимптотике получаем

$$Z(\theta, L, N-1) \overset{\text{as}}{=} \{z(\theta, v)\}^{N-1} = \left\{\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}(v-b)e\right\}^{N-1},$$

где роль удельного объема играет $v = L/N$. Так как удельная свободная энергия равна $f = -\theta \ln z$, то соответствующие уравнения состояния имеют вид

$$p(v-b) = \theta, \quad c_V = \frac{1}{2}. \qquad \triangleright$$

**Задача 20.** Показать, что одномерный газ из сфер диаметром $2r_0 = b$, потенциал взаимодействия которых $\Phi(\xi)$ друг с другом отличен от нуля только для ближайших соседей, $\Phi(|x_n - x_{n\pm1}|) \neq 0$, $\Phi(|x_n - x_{n\pm k}|) = 0$, $k \geqslant 2$ (т. е. либо радиус взаимодействия $R_0 < 2b$ — случай короткодействия, либо потенциал частицы полностью экранируется ее соседом — взаимодействие типа индивидуальной связи), не претерпевает фазовых переходов.

*Решение.* Введем вместо координат $x_1, \ldots, x_{N-1}$ относительные расстояния между частицами (см. рис. 152) $\xi_n = x_n - x_{n-1}$, $\xi_1 = x_1$, $\xi_N = L - x_{N-1}$. Область изменения этих величин $b \leqslant \xi_n \leqslant L - (N-1)b$, кроме того, величины $\{\xi_1, \ldots, \xi_N\}$ подчинены дополнительному условию

$$L = \sum_{i=1}^{N} \xi_i.$$

Энергия взаимодействия частиц друг с другом в случае взаимодействия только ближайших соседей запишется в виде

$$H_1 = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|x_i - x_j|) = \sum_{n=1}^{N} \Phi(x_n - x_{n-1}) = \sum_{n=1}^{N} \Phi(\xi_n).$$

Статистический интеграл с учетом дополнительного условия на величины $\{\xi_n\}$ будет равен (так как в одномерном случае при интегрировании по $\xi$ частицы местами не переставляются, они как бы все нанизаны на общую спицу, то перед интегралом в $Z$ нет привычного множителя $1/N!$)

$$Z = \left(\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\right)^{N} \int d\xi_1 \ldots d\xi_N\, \delta\left(L - \sum_{n=1}^{N} \xi_n\right) \prod_{n=1}^{N} e^{-\Phi(\xi_n)/\theta} =$$

$$= \left(\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\right)^{N} \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dk\, e^{ikNv} \left\{\int\limits_{b}^{L-(N-1)b} \exp\left\{-ik\xi - \frac{\Phi(\xi)}{\theta}\right\} d\xi\right\}^{N}$$

(мы воспользовались здесь стандартным представлением для $\delta$-функции и положили $L = Nv$). Чтобы не использовать для расчета интеграла по переменной $k$ метода перевала (см. гл. 1, задачу 3), вспомним (см. гл. 1, задачу 11), что можно отказаться от точной фиксации «объема» системы $V = L$, задав термодинамическое состояние системы в переменных $\theta, p, N$, и рассчитать статистический интеграл $Z_G$, непосредственно связанный с термодинамическим потенциалом Гиббса $G(\theta, p, N) = \mu N = -\theta \ln Z_G$. В нашем случае интегрирование по переменной $L$ снимает $\delta$-функцию, и величина $Z_G$ сразу распадается на произведение одинаковых сомножителей:

$$Z_G(\theta, p, N) = \int_0^\infty dL\, e^{-pL/\theta} Z(\theta, L, N) = \left(\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}\right)^N \left\{ \int_0^\infty \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} d\xi \right\}^N .$$

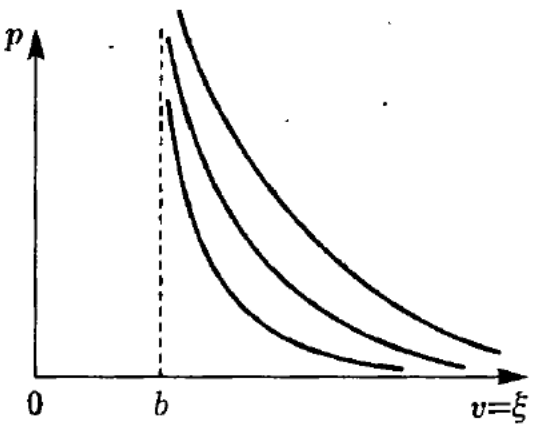



**Рис. 153.** Вид изотерм одномерного классического газа с короткодействием

Таким образом, задав потенциал взаимодействия $\Phi(\xi)$ при $\xi > b$ (при $\xi < b$ $\Phi(\xi) = +\infty$), мы имеем для химического потенциала

$$\mu(\theta, p) = -\theta \ln \left\{ \frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar} \int_0^\infty \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} d\xi \right\},$$

откуда уже следуют уравнение состояния и калорические свойства газа:

$$v = \frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial p} = \bar{\xi}, \quad s = -\frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial \theta}, \quad c_{pN} = \theta \frac{\partial s(\theta, p)}{\partial \theta}.$$

Интересно отметить, что изотермическая сжимаемость газа при любых $\theta$ и $p$ конечна и имеет всюду один и тот же знак:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = -\theta \frac{\partial^2}{\partial p^2} \ln \int_0^\infty d\xi \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} =$$

$$= -\frac{1}{\theta} \left\{ \frac{\int_0^\infty \xi^2 \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} d\xi}{\int_0^\infty \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} d\xi} - \left( \frac{\int_0^\infty \xi \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} d\xi}{\int_0^\infty \exp\left\{ -\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta} \right\} d\xi} \right)^2 \right\} = -\frac{\overline{(\Delta\xi)^2}}{\theta} < 0,$$

а это значит, что зависимость давления $p$ от удельного «объема» $v$ вдоль изотерм всюду монотонна, имеет характер, представленный на рис. 153, и ни при каком виде взаимодействия $\Phi(b + \tilde{x})$, $\tilde{x} > 0$, не имеет вандерваальсовских изгибов или хотя бы точки, где производная $(\partial p/\partial v)_\theta$ обратилась бы в нуль (что и доказывает однофазность одномерной системы с короткодействием при всех допустимых значениях $p$ и $\theta$). ▷

**Задача 21.** Для системы, рассмотренной в предыдущей задаче, найти функцию распределения по относительному расстоянию между частицами.

*Решение.* Так как в классическом случае распределение по импульсам частиц является стандартным максвелловским, то, выписывая сразу распределение по величинам $\xi_1, \ldots, \xi_N$, имеем в случае, когда фиксируются макроскопические переменные $\theta, p, N$, а длина системы $L = \sum_{n=1}^N \xi_n$,

$$w(\xi_1, \ldots, \xi_N;\ \theta, p, N) = C \exp\left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{n=1}^N \Phi(\xi_n) - \frac{p}{\theta} \sum_{n=1}^N \xi_n \right\} = \prod_{n=1}^N w(\xi_n),$$

где

$$w(\xi) = \exp\left\{-\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta}\right\} \Big/ \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta}\right\} d\xi.$$

Вид этого распределения приведен на рис. 154. Для случая $\Phi(b+\tilde{x}) = 0$ при $\tilde{x} > 0$ (идеальный одномерный газ из упругих сфер) для $\xi > b$ имеем (рис. 155)

$$w(\xi) = \frac{p}{\theta} \exp\left\{-\frac{p(\xi - b)}{\theta}\right\} = \frac{1}{v-b} \exp\left\{-\frac{\xi - b}{v-b}\right\},$$

где $v = \bar{\xi}$. При $\xi < b$ в силу $\Phi(\xi) = +\infty$ имеем в обоих случаях $w(\xi) = 0$. ▷

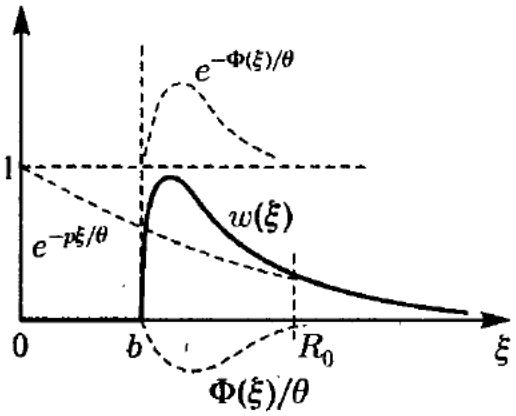



**Рис. 154.** Структура распределения по относительному расстоянию между частицами в одномерной системе при заданных температуре и давлении

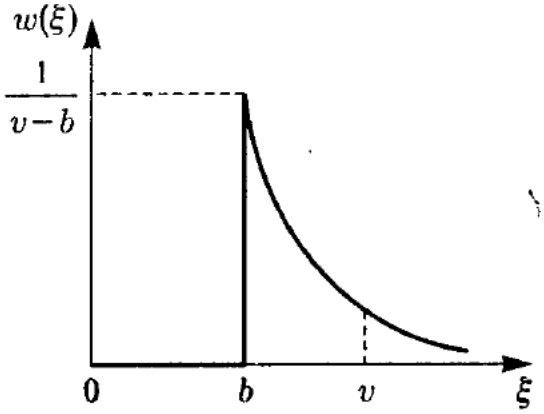



**Рис. 155.** Функция распределения по относительному расстоянию между частицами в одномерной системе невзаимодействующих упругих шаров

**Задача 22.** Исходя из общего выражения для химического потенциала одномерного газа с короткодействием (см. задачу 20), получить уравнения состояния газа в случаях

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} +\infty, & \xi < b, \\ 0, & \xi > b, \end{cases} \quad \Phi(\xi) = \begin{cases} +\infty, & \xi < b, \\ -U_0 + k\xi, & \xi > b, \end{cases} \quad \Phi(\xi) = \begin{cases} +\infty, & \xi < b, \\ -U_0, & b < \xi < R_0, \\ 0, & \xi > R_0. \end{cases}$$

*Решение.* Для модели идеального газа упругих шаров имеем

$$\int_0^\infty d\xi \exp\left\{-\frac{p\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta}\right\} = \frac{\theta}{p} e^{-pb/\theta},$$

откуда для химического потенциала следует

$$\mu = -\theta \ln\left\{\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar} \frac{\theta}{p} e^{-pb/\theta}\right\},$$

что приводит к известному по задаче 19 результату

$$p(v-b) = \theta, \quad c_p = \frac{3}{2} = c_V + 1.$$

Для модели газа из шаров, между которыми действует постоянная сила притяжения, получаем сходный результат

$$\mu = -\theta \ln\left\{\frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar} \frac{\theta}{p+k} \exp\left\{-\frac{(p+k)b}{\theta}\right\}\right\} - U_0,$$

из которого следует уравнение состояния

$$(p+k)(v-b) = \theta.$$

Оба полученных выше уравнения состояния (являющиеся точными для рассматриваемых моделей) были предложены Дюпре в качестве уравнений состояния трехмерного газа еще в довандерваальсовский период (A. Dupre, 1864).

Для газа шаров, притяжение между которыми аппроксимируется потенциальной ямой шириной $R_0 - b$ (в рассматриваемом случае взаимодействия ближайших соседей $R_0 - b < b$), имеем

$$\int_0^\infty d\xi \exp\left\{-p\frac{\xi}{\theta} - \frac{\Phi(\xi)}{\theta}\right\} = \frac{\theta}{p} e^{-pb/\theta}\left[e^{U_0/\theta}\left(1 - \exp\left\{-\frac{p}{\theta}(R_0 - b)\right\}\right) + \exp\left\{-\frac{p}{\theta}(R_0 - b)\right\}\right],$$

откуда для уравнения состояния следует

$$v - b = \frac{\theta}{p} + \frac{\left(1 - e^{U_0/\theta}\right)(R_0 - b)}{\exp\left\{\frac{p}{\theta}(R_0 - b) + \frac{U_0}{\theta}\right\} + \left(1 - e^{U_0/\theta}\right)}.$$

В случае высоких температур, таких, что $U_0/\theta \ll 1$, низкоплотностному участку изотерм рассматриваемого газа (т. е. в случае $v - b \gg R_0 - b$) можно придать вид вандерваальсовского уравнения

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{U_0(R_0 - b)}{(v - b)^2}.$$

Можно привести еще примеры модельных потенциалов $\Phi(\xi)$, допускающих элементарное аналитическое рассмотрение задачи построения уравнения состояния (например, $\Phi(\xi) = k(\xi - a)^2/2$ — потенциал упругой силы). Однако основная проблема одномерного газа — это учет взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими (т. е. расширение границы взаимодействия $R_0$ за пределы величины $2b$), и исследование возможности двухфазных состояний. Это сложная задача уже для $R_0 < 3b$ даже при модельной структуре потенциала $\Phi(\xi)$. В следующей задаче мы остановимся на допускающем точное рассмотрение противоположном случае — на одномерном газе из жестких сфер с модельным взаимодействием, имеющим радиус $R_0 \to \infty$, — модель Каца—Уленбека (M. Kac, G. E. Uhlenbeck, R. Hemmer, 1963). ▷

**Задача 23.** Пусть взаимодействие частиц одномерной классической системы описывается потенциалом Каца—Уленбека

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} +\infty & \text{при } \xi < b, \\ -U\frac{b}{R_0} e^{-\xi/R_0} = -u\varphi(\xi) & \text{при } \xi > b. \end{cases}$$

Получить уравнение состояния такого газа в предельном случае $R_0 \to \infty$, используя для этого случая предельного дальнодействия идею самосогласованного поля (см. гл. 3, § 1, п. д)).

*Решение.* Энергия взаимодействия частиц (теперь взаимодействуют все частицы друг с другом) записывается в виде

$$H_1(\xi) = \sum_{n=1}^{N} \Phi(\xi_n) + \sum_{n=1}^{N-1} \Phi(\xi_n + \xi_{n+1}) + \sum_{n=1}^{N-2} \Phi(\xi_n + \xi_{n+1} + \xi_{n+2}) + \ldots = \sum_{k=0}^{N-1}\sum_{n=1}^{N-k} \Phi\left(\sum_{s=0}^{k} \xi_{n+s}\right).$$

Из самой структуры равновесной функции распределения по величинам $\xi_1, \ldots, \xi_n$ при заданных параметрах $\theta, p, N$

$$w_N(\xi_1, \ldots, \xi_N; \theta, p, N) = C \cdot \exp\left\{-\frac{H_1(\xi) + p\sum_{n=1}^{N} \xi_n}{\theta}\right\}.$$

следует, что она удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial w_N}{\partial \xi_k} + \frac{1}{\theta} w_N \left\{ p + \frac{\partial \Phi(\xi_k)}{\partial \xi_k} + \frac{\partial \left( \Phi(\xi_k + \xi_{k+1}) + \Phi(\xi_{k-1} + \xi_k) \right)}{\partial \xi_k} + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \Phi(\xi_{k-2} + \xi_{k-1} + \xi_k) + \Phi(\xi_{k-1} + \xi_k + \xi_{k+1}) + \Phi(\xi_k + \xi_{k+1} + \xi_{k+2}) \right) + \ldots \right\} = 0.$$

Если проинтегрировать это уравненне почленно по всем $\xi_i$, кроме $\xi_k$, то получится первое уравнение цепочки для частных функций распределения $w_1(\xi_k)$, $w_2(\xi_k, \xi_{k+1})$ и т. д.:

$$\frac{\partial w_1(\xi_k)}{\partial \xi_k} + \frac{1}{\theta} \left( p + \frac{\partial \Phi(\xi_k)}{\partial \xi_k} \right) w_1(\xi_k) + \frac{1}{\theta} \int \frac{\partial \Phi(\xi_k + \xi_{k+1})}{\partial \xi_k} w_2(\xi_k, \xi_{k+1})\, d\xi_{k+1} +$$
$$+ \frac{1}{\theta} \int \frac{\partial \Phi(\xi_{k-1} + \xi_k)}{\partial \xi_k} w_2(\xi_{k-1}, \xi_k)\, d\xi_{k-1} +$$
$$+ \frac{1}{\theta} \iint \frac{\partial \Phi(\xi_{k-2} + \xi_{k-1} + \xi_k)}{\partial \xi_k} w_3(\xi_{k-2}, \xi_{k-1}, \xi_k)\, d\xi_{k-2}\, d\xi_{k-1} + \ldots = 0.$$

Используем теперь власовскую идею (см. гл. 3, § 1, п. д), а также том 3, гл. 5, § 5) введения концепции самосогласованного поля, положив в предельном случае дальнодействия

$$w_2(\xi_n, \xi_{n+1}) \overset{\text{as}}{=} w_1(\xi_n) w_1(\xi_{n+1}),$$
$$w_3(\xi_n, \xi_{n+1}, \xi_{n+2}) \overset{\text{as}}{=} w_1(\xi_n) w_1(\xi_{n+1}) w_1(\xi_{n+2})$$

и т. д. (при $R_0 \to \infty$ каждая из частиц $N$ взаимодействует со всеми остальными практически одинаково, поэтому относительный вклад соседней частицы или нескольких соседей в это общее поле оказывается ничтожно малым). Тогда написанное выше уравнение станет замкнутым нелинейным уравнением относительно функции $w_1(\xi)$:

$$\frac{\partial w_1(\xi)}{\partial \xi} + \frac{1}{\theta} \left( p + \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \xi} \right) w_1(\xi) +$$
$$+ \frac{1}{\theta} w_1(\xi) \left\{ 2 \int \frac{\partial \Phi(\xi + \xi')}{\partial \xi} w_1(\xi')\, d\xi' + 3 \iint \frac{\partial \Phi(\xi + \xi' + \xi'')}{\partial \xi} w_1(\xi') w_1(\xi'')\, d\xi'\, d\xi'' + \ldots \right\} = 0.$$

Обратим теперь внимание на особенности модели взаимодействия $\Phi(\xi)$ при $\xi > b$, позволяющие довести начатое рассмотрение до конца. Это — притяжение, интенсивность которого с ростом радиуса взаимодействия $R_0 \to \infty$ обязана стремиться к нулю (в противном случае мы получили бы нефизический неаддитивный вклад во внутреннюю энергию системы $\overline{H} \sim u_0 N(N-1)/2 \sim N^2$). Во-вторых, этот потенциал благодаря экспоненциальной структуре обладает свойством мультипликативности, $\Phi(\xi_1 + \xi_2) = -u\varphi(\xi_1)\varphi(\xi_2)$, откуда сразу следует

$$\frac{\partial \Phi(\xi + \xi')}{\partial \xi} = \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \xi} \varphi(\xi'), \quad \frac{\partial \Phi(\xi + \xi' + \xi'')}{\partial \xi} = \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \xi} \varphi(\xi')\varphi(\xi'')$$

и т. д. В связи с этим уравнение для $w_1(\xi)$ запишется в виде

$$\frac{\partial w_1(\xi)}{\partial \xi} + \frac{1}{\theta} \left\{ p + \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \xi} \left[ 1 + 2 \int \varphi(\xi') w_1(\xi')\, d\xi' + 3 \left( \int \varphi(\xi') w_1(\xi')\, d\xi' \right)^2 + \ldots \right] \right\} w_1(\xi) = 0.$$

Обозначая буквой $a$ входящий в это уравнение интеграл

$$a = \int_0^\infty \varphi(\xi) w_1(\xi)\, d\xi = \int_0^\infty e^{-\xi/R_0} w_1(\xi)\, d\xi = \int_b^\infty e^{-\xi/R_0} w_1(\xi)\, d\xi < \int_0^\infty w_1(\xi)\, d\xi = 1$$

и суммируя сходящийся степенной ряд

$$1 + 2a + 3a^2 + \ldots = \frac{1}{(1-a)^2},$$

получаем уравнение для функции $w_1(\xi)$, по структуре совпадающее с уравнением для случая взаимодействия только ближайших соседей, но с перенормированным исходным взаимодействием $\widetilde{\Phi}(\xi) = \frac{\Phi(\xi)}{(1-a)^2}$:

$$\frac{\partial w_1(\xi)}{\partial \xi} + \frac{1}{\theta}\left(p + \frac{1}{(1-a)^2}\frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \xi}\right) w_1(\xi) = 0.$$

Его решение, нормированное на единицу, имеет вид

$$w_1(\xi) = \frac{\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(p\xi + \frac{\Phi(\xi)}{(1-a)^2}\right)\right\}}{\int\limits_0^\infty \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(p\xi + \frac{\Phi(\xi)}{(1-a)^2}\right)\right\} d\xi}.$$

Подставляя эту функцию в определение величины $a = \overline{\exp\{-\xi/R_0\}}$, мы получим трансцендентное уравнение для этой величины. Однако в пределе $R_0 \to \infty$ оно сразу решается: в случае $R_0 \gg \theta/p$ имеем

$$1 - a + \int\limits_0^\infty \left(1 - e^{-\xi/R_0}\right) w_1(\xi)\, d\xi \Big|_{R_0 - \infty} = \frac{1}{R_0}\int\limits_0^\infty \xi w(\xi)\, d\xi = \frac{\bar{\xi}}{R_0} = \frac{v}{R_0}.$$

Подставляя эту величину в нормировочный интеграл, получаем при $R_0 \gg \theta/p$

$$\int\limits_0^\infty \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(p\xi + \frac{R_0^2}{v^2}\Phi(\xi)\right)\right\} d\xi \Big|_{R_0 \to \infty} = \int\limits_b^\infty \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(p\xi - \frac{UbR_0}{v^2} + \frac{Ub}{v^2}\xi\right)\right\} d\xi =$$

$$= \exp\left\{\frac{UbR_0}{\theta v^2}\right\} \frac{\theta}{p + Ub/v^2} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(p + \frac{Ub}{v^2}\right) b\right\},$$

откуда уже следует уравнение для величины $v$:

$$v = \bar{\xi} = \left(-\theta \frac{\partial}{\partial p} \ln \int\limits_0^\infty \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(p\xi + \frac{R_0^2}{v^2}\Phi(\xi)\right)\right\} d\xi\right)_\theta = \frac{\theta}{p + Ub/v^2} + b,$$

или, записывая его в привычном виде,

$$\left(p + \frac{Ub}{v^2}\right)(v - b) = \theta.$$

Таким образом, мы показали, что традиционное уравнение Ван дер Ваальса (предложенное им как приближенное феноменологическое уравнение состояния трехмерного газа в 1873 г.) является точным уравнением состояния для одномерной системы упругих шаров со специальным видом их взаимодействия в пределе $R_0 \to \infty$ (этот результат был получен Кацем, Уленбеком и Хеммером в 1963 г. значительно более сложным путем). Следовательно, эта одномерная система имеет и критическую точку, и при $\theta < \theta_{кр}$ имеет двухфазные состояния типа газ—жидкость.

Заметим, что ввиду асимптотической мультипликативности функции $w_N(\xi_1, \ldots, \xi_N)$

$$\overline{H_1} = \sum_{n=1}^{N} \overline{\Phi(\xi_n)}\left(1 + \overline{\varphi(\xi_{n+1})} + \overline{\varphi(\xi_{n+1})}\,\overline{\varphi(\xi_{n+2})} + \ldots\right) = N\frac{1}{1-a}\overline{\Phi(\xi)}.$$

В пределе $R_0 \gg \theta/p$ это дает

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\theta + \frac{1}{N}\overline{H_1} = \frac{1}{2}\theta - \frac{Ub}{v},$$

т. е. в теплоемкость $c_V$ величина $\overline{H_1}/N$ в рассматриваемом предельном случае вклада не дает, $c_V = (\partial\varepsilon/\partial\theta)_v = 1/2$.

Наконец, функция распределения $w_1(\xi)$ в этом же приближении после исключения величины $(p + Ub/v^2)$ приобретает вид

$$w_1(\xi) = \frac{1}{v-b}\exp\left\{-\frac{\xi-b}{v-b}\right\} \quad \text{при } \xi > b,$$
$$w_1(\xi) = 0 \quad \text{при } \xi < b,$$

полностью совпадающий с распределением $w_1(\xi)$ в случае газа невзаимодействующих упругих шаров (см. задачу 21 и рис. 155). ▷

## § 5. Ячеечная модель жидкости

**Задача 24.** Полагая, что каждая частица жидкости находится в ячейке, образованной отталкивательными потенциалами соседних с ней молекул, внутри которой она совершает свободное движение, определить уравнение состояния $p = p(\theta, v)$, полагая, что в некотором усредненном варианте все ячейки одинаковы и имеют сферическую форму.

*Решение.* Принимая сферическую аппроксимацию для формы ячеек, введем так называемый свободный объем, приходящийся на каждую частицу жидкости:

$$\tilde{v} = \frac{4}{3}\pi(R - r_0)^3,$$

где $r_0$ — радиус молекулы, $v = V/N = \frac{4}{3}\pi R^3$ — удельный объем жидкости. Тогда, учитывая, что имеется $N!$ способов разместить $N$ классических частиц по $N$ ячейкам, конфигурационный интеграл $Q$ для модели, в которой частицы двигаются внутри своих ячеек свободно («идеальный» ячеечный газ), запишется в виде

$$Q = N!\frac{1}{V^N}\left(\int\limits_{(\tilde{v})} d\mathbf{r}\right) = \frac{N!}{V^N}(\tilde{v})^N \overset{\text{as}}{=} \left(\frac{\tilde{v}}{ev}\right)^N.$$

Представляя отношение объемов $\tilde{v}/v$ в виде

$$\frac{(\tilde{v})}{v} = \left(1 - \frac{r_0}{R}\right)^3 = \left(1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/3}\right)^3, \quad v_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3,$$

получим для уравнения состояния

$$p = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} = \frac{\theta}{v} + \theta\frac{\partial}{\partial v}\ln\left(1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/3}\right)^3.$$

Выполняя дифференцирование, имеем окончательно

$$pv = \frac{\theta}{1 - (v_0/v)^{1/3}}.$$

Это уравнение учитывает только отталкивание частиц друг от друга, и во всей области $v > v_0$ зависимость давления от объема монотонна, $(\partial p/\partial v)_\theta < 0$. ▷

**Задача 25.** Используя решение предыдущей задачи в качестве граничного условия, получить уравнение состояния жидкости, полагая, что энергия взаимодействия частиц, находящихся в соседних ячейках, определяется законом Ленарда-Джонса, в котором стоит среднее расстояние между центрами ячеек.

*Решение.* В соответствии с условием энергия взаимодействия двух частиц, находящихся в соседних ячейках, не зависит от их точного расположения в ячейках, а определяется усредненной величиной

$$\Phi(2R) = 4U_0\left(\left(\frac{r_0}{R}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{R}\right)^{6}\right) = 4U_0\left(\left(\frac{v_0}{v}\right)^{4} - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{2}\right),$$

где $U_0$ — глубина потенциальной ямы Ленарда-Джонса. Если обозначить буквой $c$ число ячеек, ближайших к данной (для гексагональной плотной упаковки сфер $c = 12$), то средняя энергия взаимодействия $N$ частиц в такой ячеечной системе будет равна

$$\overline{H_1} = \frac{Nc}{2}\Phi(2R) = N \cdot 2cU_0\left(\left(\frac{v_0}{v}\right)^{4} - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{2}\right).$$

Учитывая теперь, что в соответствии со вторым началом термодинамики

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p = \theta^2\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{p}{\theta}\right)_v$$

и что $\varepsilon = {}^3/_2 \cdot \theta + \overline{H_1}/N$, получаем, что при $v = \text{const}$

$$d\frac{p}{\theta} = \frac{d\theta}{\theta^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta = -d\left(\frac{1}{\theta}\right)\frac{2cU_0}{v}\left(-4\left(\frac{v_0}{v}\right)^{4} + 2\left(\frac{v_0}{v}\right)^{2}\right).$$

Интегрируя это уравнение с дополнительным условием, чтобы при $U_0 = 0$ уравнение состояния «свободного» ячеечного газа определялось формулой для $p/\theta$, полученной в предыдущей задаче, получаем

$$pv = \frac{\theta}{1 - (v_0/v)^{1/3}} + 4cU_0\left(2\left(\frac{v_0}{v}\right)^{4} - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{2}\right).$$

Изотермы, соответствующие этому уравнению в области $v > v_0$, имеют вандерваальсовский вид, так что для рассматриваемой модели возможны двухфазные состояния типа газ-жидкость. Расчет критической температуры системы предоставляется читателям. ▷

## § 6. Дискретная система Изинга

**Задача 26.** Рассчитать статистическую сумму для одномерной системы Изинга

$$H = -I\sum_{i=1}^{N-1}\sigma_i\sigma_{i+1} - h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i,$$

где $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$ — независимые величины, имеющие два значения $\sigma_i = \pm 1$.

*Решение.* В случае $I = 0$ (идеальная система магнитных моментов $\pm\beta$ в поле $H$) имеем, суммируя по каждому из $\sigma_i$ независимо,

$$Z = \sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_N}\exp\left\{\frac{h}{\theta}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\right\} = \prod_{1\leqslant i\leqslant N}\sum_{\sigma_i=\pm 1}e^{h\sigma_i/\theta} = \left(2\,\mathrm{ch}\,\frac{h}{\theta}\right)^N.$$

Этот результат не зависит от размерности системы и нам уже достаточно хорошо знаком по решению парамагнитных и двухуровневых задач (см. гл. 2, задачи 14, 15 и др.).

В случае $h = 0$ сумма $Z$ для одномерной системы считается достаточно элементарно. Действительно, суммируя только по $\sigma_N$, получаем

$$Z = \sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_{N-1}}\sum_{\sigma_N=\pm 1}\exp\left\{\frac{I}{\theta}\sum_{i=1}^{N-2}\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{I}{\theta}\sigma_{N-1}\sigma_N\right\} = \sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_{N-1}}\exp\left\{\frac{I}{\theta}\sum_{i=1}^{N-2}\sigma_i\sigma_{i+1}\right\}\cdot 2\,\mathrm{ch}\left(\frac{I}{\theta}\sigma_{N-1}\right).$$

Замечая, что $\operatorname{ch}(I\sigma_{N-1}/\theta) = \operatorname{ch}(I/\theta)$ при любом значении $\sigma_{N-1} = \pm 1$, и продолжая последовательное суммирование по $\sigma_{N-1}$, $\sigma_{N-2}$ и т.д., получаем окончательно

$$Z = 2\left(2\operatorname{ch}\frac{I}{\theta}\right)^{N-1} \overset{as}{=} \left(2\operatorname{ch}\frac{I}{\theta}\right)^{N}.$$

Удельная теплоемкость этой системы равна

$$c = \theta\frac{\partial s}{\partial\theta} = \theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\theta\ln Z^{1/N}\right) = \left(\frac{(I/\theta)}{\operatorname{ch}(I/\theta)}\right)^2.$$

График теплоемкости, приведенный на рис. 156 (он имеет тот же вид, что и полученный результат в гл. 2, задаче 45), не обнаруживает никаких особенностей.

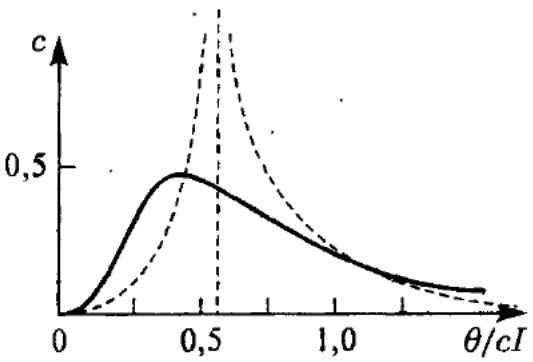



**Рис. 156.** График удельной теплоемкости одномерной изинговской цепочки с взаимодействием ближайших соседей ($c = 2$) в случае $h = 0$. Для сравнения пунктиром приведен график точного решения Онсагера для квадратной ($c = 4$) изотропной ($I_{xx} = I_{xy} = I_{yy} = I$) решетки, имеющего логарифмическую особенность в точке $\theta_\lambda = 2I/\operatorname{arc\,sh} 1 \cong 2{,}27 \cdot I$

Для решения задачи в общем случае $h \neq 0$, $I \neq 0$ свернем одномерную систему в кольцо, так что $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ (мы избавляемся при этом от необходимости учета концов цепочки — теперь все узлы цепочки равноправны), и представим $e^{-H/\theta}$ в виде произведения

$$\exp\left\{\frac{I}{\theta}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{h}{\theta}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\right\} = \prod_{i=1}^{N}\exp\left\{\frac{I}{\theta}\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{h}{2\theta}(\sigma_i + \sigma_{i+1})\right\}.$$

Каждая экспонента в этом произведении — это матрица в $\sigma$-представлении

$$\langle\sigma_i|P|\sigma_{i+1}\rangle = \begin{pmatrix} \exp\left\{\frac{I}{\theta}+\frac{h}{\theta}\right\} & \exp\left\{-\frac{I}{\theta}\right\} \\ \exp\left\{-\frac{I}{\theta}\right\} & \exp\left\{\frac{I}{\theta}-\frac{h}{\theta}\right\} \end{pmatrix},$$

а статистическая сумма — это шпур от произведения $N$ таких матриц:

$$Z = \sum_{\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_N}\langle\sigma_1|P|\sigma_2\rangle\langle\sigma_2|P|\sigma_3\rangle\ldots\langle\sigma_N|P|\sigma_1\rangle = \operatorname{Sp}P^N.$$

Так как известно (см., например, задачу 33), что шпур матрицы не зависит от представления, то можно подсчитать сумму диагональных элементов в том представлении, в котором матрица $P$, а следовательно, и $P^N$ диагональны:

$$P = \begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix}, \qquad P^N = \begin{pmatrix}\lambda_1^N & 0\\ 0 & \lambda_2^N\end{pmatrix}.$$

Тогда в случае $\lambda_1 > \lambda_2$

$$Z = \operatorname{Sp}\{P^N\} = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N\left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^N\right) \overset{as}{=} \lambda_1^N,$$

и вся проблема расчета $Z$ сводится к определению максимального собственного значения матрицы $P$.

Заметим, что в двумерном случае, когда мы имеем не одно колечко из $N$ спинов, а $N$ колец из взаимодействующих друг с другом спинов (плоская решетка $N \times N$ как бы свернута в цилиндр, концы которого можно замкнуть, образовав тор), то матрица $P$ — это уже не конструкция $2 \times 2$, и приведение ее к диагональному виду с целью определения максимального собственного значения представляет из себя очень сложную комбинаторно-алгебраическую задачу, которую Онсагеру и последующим авторам удалось решить только в частном случае $h = 0$. В трехмерном случае ситуация представляется пока безнадежной.

В одномерном же случае все достаточно просто. Уравнение на собственные значения матрицы $P$ (мы обозначили $\tilde{I} = I/\theta$, $\tilde{h} = h/\theta$) имеет вид

$$\begin{pmatrix} e^{\tilde{I}+\tilde{h}} & e^{-\tilde{I}} \\ e^{-\tilde{I}} & e^{\tilde{I}-\tilde{h}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

Нетривиальное решение для $(\psi_1, \psi_2)$ существует, если детерминант

$$\begin{vmatrix} e^{\tilde{I}+\tilde{h}} - \lambda & e^{-\tilde{I}} \\ e^{-\tilde{I}} & e^{\tilde{I}-\tilde{h}} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad \text{или} \quad \lambda = e^{\tilde{I}} \operatorname{ch} \tilde{h} \pm \sqrt{e^{2\tilde{I}} \operatorname{ch}^2 \tilde{h} - e^{2\tilde{I}} + e^{-2\tilde{I}}}.$$

Сохраняя только максимальное значение $\lambda_1$, приходим к результату, впервые полученному Изингом в 1925 г.:

$$Z = \left( e^{I/\theta} \operatorname{ch} \frac{h}{\theta} + \sqrt{e^{2I/\theta} \operatorname{sh}^2 \frac{h}{\theta} + e^{-2I/\theta}} \right)^N. \qquad \triangleright$$

**Задача 27.** Рассчитать первые члены низкотемпературного и высокотемпературного (в масштабе $\theta_0 = cI$, где $c$ — число ближайших соседей у узла решетки) разложений теплоемкости изинговского ферромагнетика, полагая для простоты $h = 0$.

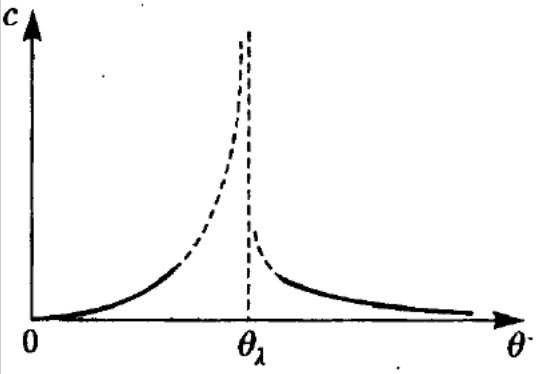



**Рис. 157.** График теплоемкости изинговской системы. Сплошными линиями изображены участки, расчет которых поддается регулярным методам (случаи $\theta \ll \theta_0$ и $\theta \gg \theta_0$)

*Решение.* Рассмотрим сначала случай $\theta \ll cI$. Энергия основного состояния (все $\sigma_i = +1$) равна $E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} 1 = -N(cI/2)$. Энергия состояния с одним перевернутым спином отличается от $E_0$ на величину $\varepsilon_1 = E_1 - E_0 = c \cdot 2I$. Степень вырождения этого первого энергетического уровня равна $N$. Поэтому имеем, сохраняя лишь первую низкотемпературную поправку,

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left\{ \frac{I}{2\theta} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \right\} = \exp \left\{ \frac{Ic}{2\theta} N \right\} \left( 1 + N e^{-2cI/\theta} + \ldots \right),$$

или

$$Z^{1/N} = \exp \left\{ \frac{\theta_0}{2\theta} \right\} \left( 1 + e^{-2\theta_0/\theta} + \ldots \right)$$

(при определении следующих поправок надо рассматривать возбужденные состояния с двумя и более перевернутыми спинами и при этом учитывать, что они могут быть ближайшими соседями или не быть ими). Отсюда следует, что удельная теплоемкость в расчете на узел решетки при $\theta \to 0$ экспоненциально стремится к нулю (рис. 157):

$$C = \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \theta \ln Z^{1/N} \right) = \left( \frac{2\theta_0}{\theta} \right)^2 e^{-2\theta_0/\theta} + \ldots .$$

Пусть теперь $\theta \gg \theta_0$. Разложим $e^{-H/\theta}$ в ряд по $I/\theta$ и учтем, что средние от нечетных степеней $\sigma_i$ в случае $h = 0$ равны нулю. Поэтому

$$Z = 2^N \left[ 1 + \frac{1}{2!} \left( \frac{I}{2\theta} \right)^2 \overline{\left( \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{\langle kl \rangle} \sigma_k \sigma_l \right)} + \frac{1}{4!} \left( \frac{I}{2\theta} \right)^4 \overline{\left( \prod_{n=1}^{4} \sum_{\langle i_n j_n \rangle} \sigma_{i_n} \sigma_{j_n} \right)} + \ldots \right].$$

В среднем от произведения двух сумм по ближайшим соседям отличными от нуля будут слагаемые с $i = k$, $j = l$ и $i = l$, $j = k$, поэтому это среднее будет равно $2cN$. В среднем от произведения четырех сумм ненулевые вклады дадут слагаемые, в которых все пары ложатся

на одни и те же два узла $i_1 j_1$ (этот вклад равен $8cN$), и те, в которых суммы группируются парами: $(n_1, n_2)$ и $(n_3, n_4)$; $(n_1, n_3)$ и $(n_2, n_4)$; $(n_1, n_4)$ и $(n_2, n_3)$. Полагая $N \gg c$, получаем

$$Z = 2^N \left[1 + \frac{1}{8}\left(\frac{I}{\theta}\right)^2 2cN + \frac{1}{24}\cdot\frac{1}{16}\left(\frac{I}{\theta}\right)^4 (8cN + 3(2cN)^2) + \dots\right] =$$

$$= 2^N \left[1 + \left(\frac{I}{\theta}\right)^2 (1 + \dots)\frac{Nc}{4} + \frac{1}{2}\left(\frac{I}{\theta}\right)^4 \left(\frac{Nc}{4}\right)^2 + \dots\right] = 2^N \exp\left\{\left(\frac{I}{\theta}\right)^2 \frac{Nc}{4} + \dots\right\},$$

или

$$Z^{1/N} = 2\exp\left\{\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 \frac{1}{4c} + \dots\right\},$$

откуда следует для удельной теплоемкости при $\theta \gg \theta_0$ (см. рис. 157)

$$C = \frac{1}{2c}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 + \dots .$$

Расчет суммы $Z$ в случае $h \neq 0$, а также определение следующих членов разложения в обоих случаях производится аналогичным образом, технически он несколько сложнее (больше слагаемых и разных сочетаний расположения узлов). ▷

**Задача 28.** Определить в области $\theta \gg \theta_0 = cI$ намагничение изинговского ферромагнетика, помещенного в поле $H$, и связать полученный результат с законом Кюри—Вейсса.

*Решение.* Полагая часть $H_0 = -h\sum_i \sigma_i$ в изинговском гамильтониане основной и разлагая в ряд, как и в предыдущей задаче, экспоненту $\exp\left\{\frac{I}{2\theta}\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j\right\}$, получим, учитывая, что

$$Z_0 = \sum_{\langle\sigma_1,\dots,\sigma_N\rangle} \exp\left\{\frac{h}{\theta}\sum_i \sigma_i\right\} = \left(2\operatorname{ch}\frac{h}{\theta}\right)^N, \quad \overline{\sigma_i} = \operatorname{th}\frac{h}{\theta},$$

и удерживая только первую поправку по $\theta_0/\theta$,

$$Z = \left(2\operatorname{ch}\frac{h}{\theta}\right)^N \left(1 + \frac{cN}{2}\frac{I}{\theta}\operatorname{th}^2\frac{h}{\theta} + \dots\right),$$

откуда

$$Z^{1/N} \overset{\text{as}}{=} 2\operatorname{ch}\frac{h}{\theta}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\theta_0}{\theta}\operatorname{th}^2\frac{h}{\theta} + \dots\right).$$

Для удельной свободной энергии имеем

$$f = -\theta \ln Z^{1/N} = -\theta \ln\left(2\operatorname{ch}\frac{h}{\theta}\right) - \frac{\theta_0}{2}\operatorname{th}^2\frac{h}{\theta} + \dots = -\theta\ln 2 - \frac{\theta}{2}\left(\frac{h}{\theta}\right)^2 - \frac{\theta_0}{2}\left(\frac{h}{\theta}\right)^2 + \dots,$$

откуда для намагниченности с точностью до линейных членов получаем

$$\frac{M}{\beta N} = -\frac{\partial f}{\partial h} \cong \frac{h}{\theta} + \frac{\theta_0}{\theta}\frac{h}{\theta} = \frac{h}{\theta}\left(1 + \frac{\theta_0}{\theta}\right) \cong \frac{h}{\theta - \theta_0}.$$

Последняя формула и есть закон Кюри—Вейсса (см. том 1, задачи 18, 25, 63), в котором нам удалось связать температуру Кюри $\theta_0$ с постоянной взаимодействия узлов $I$ и числом ближайших соседей $\theta_0 = cI$ (естественно, что мы получили обоснование феноменологического закона Кюри—Вейсса лишь в высокотемпературной области).

Заметим, что методика решения этой и предыдущей задач не чувствительна к размерности системы: в полученных нами формулах она входит только через число соседей $c$, при определении следующих поправок тип решетки и ее размерность будут сказываться уже более конкретно. По полученным приближенным результатам невозможно судить о том, имеется ли

в системе фазовый переход в области $\theta \sim \theta_0$ (и какого он типа) или его нет. Кстати, точное решение для одномерной цепочки (см. задачу 26), не претерпевающей фазового перехода, в низко- и высокотемпературной области, как легко показать, удовлетворяют полученным выше результатам. При этом иеобходимо соблюдать осторожность, рассматривая случай $\theta/I \to 0$, так как пользоваться полученной для случая $h = 0$ в задаче 26 формулой $Z = (2\operatorname{ch} I/\theta)^N$ уже нельзя: в низкотемпературном пределе $\lambda_1 = 2\operatorname{ch} I/\theta \to \lambda_2 = 2\operatorname{sh} I/\theta$, и пренебрегать отношением $(\lambda_2/\lambda_1)^N$ по сравнению с единицей нельзя. Уточняя расчет, имеем в случае низких температур

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N = e^{NI/\theta}\left(1+e^{-2I/\theta}\right)^N\left[1+\left(1-\frac{2e^{-2I/\theta}}{1+e^{-2I/\theta}}\right)^N\right] = 2e^{NI/\theta}\left(1+N\frac{e^{-4I/\theta}}{1+e^{-2I/\theta}}+N^2\ldots\right),$$

откуда следует с учетом $2^{1/N} \cong 1$

$$Z^{1/N} \overset{\text{as}}{=} e^{I/\theta}\left(1+e^{-4I/\theta}+\ldots\right),$$

что уже полностью соответствует низкотемпературной асимптотике $Z^{1/N}$, полученной в задаче 27, если учесть, что для линейной цепочки $c = 2$ и $\theta_0 = 2I$. ▷

**Задача 29.** Рассчитать статистическую сумму для ферромагнитной изинговской системы из $N$ магнитных моментов, взаимодействующих друг с другом с одинаковой интенсивностью $I = J/N$ вне зависимости от их взаимного расположения.

*Решение.* Имеем в соответствии с § 2, п. в)

$$H = -\frac{1}{2}\frac{J}{N}\sum_{i\neq j}\sigma_i\sigma_j - h\sum_i\sigma_i = \frac{J}{2} - \frac{1}{2}\frac{J}{N}\left(\sum_i\sigma_i\right)^2 - h\sum_i\sigma_i.$$

Если ввести величину $L = \sum_i \sigma_i/N$, то статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = \sum_{(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_N)} \exp\left\{-\frac{J}{2\theta} + \frac{NJ}{\theta}\frac{L^2}{2} + \frac{Nh}{\theta}L\right\}.$$

Учтем, что

$$\exp\left\{\frac{NJ}{\theta}\left(\frac{L}{\sqrt{2}}\right)^2\right\} = \sqrt{\frac{NJ}{\theta 2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{NJ}{\theta}\frac{x^2}{2} + \frac{NJ}{\theta}xL\right\}dx,$$

т. е. в экспоненте ценой введения дополнительного интеграла по переменной $x$ можно снизить степень $L^2$ до $L$. Тогда сумма по состояниям $(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)$ распадается на произведение независимых сумм по каждому из $\sigma_i$:

$$\sum_{(\sigma_1\ldots\sigma_N)} e^{aNL} = \sum_{(\sigma_1\ldots\sigma_N)}\exp\left\{a\sum_i\sigma_i\right\} = \prod_{i=1}^N\sum_{\sigma=\pm1}e^{a\sigma_i} = (2\operatorname{ch} a)^N,$$

и мы получаем

$$Z = \sqrt{\frac{NJ}{2\pi\theta}}e^{-J/2\theta}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{NJ}{\theta}\frac{x^2}{2} + N\ln 2\operatorname{ch}\left(\frac{J}{\theta}x+\frac{h}{\theta}\right)\right\}dx = \sqrt{\frac{NJ}{2\pi\theta}}e^{-J/2\theta}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{Nw(x)}\,dx.$$

Этот интеграл в пределе $N \to \infty$ берется с помощью метода перевала (см. гл. 1, задачу 3). Обозначая точку перевала, в которой $w'(x) = 0$, как $x_0 = \sigma$, сразу получаем для величины $\sigma$ уравнение

$$\sigma = \operatorname{th}\left(\frac{J}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right)$$

и все другие уже знакомые нам по § 2, п. в) и задаче 63 из тома 1 формулы

$$f = -\theta \ln Z^{1/N} \overset{as}{=} -\theta w(\sigma) = -\theta \ln 2 \operatorname{ch}\left(\frac{J}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right) + \frac{1}{2}J\sigma^2$$

и т. д., в которых величина критической температуры определяется как $\theta_0 = J$. ▷

## § 7. Решетчатый газ

**Задача 30.** Определить уравнения состояния $p = p(\theta, v)$, $c_v = c_v(\theta, v)$ для идеального решетчатого газа (см. § 2, п. а)–4)).

*Решение.* Система представляет собой объем $V$, разбитый на $W$ ячеек, образующих правильную решетку (объем каждой ячейки $w = V/W$ ассоциируется с объемом, занимаемым самой молекулой), в которых размещены (не более, чем по одной) $N$ частиц, $Nv = Ww$. Для идеальной модели частицы, находящиеся в разных, даже соседних узлах пространственной решетки, не взаимодействуют друг с другом, $J(i, j) = 0$. В соответствии с формулами § 2, п. а)–4) имеем для изинговской суммы идеальной системы

$$Z_{Is}(\theta, W, h; 0) = \left(e^{h/\theta} + e^{-h/\theta}\right)^W = \left(2 \operatorname{ch} \frac{h}{\theta}\right)^W,$$

для средней «намагниченности» узла

$$m = \frac{M}{W} = \frac{\partial \ln Z_{Is}^{1/W}}{\partial h/\theta} = \operatorname{th} \frac{h}{\theta}, \quad \text{или} \quad e^{-2h/\theta} = \frac{1-m}{1+m}.$$

Так как в случае $J = 0$ имеем $E_0 = Wh$, то

$$\zeta = e^{-E_0/\theta} Z_{Is}(\theta, W, h; 0) = \left(1 + e^{-2h/\theta}\right)^W.$$

Учтем, что число частиц $N$ задано, и мы можем исключить параметр $m = \overline{\sigma_i}$ (или $h$) вместе с входящим в него химическим потенциалом с помощью соотношений

$$N = \frac{W}{2}(1-m), \quad m = 1 - 2\frac{N}{W} = 1 - 2\frac{w}{v}; \quad e^{-2h/\theta} = \frac{w/v}{1-w/v}.$$

Поэтому имеем для большой статистической суммы

$$\zeta = \left(\frac{1}{1-w/v}\right)^W,$$

а так как $pV = -\Omega = \theta \ln \zeta$ и $V = Ww$, то мы сразу получаем искомое уравнение состояния

$$p = -\frac{\theta}{w} \ln\left(1 - \frac{w}{v}\right).$$

Для определения внутренней энергии учтем, что $\mathscr{F} = \Omega + \mu N = -\theta \ln Z$, и поэтому

$$\ln Z^{1/N} = \frac{W}{N} \ln \zeta^{1/W} - \frac{\mu}{\theta} = \frac{v}{w}\frac{pw}{\theta} - \frac{\mu}{\theta} = -\frac{v}{w} \ln\left(1 - \frac{w}{v}\right) + \left[\frac{2h}{\theta} + \ln\left(w\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right)\right].$$

Учитывая, что $\zeta$ зависит только от $w/v$, получим для удельной внутренней энергии идеального газа

$$\varepsilon = \theta^2 \frac{\partial \ln Z^{1/N}}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta}\left(-\frac{\mu}{\theta}\right) = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \theta^{3/2} = \frac{3}{2}\theta.$$

Таким образом, в схеме решетчатого газа без взаимодействия частиц удалось учесть только конечность объема самих молекул. Никаких фазовых переходов в такой системе нет.

Приведенные выше несложные результаты можно получить, и не прибегая к аналогии с изинговской системой. Действительно, записывая статистическую сумму $Z$ для решетчатой модели газа в виде

$$Z = \left(\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right)^N Q$$

и учитывая, что число способов разместить $N$ частиц по $W$ ячейкам равно $W!/(N!(W-N)!)$, а интеграл по внутренности каждой ячейки равен ее объему $w$, получаем для конфигурационного интеграла ответ

$$Q = \frac{W!}{N!(W-N)!} w^N.$$

Используя формулу Стирлинга для аппроксимации факториалов, получаем

$$Z^{1/N} = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\theta^{3/2}\left(1-\frac{w}{v}\right)^{-v/w}(v-w),$$

откуда через удельную свободную энергию $f = -\theta \ln Z^{1/N}$ следуют все полученные выше результаты. ▷

**Задача 31.** Определить уравнение состояния $p = p(\theta, v)$ и удельную внутреннюю энергию $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$ для решетчатого газа с взаимодействием в приближении Брегга—Вильямса (см. § 2, п. в)).

*Решение.* Обозначая, как и в § 2 основного текста (см. п. а)–4)),

$$\sum_j J(j, j_0) = cJ = \theta_0, \quad J(i,j) = -\frac{1}{4}U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

имеем в брегг-вильямсовском приближении

$$\ln Z_{Is}^{1/W}(\theta, W, h; J) = \ln\left\{2\operatorname{ch}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right)\right\} - \frac{\theta_0}{2\theta}\sigma^2,$$

где параметр $\sigma = M/W$ удовлетворяет уравнению

$$\sigma = \operatorname{th}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right),$$

которое с учетом $N$-частичности системы $N = W(1-\sigma)/2$ можно записать как

$$\exp\left\{-2\left(\frac{\theta_0}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right)\right\} = \frac{w/v}{1-w/v},$$

$$1 + \exp\left\{-2\left(\frac{\theta_0}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right)\right\} = \frac{1}{1-w/v}.$$

Учитывая, что $\ln\zeta = pV/\theta = Wpw/\theta$ и что $E_0 = W(h + \theta_0/2)$, получаем

$$\frac{pw}{\theta} = -\frac{E_0}{\theta W} + \ln 2\operatorname{ch}\left(\frac{\theta_0}{\theta}\sigma + \frac{h}{\theta}\right) - \frac{\theta_0}{2\theta}\sigma^2 = \ln\frac{1}{1-N/W} - \frac{\theta_0}{2\theta}\cdot 4\left(\frac{N}{W}\right)^2.$$

Введем привычные для уравнений состояния обозначения

$$b = w = \frac{V}{W}, \quad a = 2\theta_0 w = w\cdot 2\sum_j J(j, j_0) = \frac{1}{2}\sum_j |U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j_0})|w$$

(аналогия с полученной в § 1, п. г) для непрерывной системы величиной

$$a = \frac{1}{2}\int_{2r_0}^{\infty} |U(R)|4\pi R^2\, dR$$

очевидна). Тогда получим

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)=\theta\frac{1}{b}\ln\frac{1}{1-b/v}.$$

Это уравнение состояния было предложено Планком (M. Planck, 1908). Для получения выражения для удельной свободной и удельной внутренней энергии исключим величину $\sigma=1-2w/v$ из химического потенциала, учитывая, что

$$-2\left(\frac{\theta_0}{\theta}\sigma+\frac{h}{\theta}\right)=\frac{\mu}{\theta}+\ln\frac{w(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}+2\frac{\theta_0}{\theta}(1-\sigma)=\ln\frac{w/v}{1-w/v}.$$

Тогда для статистической суммы газа $Z$ получим

$$\ln Z^{1/N}=\frac{W}{N}\ln\zeta^{1/W}-\frac{\mu}{\theta}=\frac{v}{w}\frac{pw}{\theta}-\frac{\mu}{\theta}=\frac{v}{w}\ln\frac{1}{1-w/v}+\frac{2\theta_0}{\theta}\frac{w}{v}+\ln\frac{w(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}-\ln\frac{w/v}{1-w/v}.$$

Отсюда следует $f=-\theta\ln Z^{1/N}$ и вандерваальсовский результат для внутренней энергии

$$\varepsilon=\theta^2\frac{\partial\ln Z^{1/N}}{\partial\theta}=\frac{3}{2}\theta-\frac{a}{v}.$$

Отметим некоторые характерные особенности газа, подчиняющегося уравнению состояния Планка. Это уравнение вандерваальсовского типа, допускающее при температурах ниже критической двухфазные состояния типа газ-жидкость. Критические параметры этого уравнения равны

$$v_{\text{кр}}=2b,\quad \theta_{\text{кр}}=\frac{a}{2b},\quad p_{\text{кр}}=\frac{a}{2b^2}\left(\ln 2-\frac{1}{2}\right)$$

(критическая температура $\theta_{\text{кр}}$ совпадает с точкой Кюри для соответствующей изинговской системы $\theta_{\text{кр}}=\theta_0$), критический параметр $(pv/\theta)_{\text{кр}}=\ln 4-1\cong 0{,}386$ (для уравнения Ван дер Ваальса — $3/8=0{,}375$), а приведенная форма уравнения состояния Планка имеет вид

$$\pi\left(\ln 2-\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2\varphi^2}=\tau\ln\frac{\varphi}{\varphi-1/2}.$$

Поведение этой системы в области критической точки сходно с поведением вандерваальсовской системы (см. том 1, задачу 53) и характеризуется теми же критическими индексами $\alpha,\beta,\gamma,\delta$, что и изинговская система в приближении молекулярного поля (см. том 1, задачу 63). (Сопоставив величину $\zeta$ для решетчатой модели газа с суммой $Z_{Is}$, мы тем самым показали, что их поведение в области критической точки $\theta_0$ всегда однотипно.)

Мы получили выше результаты для неидеального решетчатого газа в приближении Брегга—Вильямса (или «молекулярного» поля). Но это приближение является точным для системы, в которой каждая частица взаимодействует с одинаковой интенсивностью со всеми другими (см. § 2, п. в), а также задачу 29). Мы доказали это на уровне изинговской магнитной системы. В данном случае в этом убедиться совсем просто. Так как мы имеем

$$a=w\cdot 2\sum_j J(j,j_0)=-w\cdot\frac{1}{2}\sum_j\Phi(|\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{j_0}|)=-wW\cdot\frac{1}{2}U_0=-V\cdot\frac{1}{2}U_0,$$

то мы должны положить глубину ямы равной

$$U_0=-\frac{2a}{V}$$

(бесконечно слабое при $V\to\infty$ притяжение бесконечно большого радиуса действия). Тогда имеем

$$H_1=\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\Phi(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)=\frac{N(N-1)}{2}\left(-\frac{2a}{V}\right)=-a\frac{N}{v}$$

и поэтому, обозначая результат для статистической суммы идеального решетчатого газа, полученный в задаче 30, как $Z_0$, имеем

$$Z=Z_0\exp\left\{-\frac{a}{v\theta}N\right\}=\left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-v/b}(v-b)\exp\left\{-\frac{a}{v\theta}\right\}\right]^N,$$

откуда через удельную свободную энергию $f = -\theta \ln Z^{1/N}$ следуют все полученные выше результаты. Заметим, что появление в уравнении состояния конструкции $p + a/v^2$ (вместо $p$) не связано с решетчатостью системы: в непрерывной системе в случае $\Phi(R) = -2a/V = \text{const}$ мы будем иметь то же постоянное значение $H_1$, а следовательно, ту же дополнительную экспоненту в $Z$. ▷

## § 8. Некоторые общие математические формулы, необходимые при выводе вариационной теоремы Боголюбова

**Задача 32.** Пусть $A(\lambda)$ — некоторый заданный квантовомеханический оператор, зависящий от параметра $\lambda$. Показать, что правило дифференцирования оператора $e^{A(\lambda)}$ по $\lambda$ определяется формулой

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)} = e^{A(\lambda)} \int_0^1 e^{-A(\lambda)\tau} \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)\tau} d\tau.$$

*Решение.* Рассмотрим оператор $e^{A(\lambda)t}$, где $t$ — действительный параметр. Этот оператор совпадает с заданным при $t = 1$. Имеем

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{d}{dt} e^{A(\lambda)t} = \frac{\partial}{\partial \lambda} A(\lambda) e^{A(\lambda)t} = A(\lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)t} + \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)t}.$$

Полагая

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)t} = e^{A(\lambda)t} V(t),$$

получим, переставляя операции дифференцирования по $\lambda$ и по $t$ местами и умножая почленно слева на $e^{-A(\lambda)t}$, для неизвестного оператора $V(t)$ дифференциальное уравнение

$$\frac{dV(t)}{dt} = e^{-A(\lambda)t} \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)t}$$

с начальным условием

$$V(0) = e^{-A(\lambda)t} \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)t} \Big|_{t=0} = \frac{\partial}{\partial \lambda} 1 = 0.$$

Решая это уравнение, имеем сразу

$$V(t) = \int_0^t e^{-A(\lambda)\tau} \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} e^{A(\lambda)\tau} d\tau,$$

откуда при $t = 1$ уже следует формула, приведенная в условии задачи.

Отметим, что $V(1) = \partial A(\lambda)/\partial \lambda$ только в случае, если операторы $A(\lambda)$ и $\partial A(\lambda)/\partial \lambda$ коммутируют друг с другом (или если это просто некоторые классические функции переменной $\lambda$). ▷

**Задача 33.** Показать, что величина $\mathrm{Sp}A$ не зависит от выбора представления, которое используется для подсчета суммы диагональных элементов оператора $A$.

*Решение.* Предположим, что квантовомеханические состояния интересующей нас системы можно рассматривать в двух представлениях, связанных с использованием полных и ортонормированных базисных функций $\psi = \{\psi_n(x)\}$ и $\psi' = \{\psi'_\alpha(x)\}$. Раскладывая какую-либо из функций $\psi'_\alpha(x)$ по функциям $\psi_n(x)$

$$\psi'_\alpha(x) = \sum_n \psi_n(x)(n|U|\alpha),$$

получаем для оператора преобразования от представления к представлению

$$\langle n|U|\alpha\rangle = \int \psi_n^*(x)\psi_\alpha'(x)\,dx \equiv (\psi_n^*(x), \psi_\alpha'(x)).$$

Нетрудно убедиться, что $U^+U = I$, где крестиком обозначено эрмитовое сопряжение, и $I$ — оператор умножения на единицу (в матричном представлении оператор $I$ — это матрица, вдоль главной диагонали которой стоят единицы, на всех других местах — нули). Тогда имеем

$$\operatorname*{Sp}_{(\alpha)} A \equiv \sum_\alpha (\psi_\alpha'^*, A\psi_\alpha') = \sum_{nn'\alpha} \langle\alpha|U^+|n\rangle(\psi_n^*, A\psi_{n'})\langle n'|U|\alpha\rangle.$$

Но так как в силу унитарности оператора преобразования

$$\sum_\alpha \langle n'|U|\alpha\rangle\langle\alpha|U^+|n\rangle = \langle n'|UU^+|n\rangle = \Delta(n-n'),$$

то

$$\sum_\alpha (\psi_\alpha'^*, A\psi_\alpha') = \sum_{nn'} \Delta(n-n')(\psi_{n'}^*, A\psi_{n'}) = \sum_n (\psi_{n'}^*, A\psi_n) = \operatorname*{Sp}_{(n)} A,$$

что и доказывает независимость величины $\operatorname{Sp} A$ от выбора представления, в котором этот шпур считается:

$$\operatorname*{Sp}_{(\alpha)} A = \operatorname*{Sp}_{(n)} A = \operatorname{Sp} A.$$

Отметим здесь же (не вынося в отдельную задачу) часто используемое свойство операции Sp:

$$\operatorname{Sp}\{AB\} = \sum_n \langle n|AB|n\rangle = \sum_{nn'} \langle n|A|n'\rangle\langle n'|B|n\rangle = \sum_{n'n} \langle n'|B|n\rangle\langle n|A|n'\rangle = \sum_{n'} \langle n'|BA|n'\rangle = \operatorname{Sp}\{BA\},$$

т. е. величина Sp (подразумевается, естественно, что рассматривается случай, когда составляющая Sp сумма является определенной, т. е. не расходящейся) не меняется при проведении циклических перестановок операторов, стоящих под его знаком, $\operatorname{Sp}\{ABC\} = \operatorname{Sp}\{CAB\} = \operatorname{Sp}\{BCA\}$. ▷

**Задача 34.** Для шпура от экспоненциального оператора $e^{A+\lambda B}$, где $A$ и $B$ — самосопряженные операторы, в общем случае не коммутирующие друг с другом, доказать свойство выпуклости

$$\frac{\partial^2}{\partial\lambda^2} \operatorname{Sp} e^{A+\lambda B} \geqslant 0.$$

*Решение.* В соответствии с правилом дифференцирования экспоненциального оператора (см. задачу 32) имеем

$$\frac{\partial}{\partial\lambda} \operatorname{Sp} e^{A+\lambda B} = \operatorname{Sp} \int_0^1 d\tau\, e^{(A+\lambda B)(1-\tau)} B e^{(A+\lambda B)\tau} = \operatorname{Sp}\{B e^{A+\lambda B}\}$$

(мы сделали циклическую перестановку операторов под знаком Sp и взяли интеграл по $\tau$),

$$\frac{\partial^2}{\partial\lambda^2} \operatorname{Sp} e^{A+\lambda B} = \operatorname{Sp}\left\{ B e^{A+\lambda B} \int_0^1 e^{-(A+\lambda B)\tau} B e^{(A+\lambda B)\tau} d\tau \right\}.$$

Пусть $|n\rangle$ — собственные функции оператора $A + \lambda B$ с собственными значениями $\varepsilon_n = \langle n|A + \lambda B|n\rangle$. Воспользовавшись этой системой функций для расчета шпура, получаем

$$\frac{\partial^2}{\partial\lambda^2} \operatorname{Sp} e^{A+\lambda B} = \sum_{nm} \langle n|B|m\rangle \int_0^1 e^{\varepsilon_m - \varepsilon_m\tau} \langle m|B|n\rangle\, e^{\varepsilon_n\tau} d\tau = \sum_{nm} \left|\langle n|B|m\rangle\right|^2 \frac{e^{\varepsilon_n} - e^{\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \geqslant 0,$$

что и требовалось доказать. Заметим, что мы воспользовались здесь свойством эрмитовости оператора $B$ и свойством выпуклости экспоненциальной функции $(e^x - e^y)/(x-y) \geqslant 0$.

Из полученного неравенства вытекает важное для нас следствие, так как $f(\lambda) - f(0) - \lambda f'(0) \geqslant 0$, если только $\partial^2 f(\lambda)/\partial\lambda^2 \geqslant 0$, то

$$\operatorname{Sp} e^{A+\lambda B} \geqslant \operatorname{Sp} e^A + \lambda \operatorname{Sp} B e^A = \operatorname{Sp}\{e^A(1+\lambda B)\}. \quad \triangleright$$

**Задача 35.** Доказать свойство выпуклости экспоненты

$$\langle e^F \rangle \geqslant e^{\langle F \rangle},$$

где $F$ — самосопряженный оператор, а угловыми скобками обозначено усреднение по некоторому распределению $W$:

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\operatorname{Sp}\{\Phi W\}}{\operatorname{Sp} W}.$$

*Решение.* Рассмотрим величину

$$f(\lambda) = \langle e^{\lambda F} \rangle e^{-\lambda \langle F \rangle} = \left\langle e^{\lambda(F - \langle F \rangle)} \right\rangle,$$

где параметр $\lambda$ определен в интервале $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$, и ее производную

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle (F - \langle F \rangle) e^{\lambda(F - \langle F \rangle)} \right\rangle.$$

В точке $\lambda = 0$ имеем $f(0) = 1$, $\partial f(\lambda)/\partial\lambda\big|_{\lambda=0} = 0$. Замечая, что вследствие свойства выпуклости экспоненциальной функции $x \exp\{\lambda x\} \geqslant x$ при $\lambda \geqslant 0$ и любых $x$, и обозначая $f_n$ собственные значения оператора $F - \langle F \rangle$, соответствующие собственным его функциям $|n\rangle$, будем иметь

$$\left\langle (F - \langle F \rangle) e^{\lambda(F - \langle F \rangle)} \right\rangle = \sum_n f_n e^{\lambda f_n} \langle n|W|n\rangle \Big/ \sum_n \langle n|W|n\rangle \geqslant$$

$$\geqslant \sum_n f_n \langle n|W|n\rangle \Big/ \sum_n \langle n|W|n\rangle = \left\langle (F - \langle F \rangle) \right\rangle = \langle F \rangle - \langle F \rangle = 0.$$

Таким образом, мы получили, что при $\lambda \geqslant 0$ величина $\partial f(\lambda)/\partial\lambda \geqslant 0$, т. е. $f(\lambda)$ является возрастающей функцией параметра $\lambda$. Полагая $\lambda = 1$, имеем $f(1) \geqslant f(0) = 1$, что и доказывает неравенство, выписанное в условии задачи.

В задачах статистической механики это неравенство было впервые использовано Фейнманом (R. P. Feinmann, 1955) для оценки статистических континуальных интегралов. $\triangleright$

**Задача 36.** Доказать, что для двух произвольных операторов $A$ и $B$

$$e^{A+B} = e^A \cdot \exp\left\{ \int_0^1 e^{-A\tau} B e^{A\tau}\, d\tau \right\}.$$

*Решение.* Используя прием, уже апробированный в задаче 32, введем оператор

$$U(t) = e^{(A+B)t} = e^{At} V(t),$$

где $t$ — численный параметр, и составим дифференциальное уравнение для его части $V(t)$. Имеем

$$\frac{dU}{dt} = (A+B)e^{(A+B)t} = Ae^{At}V(t) + e^{At}\frac{dV(t)}{dt},$$

или, производя несложные перестановки,

$$\begin{cases} \dfrac{dV(t)}{dt} = e^{-At} B e^{At} V(t), \\ V(0) = 1, \end{cases}$$

откуда сразу следует, что

$$V(t) = \exp\left\{\int_0^t e^{-A\tau} B e^{A\tau} d\tau\right\}.$$

Приведенная в условии задачи формула получится, если мы положим $t = 1$. Отметим сразу, что

$$e^{A+B} = e^A e^B$$

только в том случае, когда операторы $A$ и $B$ коммутируют друг с другом (или вообще операторами не являются).

В качестве дополнения к этой задаче заметим, что основная формула *термодинамической теории возмущений* непосредственно связана с использованной выше процедурой распутывания экспоненциальных операторов. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. Имея в виду канонический вариант гиббсовской теории, когда в экспоненте стоит оператор Гамильтона $H$, умноженный на $-1/\theta$, положим $A = -H_0/\theta$, $B = -H_1/\theta$ и обозначим $H_1(\tau) = e^{H_0\tau/\theta} H_1 e^{-H_0\tau/\theta}$. Нулевой гамильтониан $H_0$ — это, как правило, гамильтониан идеальной системы, для которой, как мы заранее полагаем, мы можем сосчитать любые интересующие нас величины. Если $H_0$ — гамильтониан идеальной системы, то оставшаяся часть общего гамильтониана $H_1 = H - H_0$ включает учет взаимодействия частиц статистической системы друг с другом. Считается, что она пропорциональна некоторому параметру $g$, который, к сожалению, для физически интересных случаев редко когда бывает малым, но по целым степеням которого мы хотим построить формальное разложение в ряд для термодинамического потенциала $\mathcal{F} = -\theta \ln Z$, а следовательно, и всех интересующих нас в рамках равновесной теории термодинамических величин.

Чтобы опустить оператор $B$ из показателя экспоненты на основную строку и именно на ней получить разложение по степеням $g$, решим полученное нами выше дифференциальное уравнение для оператора $V(t)$ не сразу, как это мы только что сделали, а будем строить это решение по теории возмущений в виде формального ряда по степеням $g$. Записывая этот оператор в виде ряда по степеням $g$

$$V(t) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(t), \quad V_0 = 1$$

(мы полагаем $H_1 \sim g$, $V_n \sim g^n$), сразу получаем дифференциальную, а из нее и интегральную связь последовательных приближений

$$\frac{\partial V_n(t)}{\partial t} = -\frac{H_1(t)}{\theta} V_{n-1}(t), \quad V_n(t) = -\frac{1}{\theta}\int_0^t H_1(\tau) V_{n-1}(\tau)\, d\tau,$$

откуда для всего оператора $V(t)$ (он нам нужен при значении $t = 1$) получаем

$$V(1) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{1}{\theta}\right)^n \int_0^1 d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \ldots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n\, H_1(\tau_1) H_1(\tau_2) \ldots H_1(\tau_n) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty}\left(-\frac{1}{\theta}\right)^n \frac{1}{n!} \int_0^1 d\tau_1 \int_0^1 d\tau_2 \ldots \int_0^t d\tau_n\, T\{H_1(\tau_1) H_1(\tau_2) \ldots H_1(\tau_n)\},$$

где символом $T$ обозначена операция упорядочения операторных сомножителей, стоящих под знаком интеграла, в порядке очередности следования их аргументов $\tau_1 > \tau_2 > \ldots > \tau_n$, а фактор $1/n!$ появился во втором вариаите формулы вследствие того, что в рассматриваемой области интегрирования $0 \leqslant \tau_i \leqslant 1$, где $i = 1, 2, \ldots, n$, каждая такая последовательность упорядоченных аргументов встречается не один раз, как это мы первоначально получили, а $n!$ раз.

С учетом того, что статистическая сумма может быть записана в виде

$$Z = \sum_n e^{-E_n/\theta} = \sum_n \langle n| e^{-H/\theta} |n\rangle = \mathrm{Sp}\, e^{-H/\theta}$$

и полученного выше разложения для оператора $V(1)$, получаем для свободной энергии

$$\mathscr{F} = -\theta \ln \mathrm{Sp}\, \exp\left\{-\frac{H_0+H_1}{\theta}\right\} = -\theta \ln \mathrm{Sp}\left\{e^{-H_0/\theta}V(1)\right\} =$$

$$= -\theta \ln \mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{\mathrm{Sp}\left\{e^{-H_0/\theta}\right\}} e^{-H_0/\theta}V(1)\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}\right\} = \mathscr{F}_0 - \theta \ln \langle V(1)\rangle_0,$$

где $\mathscr{F}_0 = -\theta \ln Z_0$, $Z_0 = \mathrm{Sp}\left\{e^{-H_0/\theta}\right\}$ — свободная энергия и статистическая сумма для идеальной системы, а символом $\langle\ldots\rangle_0$ обозначено усреднение с помощью канонического распределения, характеризующего также идеальную систему $H_0$. При использовании большого канонического распределения формально все будет иметь тот же вид, только вместо $H_0$ надо поставить $H_0 - \mu N$, а вместо $\mathscr{F}(\theta, V, N)$ — термодинамический потенциал $\Omega(\theta, V, \mu)$.

Мы не будем далее разворачивать полученное чисто символически разложение оператора $V(1)$ и свободной энергии $\mathscr{F}$ и исследовать его характерные особенности. Существенные результаты ожидаются, естественно, не от одного-двух членов разложения по степеням $g$, а от суммированных последовательностей членов этого ряда. Для этого надо разработать удобную технику расчета средних $\langle\ldots\rangle_0$, сформулировать принципы выделения главных членов в рассматриваемом приближении и т. д. Все это — большие и достаточно сложные специальные вопросы, которые обсуждаются уже в рамках квантовой статистики и в программу данного общего курса равновесной статистической механики не входят. ▷

**Задача 37.** Вывести основную формулу вариационного принципа Боголюбова (см. § 2, п. д)), исходя из полученного в задаче 35 неравенства Фейнмана $\langle e^F\rangle \geqslant e^{\langle F\rangle}$.

*Решение.* Положим, как и в предыдущей задаче, $A = -H_0/\theta$, $B = -H_1/\theta$, где $H = H_0 + H_1$ — полный гамильтониан системы. Желая усреднять по каноническому распределению, характеризующему систему с гамильтонианом $H_0$, положим $W = e^{-H_0/\theta}$ и выберем оператор $F$ в виде (см. задачу 36)

$$F = -\int_0^1 e^{H_0\tau/\theta}\frac{H_1}{\theta}e^{-H_0\tau/\theta}d\tau.$$

Тогда, произведя циклическую перестановку под знаком шпура, получим

$$\langle F\rangle = -\mathrm{Sp}\left\{\int_0^1 d\tau \exp\left\{-\frac{H_0}{\theta}(1-\tau)\right\}\frac{H_1}{\theta}e^{-H_0\tau/\theta}\right\}\Big/\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} = -\mathrm{Sp}\left\{\frac{H_1}{\theta}e^{-H_0/\theta}\right\}\Big/\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}.$$

В соответствии с результатом, полученным в задаче 36,

$$\langle e^F\rangle = \mathrm{Sp}\left\{e^{-H_0/\theta}\exp\left[-\int_0^1 d\tau\, e^{H_0\tau/\theta}\frac{H_1}{\theta}e^{-H_0\tau/\theta}\right]\right\}\Big/\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} =$$

$$= \mathrm{Sp}\, \exp\left\{-\frac{H_0+H_1}{\theta}\right\}\Big/\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} \geqslant e^{\langle F\rangle},$$

откуда следует, что

$$\mathrm{Sp}\, \exp\left\{-\frac{H_0+H_1}{\theta}\right\} \geqslant \mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}\cdot\exp\left\{-\mathrm{Sp}\frac{H_1}{\theta}e^{-H_0/\theta}\Big/\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}\right\},$$

или, переходя к термодинамическому потенциалу,

$$\mathscr{F} = -\theta \ln \mathrm{Sp}\, \exp\left\{-\frac{H_0+H_1}{\theta}\right\} \leqslant -\theta \ln \mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta} + \mathrm{Sp}H_1\, e^{-H_0/\theta}\Big/\mathrm{Sp}\, e^{-H_0/\theta}.$$

Правая часть этого неравенства представляет искомую оценку верхней границы термодинамического потенциала $\mathscr{F} = -\theta \ln Z$, которую можно рассчитать на основе взятия сумм для точно решаемой системы, характеризуемой гамильтонианом $H_0$. ▷

## § 9. Примеры использования вариационного принципа

**Задача 38.** Показать, что, используя для оценки свободной энергии гейзенберговской ферромагнитной системы

$$H = -\sum_i \mathbf{h}\boldsymbol{\sigma}_i - \frac{1}{2}\sum_{ij} I(i,j)(\boldsymbol{\sigma}_i\boldsymbol{\sigma}_j),$$

где $\mathbf{h} = (0, 0, h)$ и $\boldsymbol{\sigma}_i = \left(\sigma_i^x, \sigma_i^y, \sigma_i^z\right)$, нулевой гамильтониан

$$H_0 = -\tilde{h}\sum_i \sigma_i^z$$

(приближение эффективного поля), мы получим те же результаты, что и для изинговской системы (см. § 2, п. д)), эквивалентные приближению Брегга—Вильямса.

*Решение.* Утверждение очевидно, так как при сделанном выборе $H_0$ мы имеем $\overline{\sigma_i^x} = \overline{\sigma_i^y} = 0$, $\overline{\sigma_i^z} = \sigma$, вследствие чего $\overline{\sigma_i\sigma_j} = \overline{\sigma_i}\,\overline{\sigma_j} = \overline{\sigma_i^z}\,\overline{\sigma_j^z} = \sigma^2$ и средняя величина $\overline{H_1} = H - H_0$ для гейзенберговской системы в точности совпадет со средним от $H_1$ для изинговской. Заметим, что представление о структуре низколежащих возбужденных состояний системы как об отдельных независимых переворотах спинов в узлах упорядоченной в целом решетки, заложенное в структуре $H_0$, для гейзенберговской системы, как показали ее исследования при низких температурах $\theta \ll \theta_0$ в отличие от изинговской системы, не имеет места: эти нарушения упорядоченного состояния начинают распространяться по кристаллу, приобретая характер коллективных возбуждений бозевского типа (с подобной же ситуацией мы уже встречались в гл. 2, § 4, п. б)) при обсуждении характера теплового движения в твердых телах; в данном случае эти возбуждения называются спиновыми волнами). Это приводит к существенному изменению в ходе теплоемкости: экспоненциальный характер ее стремления к нулю при $\theta \to 0$ меняется на степенной. ▷

**Задача 39.** Рассмотреть антиферромагнитную изинговскую систему (см. § 2, п. а)–2)) с взаимодействием ближайших соседей:

$$H = -h\sum_i \sigma_i + \frac{1}{2}\sum_{\langle ij\rangle} I\sigma_i\sigma_j, \quad I > 0,$$

вводя эффективные поля в каждой из ее подрешеток (см. рис. 139), и определить уравнения для них, используя вариационный принцип Боголюбова.

*Решение.* Полагая в соответствии с условием

$$\frac{1}{\theta}H_0 = -\beta_A\sum_i \sigma_i - \beta_B\sum_j \sigma_j,$$

где индекс $i$ пробегает подрешетку $A$, индекс $j$ — подрешетку $B$, получаем для верхней границы свободной энергии, обозначив $cI = \theta_0$,

$$\frac{1}{N\theta}\Psi = -\ln 2 - \frac{1}{2}\ln(\operatorname{ch}\beta_A \operatorname{ch}\beta_B) - \frac{1}{2}\left(\frac{h}{\theta} - \beta_A\right)\operatorname{th}\beta_A - \frac{1}{2}\left(\frac{h}{\theta} - \beta_B\right)\operatorname{th}\beta_B + \frac{\theta_0}{2\theta}\operatorname{th}\beta_A \operatorname{th}\beta_B.$$

Минимизация величины $\Psi$ дает систему симметричных уравнений для $\beta_A$ и $\beta_B$:

$$\frac{h}{\theta} - \beta_A = \frac{\theta_0}{\theta}\operatorname{th}\beta_B, \quad \frac{h}{\theta} - \beta_B = \frac{\theta_0}{\theta}\operatorname{th}\beta_A,$$

которую, обозначив $\operatorname{th}\beta_A = \sigma_A$, $\operatorname{th}\beta_B = \sigma_B$, можно записать в виде

$$\sigma_A = \operatorname{th}\frac{h - \theta_0\sigma_B}{\theta}, \quad \sigma_B = \operatorname{th}\frac{h - \theta_0\sigma_A}{\theta},$$

сходном с уравнением молекулярного поля в ферромагнитном случае. В случае $h = 0$ имеем $\sigma_A = -\sigma_B = \sigma$, и мы получаем одно уравнение для величины $\sigma$, имеющей смысл параметра дальнего порядка, и формулу для удельной внутренней энергии $\varepsilon$

$$\sigma = \operatorname{th} \frac{\theta_0}{\theta}\sigma, \quad \varepsilon = -\frac{\theta_0}{2}\sigma^2,$$

т. е. точно те самые соотношения, которые мы исследовали в томе 1, задаче 63 и которые соответствовали фазовому переходу второго рода в точке $\theta = \theta_0$.

В парамагнитной области $\theta > \theta_0$ в случае слабых полей $h$ имеем

$$\sigma_A \cong \frac{h}{\theta} - \frac{\theta_0}{\theta}\sigma_B, \quad \sigma_B \cong \frac{h}{\theta} - \frac{\theta_0}{\theta}\sigma_A,$$

откуда для намагничения на узел решетки $m = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ получаем характерную температурную зависимость (закон Нееля)

$$m = \frac{h}{\theta + \theta_0}.$$

Мы рассмотрели здесь случай так называемого скомпенсированного антиферромагнетика, когда, при $\theta = 0$, $\sigma_A = -\sigma_B$, $m = 0$. Существуют системы, в которых такой компенсации не происходит (или подрешетки $A$ и $B$ не эквивалентны, или в узлах каждой из них находятся разные по величине магнитные моменты). Рассмотрение этих случаев аналогично проведенному выше. ▷

**Задача 40.** Использовать полученную в задаче 39 оценку статистической суммы антиферромагнетика Изинга для рассмотрения термодинамики бинарного сплава типа замещения (см. § 2, п. а)–3)).

*Решение.* В соответствии с § 2, п. а) к рассмотренному в задаче 39 антиферромагнитному гамильтониану $H_{аф}$ следует добавить постоянный член

$$H = -N\frac{\mu_A + \mu_B}{2} + NE_0 + H_{аф}.$$

Это сдвигает величину $\Psi$, но совершенно не отражается на уравнениях минимизации для $\sigma_A$ и $\sigma_B$:

$$\sigma_A = \operatorname{th} \frac{h - \theta_0\sigma_B}{\theta}, \quad \sigma_B = \operatorname{th} \frac{h - \theta_0\sigma_A}{\theta},$$

которые необходимо дополнить уравнением для величины $h$, формально выполняющей роль внешнего магнитного поля, выражающим заданный состав сплава:

$$N_A = \frac{N}{2}(1 + m), \quad N_B = \frac{N}{2}(1 - m) = N - N_A$$

(например, для 50 % сплава типа CuAu $m = 0$, для 75 % $Cu_3Au$ $m = 1/2$ и т. д.), где $m = (\sigma_A + \sigma_B)/2$. Исключая из этих трех уравнений сначала $h$, а затем $\sigma_B = \operatorname{th} \beta_B = 2m - \sigma_A$, получим, обозначив $\xi = \sigma_A - m = m - \sigma_B$, трансцендентное уравнение

$$\frac{\theta_0}{\theta}\xi = \frac{1}{2}\left(\operatorname{arc\,th}(\xi + m) + \operatorname{arc\,th}(\xi - m)\right).$$

Для случая сплава типа CuAu параметр $m = 0$, $\xi = \sigma_A = -\sigma_B = \sigma$, и мы получаем известные соотношения теории Брегга—Вильямса, описывающие систему с фазовым переходом 2-го рода при температуре $\theta = \theta_0$:

$$\sigma = \operatorname{th} \frac{\theta_0}{\theta}\sigma; \quad \varepsilon = -\frac{1}{2}\theta_0\sigma^2,$$

которые мы подробно исследовали в томе 1, задаче 63. Исследование случая $m \neq 0$ эквивалентно рассмотрению задачи о нескомпенсированном антиферромагнетике. ▷

**Задача 41.** Используя связь большой статистической суммы $\zeta$ для решетчатого газа (см. § 2, п. а)–4)) со статистической суммой $Z$ для изинговской системы ферромагнитного типа и простейшую однопараметрическую вариационную для нее оценку (см. § 2, п. д)), получить уравнение состояния этого газа.

*Решение.* Обозначая

$$\xi = \frac{1}{\theta}\mu + \ln w \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \sum_j I(j_0, j) = cI = \theta_0, \quad w = \frac{V}{W},$$

где $W$ — число ячеек, $V$ — объем системы, будем иметь для гамильтониана эквивалентной изинговской системы

$$-\frac{1}{\theta}H = \frac{1}{2}W\left(\xi + \frac{\theta_0}{\theta}\right) + \left(\frac{1}{2}\xi + \frac{\theta_0}{\theta}\right)\sum_{i=1}^{W}\sigma_i + \frac{1}{2}\frac{\theta_0}{c\theta}\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j.$$

Выбирая нулевой гамильтониан в виде

$$-\frac{1}{\theta}H_0 = \beta\sum_{i=1}^{W}\sigma_i,$$

получаем вариационную оценку потенциала $\Omega = -\theta \ln \zeta$

$$\frac{1}{W}\ln\zeta \geqslant \frac{1}{2}\left(\xi + \frac{\theta_0}{\theta}\right) + \ln 2\operatorname{ch}\beta + \left(\frac{\xi}{2} + \frac{\theta_0}{\theta} - \beta\right)\operatorname{th}\beta + \frac{\theta_0}{2\theta}\operatorname{th}^2\beta.$$

Уравнение минимизации по параметру $\beta$ дает

$$\beta - \frac{\theta_0}{\theta} - \frac{\xi}{2} = \frac{\theta_0}{\theta}\operatorname{th}\beta.$$

Так как число частиц газа $N$ считается заданным, то

$$N = \sum_{i=1}^{W}\frac{1}{2}(1 + \overline{\sigma_i}) = W\cdot\frac{1}{2}(1 + \operatorname{th}\beta),$$

откуда сразу имеем, обозначая $v = V/N$,

$$\operatorname{th}\beta = 2\frac{w}{v} - 1, \quad \beta = -\frac{1}{2}\ln\frac{1 - w/v}{w/v}, \quad \ln 2\operatorname{ch}\beta = -\frac{1}{2}\ln\frac{w}{v}\left(1 - \frac{w}{v}\right).$$

Уравнение минимизации определяет теперь величину $\xi$ (или химический потенциал $\mu$)

$$\frac{1}{2}\xi = \beta - \frac{\theta_0}{\theta} - \frac{\theta_0}{\theta}\operatorname{th}\beta = -\frac{1}{2}\ln\frac{1 - w/v}{w/v} - 2\frac{\theta_0}{\theta}\frac{w}{v}.$$

Учитывая, что $\theta \ln\zeta/(\theta W) = pV/W = pw$, получаем уравнение состояния

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{\theta}{b}\ln\frac{v}{v - b}.$$

Это уравнение состояния Планка, где $b = w$, $a = 2\theta_0 w$, было обсуждено нами в задаче 31. ▷

Аллен Дж. 171
Альфен П. ван 234

Бернулли Д. 19, 72
Бете Х. А. 346, 348, 355
Блох Ф. 159, 261, 278
Боголюбов Н. Н. 165, 172, 256, 257, 297, 306, 325, 350, 388
Бозе Ш. 144
Больцман Л. 72, 103
Бор Н. 195, 270, 279
Борн М. 206, 388
Брегг В. 341, 343
Бриллюен Л. 160
Бройль Л. де 66

Ван дер Ваальс И. 309
Вейсс П. 341
Видом Б. 362
Вильсон К. Г. 365–367
Вильямс Б. 341, 343
Вин В. 281
Вотерстон Дж. 72

Гааз В. де 234
Гамильтон В. Р. 24
Гамов Г. А. 161
Гейзенберг В. 29, 334
Герапат Дж. 72
Гиббс Дж. В. 11, 12, 31, 52, 65, 92, 195
Грин Х. 388

Дарвин Ч. 92
Дебай П. 80, 175, 198, 273, 316
Джинс Дж. 281
Джозефсон Б. Д. 359, 364
Дирак П. 145, 153, 333
Дюлонг Р. 131, 200
Дюпре А. 406

Изинг Е. 334, 342, 412

Йевик Г. 379, 389

Каданов П. П. 360, 361
Капица П. Л. 171, 175
Карман Т. 206
Кац М. 406, 408
Кирквуд И. 303, 371, 386–388
Клаузиус Р. Ю. 72, 120, 129
Кренига А. 72
Кюри П. 225, 273

Лагранж Ж. 85
Ландау Л. Д. 171, 230, 234, 257, 272
Ланжевен П. 273
Лаплас П. 73, 80, 84
Левен Дж. ван 270
Ленард-Джонс Дж. 16, 135
Линдеман Ф. 204
Лиувилль Ж. 26
Лондон Ф. и Лондон Х. 170
Лоренц Х. А. 270
Льюис Дж. 392

Майер Дж. 296, 390, 396
Маклорен К. 86
Максвелл Дж. К. 25, 71, 72, 120
Меллин Г. 85

Нёйманн Дж. фон 25

Онсагер Л. 342, 411
Орнштейн Л. С. 356, 378

Пайерлс Д. 235
Парселл Э. 278
Паули В. 42, 144, 224, 303
Перкус Дж. 379, 389
Планк М. 10, 22, 36, 39, 52, 139, 193, 195, 208, 278, 279, 417
Померанчук И. Я. 180
Пти А. 131, 200
Пуанкаре А. 38, 195

Ричардсон О. 118, 216
Рэлей (лорд) — Дж. В. Стретт 72, 281

Сакур О. 74
Стирлинг Дж. 83

Тетроде Х. 74
Тисса Л. 171, 257
Томас Л. 318

**У**ленбек Дж. 406, 408

**Ф**аулер Р. 92
Фейнман Р. 420
Ферми Э. 145, 241, 318
Фишер М. Е. 358, 360

**Ц**ернике Ф. 356, 378

**Ч**андрасекар С. 249

**Ш**оттки В. 191
Шредингер Э. 23

**Э**йлер Л. 86
Эйнштейн А. 170, 195, 197, 208, 279

# Предметный указатель


Активность 392
Ангармонизм колебаний, учет поправок 267, 269
Ансамбли статистические 92

Барометрическое распределение 127, 208, 220, 254, 255
Бинарного сплава модель 336, 424
Ближний порядок 341
Боголюбова—Борна—Грина уравнение 388
Бозе-конденсация 168, 249, 380
Бозе-системы 144
Больцмана принцип 195, 279
Бора—ван Левен теорема 270

Вариационный принцип в статистической механике 350, 423
Вариация свободной энергии и корреляционной функции 382, 383
Вина закон смещения 194
Вириал, теорема о 129, 131, 133, 304
Вириальное разложение 134, 306, 309, 390, 394
Вириальные коэффициенты 394, 397
Внутренняя энергия $\mathscr{E}$ 302
Второе начало термодинамики 10
Вырождения статистического температура 67, 171, 183, 250
— температура для вращательного движения 187
— — — колебаний 189

Гамильтониан статистической системы 38, 68, 137, 143
Гейзенберговская модель ферромагнетика 334
Гелий-3 и гелий-4, растворы квантовых жидкостей 173
Гиббса канонические распределения 31, 44, 47, 57, 70, 94, 96, 102, 297
Гиперцепного приближения уравнение 390
Граничный импульс и граничная энергия Ферми 152

Дальний порядок 341
Дарвина—Фаулера метод вывода канонических распределений 94
Двумерные идеальные квантовые газы 235, 250
де Гааза — ван Альфена эффект 234
Дебаевская экранировка 313
Дебая модель твердого тела 199
— температура 201
Диамагнетизм свободных электронов 230, 234
Допплеровское уширение линии 116

Идеальности критерий электронного газа в металлах 164
Идеальный газ 29, 39, 73, 137, 139
Изинга модель дискретных систем 334, 410
— система с бесконечным радиусом взаимодействия узлов 414
Интеграл ошибок 79
— Пуассона 71, 79, 214

Каца—Уленбека одномерная модель 406
Квазисреднее, понятие о 324, 325, 335
Кварк-антикварк, глюонная плазма 242, 244
Кирквуда уравнение 386–388
Конденсация идеальной бозе-системы 168, 249
Конфигурационный интеграл 75, 296
Корреляционная функция двухчастичная $F_2(R)$ 298, 363, 369
— — полная $h(R)$ 356, 379, 383
— — прямая $c(R)$ 357, 379
Критические показатели 358, 359
Кюри закон 225, 273

Ланжевена функция 273
Лапласа—Меллина преобразование 85
Лиувилля уравнение 26

Майера групповые интегралы 391
— неприводимые групповые интегралы 311, 385, 394, 395
— функция $f(R)$ 134, 308, 310, 385, 390
Максвелла распределение 66, 71, 72, 114
Максимальное слагаемое статистической суммы 107
Масштабных преобразований идея 360
Молекулярного поля приближение 417

Невырожденности статистической условие 66, 68, 146
Неопределенных множителей Лагранжа метод 85

**О**бращения статистической суммы теорема 50
Орнштейна—Цернике соотношение 378
Ослабление корреляций условие 298, 300
Отрицательные температуры, условия существования 278

**П**ара- и орто- модификации водорода и дейтерия, теплоемкость 264
Парамагнетизм спиновый электронного газа 224, 234, 272
Паули принцип запрета 144
Первое начало термодинамики 10, 35
Перевала метод 49, 80, 94
Перкуса—Йевика уравнение 389
Планка формула 193, 208, 278, 280
Подобия гипотеза Видома 362
Потенциал Гиббса $G$ 12, 92
Потенциал термодинамический $\Omega$ 12, 57, 210, 224

**Р**авнораспределения средней энергии по степеням свободы теорема 129, 130
Радиус экранирования 316, 319
Распределение Бозе—Эйнштейна 145
— Ферми—Дирака 146
Рассеяние частиц на статистической системе 374
— электромагнитного излучения на статистической системе 380
Ренормализационная группа, метод в теории критических явлений 365
Решетчатого газа модель 338
Римана дзета-функция 167

**С**амосогласованного поля приближение 312, 327
Свободная энергия $\mathscr{F}$ 11, 47, 302
Свободного пробега среднее время и средняя длина 77, 120
Слабые растворы 398
Соответственных состояний закон 134, 186, 189
Состояние микроскопическое смешанное 25
— — чистое 22
Статистическая предельная процедура 9
— сумма каноническая $Z$ 46
— — — большая $\zeta$ 57
Статистический вес $\Gamma$ 32
Стефана—Больцмана закон 194
Стирлинга формула 74, 83, 84
Структурный фактор $S_q$ 377
Суперпозиционное приближение 308, 387

**Т**ермодинамическая система, понятие о 7
— теория возмущений 351, 421
Термостат, понятие о 45, 63, 88
Тождественности частиц принцип 68
Томас-фермиевская экранировка 318
Третье начало термодинамики 10, 35

**У**равнение состояния Ван дер Ваальса 309
— — Планка 417, 425

**Ф**азовое пространство 24
Ферми-системы 144
Фермиевских интегралов низкотемпературное разложение 157
Фугативность 392

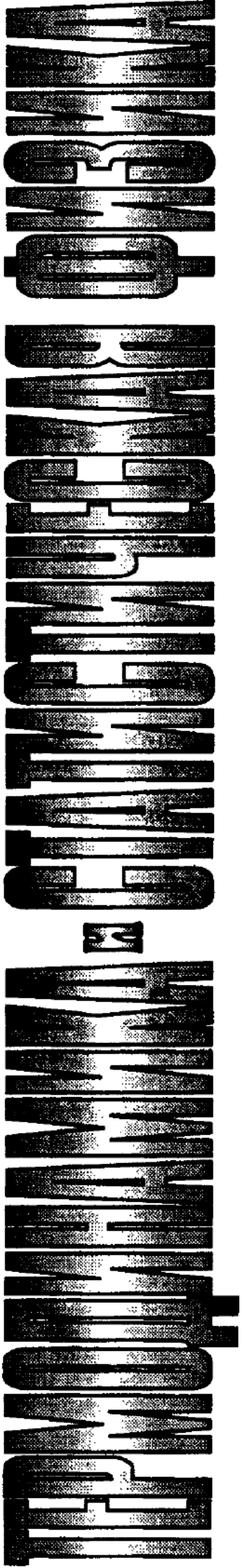
**Х**имические потенциалы компонент слабого раствора 402
Химический потенциал $\mu$ 12, 35, 213, 253, 304, 372
Химический потенциал кварковой плазмы 246

**Ц**епочка уравнений для функций распределения 306, 383

**Ч**исла заполнения 140, 144
— заполнения — средние величины 142, 145, 147

**Э**йлера—Маклорена формула 56, 86, 149, 186, 262
Эйнштейна коэффициенты 279
Электронное твердое тело 290
Электрон-позитронная плазма 240
Энергетический слой 32, 47
Энтропия **S** 7, 10, 35
Эффективная масса свободных электронов в металлах 159, 164

**Я**чеечная модель неидеального газа 339, 409, 410



# Теория неравновесных систем

## 3

**И.А.КВАСНИКОВ**

**Издание второе,**
**существенно переработанное и дополненное**

***Рекомендовано УМС по физике УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 510400 — Физика и по специальности 010400 — Физика.***

***Книга удостоена Ломоносовской премии, присужденной Ученым советом МГУ им. М.В.Ломоносова «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике».***

**Москва • 2003**

**УРСС**

ББК 22.317

*Рецензенты:*

акад. Н. Н. Боголюбов, акад. Л. В. Келдыш,
кафедра физики МПГУ им. В. И. Ленина

**Квасников Иридий Александрович**

**Термодинамика и статистическая физика.** Т.3: **Теория неравновесных систем:** Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 448 с. В 3-х т.

ISBN 5–354–00079–3

Книга представляет собой учебное пособие по второй части курса «Термодинамика и статистическая физика», читаемого автором с 1963 года на физическом факультете МГУ для студентов 4-го курса дневного отделения. Пособие включает материал, соответствующий 2-й части действующей программы по этому курсу. Этот материал включает в себя теорию флуктуаций, броуновское движение и вопросы теории случайных процессов, термодинамическую теорию необратимых процессов, кинетические уравнения в статистической механике. Второе издание отличается от первого включением ряда дополнительного материала (подробный анализ явления «спиновое эхо», термодинамическое рассмотрение эффекта температурного разделения газа в вихревой трубке и др.).

Материал пособия разделен на две части: основную, отражающую главным образом материал, включаемый в лекционный курс, и дополнительную — задачи и оформленные в виде задач дополнительные вопросы (не выходящие за рамки тематики, установленной программой), которая позволяет изучить некоторые вопросы статистической механики более детально.

Пособие рассчитано на студентов физических специальностей и аспирантов, а также специалистов, интересующихся проблемами неравновесной статистической механики.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА МГУ

Издательство «Едиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 9.
Лицензия ИД № 05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 09.01.2003 г.
Формат 70×100/16. Тираж 3000 экз. Печ. л. 28. Зак. № 94

Отпечатано в типографии ИПО «Профиздат». 109044, г. Москва, Крутицкий вал, 18.




**ISBN 5–354–00076–9** (Полное произведение)
**ISBN 5–354–00079–3** (Том 3)

© Едиториал УРСС, 2003

Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, если на то нет письменного разрешения Издательства.

# Оглавление


**Предисловие ко второму изданию** . . . . . 7

**Предисловие к первому изданию** . . . . . 9

**Введение** . . . . . 13

**Глава 1. Теория флуктуаций** . . . . . 20

§ 1. Общие замечания . . . . . 20

§ 2. Использование канонических распределений. Корреляционные функции и флуктуации плотности . . . . . 22

§ 3. Квазитермодинамическая теория флуктуаций . . . . . 27

а) Второе начало термодинамики для неквазистатических процессов 27

б) Общая формула для вероятности флуктуационного отклонения от равновесного состояния . . . . . 30

в) Зависимость $w_\Delta$ от интенсивности малых флуктуаций . . . . . 33

г) Общая формула для малых термодинамических флуктуаций в неизолированной системе . . . . . 34

д) Обсуждение . . . . . 40

**Задачи и дополнительные вопросы** . . . . . 43

§ 1. Биномиальное распределение, или распределение Бернулли, в теории флуктуаций . . . . . 43

§ 2. Канонические распределения в теории флуктуаций . . . . . 48

§ 3. Флуктуации равновесного излучения . . . . . 55

§ 4. Флуктуации в классических системах . . . . . 61

§ 5. Формула Найквиста. Тепловой шум системы гармонических осцилляторов . . . . . 67

§ 6. Квазитермодинамическая теория флуктуаций . . . . . 69

§ 7. Рассеяние света на флуктуациях плотности . . . . . 78

§ 8. Учет градиентных (потоковых) членов . . . . . 79

**Глава 2. Броуновское движение** . . . . . 81

§ 1. Характер движения броуновской частицы . . . . . 83

§ 2. Уравнение Смолуховского . . . . . 91

§ 3. Уравнение Фоккера—Планка . . . . . 95

§ 4. Обсуждение . . . . . 98

**Задачи и дополнительные вопросы** . . . . . 100

§ 1. Оценки характерных величин . . . . . 100

§ 2. Некоторые свойства свободного движения броуновской частицы . . . 101

§ 3. Уравнение Смолуховского, уравнение кинетического баланса и уравнение Фоккера—Планка . . . . . 106

§ 4. Уравнение Фоккера—Планка. Точные решения. Некоторые частные вопросы . . . . . 107

§ 5. Учет нестабильности броуновских частиц . . . . . 118
§ 6. Вращательное броуновское движение . . . . . 120
§ 7. Стохастическое уравнение движения, корреляционные свойства отклонений, связь с функциями распределения . . . . . 124
§ 8. Броуновское движение частицы в среде с учетом ее последействия . . 131

**Глава 3. Некоторые вопросы теории случайных процессов . . . . . 138**

§ 1. Вероятности $w$ и $P$ . . . . . 138
§ 2. Эргодичность случайного процесса . . . . . 140
§ 3. Стационарный марковский случайный процесс . . . . . 144
§ 4. Гауссовский случайный стационарный марковский процесс . . . . . 145
а) Распределение вероятностей значений суммы независимых случайных величин . . . . . 145
б) Центральная предельная теорема (частный случай) . . . . . 146
в) Одно свойство гауссова распределения . . . . . 148
г) Зависимость от времени корреляционной функции случайного гауссова стационарного марковского процесса . . . . . 149
§ 5. Спектральные представления для случайной переменной и корреляционной функции . . . . . 151
§ 6. Смещение во времени случайной величины и формула Эйнштейна . . 153
§ 7. Применение к броуновскому трансляционному движению . . . . . 155
§ 8. Формула Найквиста . . . . . 157
§ 9. Обсуждение . . . . . 159

**Задачи и дополнительные вопросы . . . . . 162**

§ 1. Сумма независимых воздействий как случайный процесс и его корреляционные свойства . . . . . 162
§ 2. Некоторые общие свойства спектральной плотности . . . . . 166
§ 3. Временные корреляции в равновесном излучении . . . . . 173
§ 4. Метод спектральных разложений (метод Райса) в задачах о трансляционном броуновском движении . . . . . 175
§ 5. Тепловой шум в электрической цепи. Формула Найквиста . . . . . 180
§ 6. Двумерное гауссово распределение и проявление корреляционных свойств случайного процесса . . . . . 185

**Глава 4. Термодинамическая теория необратимых процессов . . . . . 198**

§ 1. Общий формализм . . . . . 198
§ 2. Диффузия, теплопроводность, вязкость, термоэлектричество . . . . . 211
а) Диффузия, термодиффузия, теплопроводность . . . . . 212
б) Термомеханические явления . . . . . 215
в) Термоэлектричество . . . . . 220
§ 3. Обобщенная восприимчивость и спектральные разложения . . . . . 223
§ 4. Обсуждение . . . . . 234

**Задачи и дополнительные вопросы . . . . . 237**

§ 1. Стационарные явления переноса и релаксационные процессы в квазистатическом приближении . . . . . 237
§ 2. Общие требования к структуре обобщенной восприимчивости и модельные примеры систем с памятью . . . . . 258

§ 3. Частотные характеристики и временное поведение системы с одной резонансной частотой . . . 270
а) Стационарные колебания системы под действием внешней силы . 270
б) Релаксационный процесс в системе с одной резонансной частотой . . . 278
в) Некоторые итоги рассмотрения системы типа гармонического осциллятора с затуханием (задачи 31–40) . . . 282

**Глава 5. Кинетические уравнения в статистической механике . . . 283**

§ 1. Микроскопическое состояние системы и его эволюция . . . 284
а) Общий случай . . . 284
б) Классическая система $N$ тел . . . 288
§ 2. Общая структура кинетического уравнения для одночастичной функции распределения . . . 293
§ 3. Кинетическое уравнение с релаксационным членом вместо интеграла столкновений . . . 295
§ 4. Цепочка уравнений Боголюбова для кинетических функций распределения . . . 298
§ 5. Кинетическое уравнение Власова . . . 300
а) Приближение самосогласованного поля . . . 300
б) Линеаризованное уравнение Власова и проблема собственных колебаний системы . . . 303
в) Статическое решение линеаризованного уравнения для системы в поле точечного заряда . . . 310
§ 6. Кинетическое уравнение Больцмана . . . 311
а) Основные соображения, приводящие к уравнению Больцмана . . . 311
б) Вывод уравнения из цепочки Боголюбова . . . 317
в) Лемма Больцмана и некоторые общие ее следствия . . . 320
г) Линеаризованное уравнение Больцмана . . . 325
д) Гидродинамический этап эволюции системы . . . 328
е) Обсуждение . . . 330
§ 7. Лоренцева форма интеграла столкновений . . . 334
а) Кинетическое уравнение для легкой компоненты . . . 334
б) Явления переноса для легкой компоненты . . . 335
в) Явления переноса в электронном газе . . . 338
§ 8. Кинетическое уравнение Паули . . . 349
§ 9. Обсуждение . . . 358

**Задачи и дополнительные вопросы . . . 360**

§ 1. Общие вопросы описания движения системы в фазовом пространстве . . . 360
§ 2. Элементарные кинетические представления и оценки характерных величин . . . 368
§ 3. Стационарное кинетическое уравнение с релаксационным членом и коэффициенты переноса . . . 378
§ 4. Релаксационный член в уравнении Блоха. Эволюция двухуровневой системы . . . 386
§ 5. Система уравнений для неравновесных функций распределения . . . 399
§ 6. Линеаризованное кинетическое уравнение в приближении самосогласованного поля . . . 405

§ 7. Приближение двухчастичных взаимодействий . . . . . 415
§ 8. Гидродинамическое приближение . . . . . 428
§ 9. Легкая компонента и электронный газ . . . . . 432
§ 10. Уравнение кинетического баланса и принцип детального равновесия 436

**Именной указатель** . . . . . **444**

**Предметный указатель** . . . . . **446**

Для ориентировки в общем плане всего учебного пособия и понимания встречающихся ссылок на материал предыдущих томов, приводим общую схему этих томов (только названия глав, без конкретизации параграфов).

## Том 1. Термодинамика и статистическая физика. Термодинамика

**Глава 1. Аксиоматика макроскопической термодинамики и некоторые общие вопросы теории**

## Том 2. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. Статистическая физика

**Глава 1. Основные положения статистической механики равновесных систем. Распределения Гиббса**

**Глава 2. Идеальные системы в статистической механике**

**Глава 3. Статистическая механика неидеальных равновесных систем (некоторые вопросы теории)**

(Все главы включают разделы задач и дополнительных вопросов.)

# Предисловие ко второму изданию

Предлагаемое вниманию читателей новое трехтомное издание курса по термодинамике и статистической физике представляет собой переработанный материал двух книг, вышедших в издательстве МГУ в 1987 и 1991 гг.: *И. А. Квасников.* «Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем» (М.: Изд-во МГУ, 1987, 560 с.) и *И. А. Квасников.* «Термодиниамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем» (М.: Изд-во МГУ, 1991, 800 с.).

Со дня выхода первого издания части курса, посвященной неравновесной теории статистических систем, прошло больше 15 лет. За это время выросло новое поколение (если не с новыми и оригинальными мыслями, то уж определенно более свободное, более требовательное к жизни, откровенно надеющееся найти свое признание в виртуальном мире «паутины»), и в нашей жизни многое деформировалось и даже очень существенно. Это время взяло свое и у автора книги, естественным образом перешедшего в разряд «стариков». Но... (сделаем паузу): ни распределение Бернулли, которому 250 лет, ни распределение Гаусса никаким изменениям не подверглись, а канонические распределения Гиббса, которым недавно исполнилось 100 лет (и этот вековой юбилей физическая общественность забыла отметить соответствующим их значению престижным конгрессом с сопровождающим его обильным банкетом), за все прошедшее время никто не сумел ни модернизировать, ни опровергнуть. Естественно поэтому, что общее построение всего пособия (включая предшествующие данному термодинамическую и равновесную его части, при ссылках на содержащийся в них материал обозначаемых как т. 1 и т. 2) осталось прежним, хотя, как говорится в подобных случаях, дополненным и значительно переработанным.

При подготовке второго издания были не только исправлены все замеченные опечатки и неточности в тексте и рисунках, но и по возможности улучшены некоторые формулировки, показавшиеся самому автору несколько скуповатыми. Кроме того, как это всегда бывает при переизданиях, в книгу был внесен ряд новых дополнительных вопросов, тематика которых не требовала расширения теоретической базы пособия.

После выхода первого издания кинетической части пособия автор получил только два замечания по поводу его структуры. Первое, исходившее от приверженца аналитического мышления, касалось претензии к большому количеству в пособии рисунков и графиков, представляющих «изобразительный материал», лишь качественно передающий особенности получаемых результатов. Конечно, на свете существуют учебные пособия по рассматриваемой нами дисциплине совсем или почти совсем без рисунков. Положим, что это является следствием глубокой убежденности их авторов и соответствующего состояния души, а не желания избавить себя от хлопот по преодолению технических трудностей. Однако зачем, удовлетворяясь лишь записанными в виде формальных соотношений результатами, хромать на одно левое, «аналитическое» полушарие и пренебрегать дополнительным «эмоциональным» их восприятием в виде графиков и рисунков? Это все равно, что, погасив TV-экран, слушать только голос диктора: поступающая информация одна и та же, но качество ее усвоения, согласитесь, совсем иное (впрочем, кто по какой-либо причине не любит «картинки», может их просто игнорировать). Естественно, «эмоции»,

реализующиеся у нас в виде рисунков и схем, не бывают аналитически точными, необходимо соблюдать, по возможности, их баланс с «разумом» и, не решая вечного спора алгебры с геометрией, вспомнить слова Нильса Бора: «противоположности не исключают, а лишь дополняют друг друга».

Второй упрек — единственное замечание (помимо справедливого указания на отсутствие предметного указателя) по поводу вышедшей книги, сделанное в рецензии, опубликованной в реферативном журнале Mathematics Review (Nov. 1988), — что в ней не изложен метод интегрирования по путям в разделе о брауновском движении. Это было сделано автором намеренно (а не по забывчивости). Автор помнит то время, когда идеи этого метода стали приобретать популярность в обсуждениях на научных семинарах, и некоторые из специалистов в области статистической физики стали даже высказываться, что как аналитическая наука она умерла, в ней уже ничего не надо придумывать и изобретать, так как «интегралы по путям» автоматически раскроют все оставшиеся нерешенные проблемы, над которыми физики годами ломали головы. И... ничего не произошло, переворот не состоялся.

Автор не отвергает сам метод, в его идее много ценного и откровенно наглядного, и он интуитивно поддерживается детерминистическими представлениями о случайных блужданиях и процессах в «шумящих» системах. Следует отметить только, что выигрывая в первоначальной наглядности, метод, выражаясь шахматным языком, теряет качество: исходя с самого начала из марковского приближения для любых, включая бесконечно малые, интервалов времени и ограничивая класс допустимых для описания брауновского движения функций распределения, он неизбежно сводится к приближению, описываемому в этой грубой шкале времени дифференциальными уравнениями фоккер-планковского типа со всеми привычными для уравнений параболического типа сопутствующими атрибутами, обеспечивающими единственность решения рассматриваемой конкретной физической задачи.

Эффективное использование гауссовских конструкций в процедуре континуального интегрирования смазывает динамический подход к проблеме случайных процессов, переводя их описание сразу на уровень диффузионной стадии, посылая ее как бы исходной и совершенно игнорируя предшествующие ей этапы динамического развития процесса и условия реализации диффузионного приближения. Автор помнит слегка ироничное отношение академика Н. Н. Боголюбова к надеждам на всеобщую универсальность метода континуального интегрирования, который при этом указывал именно на существенную зависимость его эффективности и получаемых результатов от выбора гауссовоподобных или иных (с которыми еще вряд ли что может получиться) конструкций в этой процедуре.

И наконец, включение подобного раздела в учебное пособие для студентов всех физических специальностей потребовало бы дополнительного включения достаточно большого специального математического комментария, а в итоге — имели бы умную переформулировку уже сказанного на привычном для всех языке дифференциальных уравнений.

Работая со студентами физического факультета с 1954 г. и проводя занятия на семинарах по квантовой механике, а с 1960 г. по статистической физике и термодинамике, автор, приступив в 1962 г. к чтению этого курса для всего потока студентов 4-го курса, полностью переработал его программу, расширил его содержание и добился увеличения отводимого на этот курс учебного времени. И в этом деле он использовал не только поддержку заведующего кафедрой теоретической физики и научного руководителя академика Н. Н. Боголюбова и своих коллег (тогда еще вполне молодых), но и реакцию студенческой аудитории: деловые, а подчас и ехидные вопросы и замечания в те времена еще весьма заинтересованных в постижении теоретических наук студентов (о которых автор до сих пор с удовольствием вспоми-

нает и выражает им искреннюю признательность) в качестве обратной связи также способствовали формированию общего уровня данного учебного курса в целом.

В 1992 г. Ученый совет Московского государственного университета расширил тематику присуждаемых Ломоносовских премий, включив в состав претендентов также и авторов учебных пособий. Первое издание двухтомного курса по термодинамике и статистической физике стало первым учебным пособием, удостоенным этой премии с формулировкой «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике». Небольшой по тем временам тираж, а также постоянный читательский спрос превратили пособие в букинистическую редкость, что и повлияло на возникновение идеи о его переиздании.

Автор выражает искреннюю благодарность всему коллективу издательства УРСС, обеспечивавшего в течение одного сезона подготовку к изданию и выход в свет трехтомного исправленного варианта курса «Термодинамика и статистическая физика», и особенно руководителю УРСС Доминго Марин Рикой, издательская деятельность которого приобретает в отношении физико-математических и естественных наук все больший авторитет.

# Предисловие к первому изданию

Курс «Термодинамика и статистическая физика» является последним из общих разделов теоретической физики (он следует за разделами «Механика», «Электродинамика» и «Квантовая механика») и читается на дневном отделении физического факультета МГУ для студентов четвертого курса всех специальностей в течение двух семестров. Материал, включаемый в этот раздел теоретической физики, не только весьма обширен, но еще и в значительной степени неоднороден: за более чем полуторавековую историю, если ее отсчитывать от известной работы Никола Сади Карно (N. Carnot, 1824), произошло заметное расслоение некогда единой «теории теплоты» на разделы, развивающиеся теперь уже как теоретические направления вполне автономно. Предназначенный для студенческой аудитории курс охватывает только самые общие, традиционные, ставшие уже классическими разделы статистической физики, и среди них нет целого ряда важных разделов современной теории (относящихся к квантовой статистике, теории конденсированных систем и др.), которые включаются уже в программы специальных курсов.

Благодаря тому что часть обязательного материала была перенесена на семинарские занятия, которые проводятся на физическом факультете по единым заданиям, весь курс спланирован так, что первый семестр посвящен макроскопической термодинамике и равновесной статистической механике, а второй — целиком вопросам неравновесной теории. Это позволило сделать вторую половину курса достаточно полной и охватывающей если не все, то бóльшую часть вопросов неравновесной теории и физической кинетики, доступных для изложения в рамках общей теоретической дисциплины.

В Издательстве МГУ неоднократно выходили, начиная с 1965 г., ротапринтные выпуски лекций автора по отдельным вопросам курса. Однако область их распространения ограничивалась в основном библиотекой физического факультета МГУ. Отметим, что именно по вопросам неравновесной статистической физики ощущается особая необходимость в учебном пособии, доступность уровня изложения в котором и общий объем отвечали бы возможностям студентов-физиков старших курсов.

Конечно, излагаемый материал в какой-то степени опирается на общие идеи и некоторые результаты первой части курса, посвященной равновесной теории. Однако по своему содержанию и развиваемым методам книга, по существу, вполне самостоятельна и не так уж сильно страдает от вполне умеренного числа ссылок на достаточно общие положения первой части курса, как, впрочем, и от ссылок на некоторые формулы классической механики, электродинамики и квантовой теории.

Каждая из глав пособия разделена на две части: первая, являющаяся основной, построена главным образом на лекционном материале, а вторая — помимо несложных задач, предлагаемых на семинарских занятиях, включает дополнительный материал к обсуждаемой в главе теме, способствующий ее более глубокому пониманию (часть такого материала автор постоянно включал в лекционный курс, не вынося его на экзамены) и предназначенный для самостоятельной его проработки. Таким образом, пособие не ограничено рамками обязательного, в какой-то мере принудительного и сковывающего инициативу программного «минимума» (типа развернутой инструкции, как при минимальных усилиях сдать экзамен), а предоставляет читателю определенную свободу выбора тех вопросов статистической механики (конечно, из имеющегося все же довольно ограниченного материала), которые заинтересовали его или вследствие возникшей у него осознанной необходимости, или в силу заложенного в нем природного любопытства. Оформление этих дополнительных сюжетов в форме замкнутых «задач» (или циклов из нескольких задач) представляется по этим соображениям достаточно удобным. Следует отметить, однако, что, несмотря на произведенное таким образом расширение тематики, книга все же далеко не энциклопедия по вопросам неравновесной статистической механики. Специалисты в этой области не найдут здесь обзора и оценки всех аспектов современной кинетической теории, всех используемых в ней методов, и, возможно, будут разочарованы. Эта книга писалась в основном в расчете на уровень учащихся старших курсов.

Руководств по статистической механике неравновесных систем, включая серьезные монографические издания, достаточно много. Они отличаются друг от друга не только по объему и по тематике, но и по самому подходу к исследованию неравновесных статистических систем, в котором нет такого единообразия, как в равновесной теории, идейно подчиненной авторитету гиббсовской статистики. Научное мировоззрение автора данного пособия и его понимание не только статистической механики, но и теоретической физики в целом складывалось под огромным влиянием идей и личности академика Н. Н. Боголюбова, в группе которого он работает с 1954 г. Понятно поэтому, что в своем изложении (естественно, в учебном варианте) вопросов неравновесной теории автор стремился придерживаться того разработанного Н. Н. Боголюбовым динамического подхода, который в наиболее яркой форме выражен в его известной монографии «Проблемы динамической теории в статистической физике» (М., 1946); последнее переиздание — Н. Н. Боголюбов «Избранные труды по статистической физике» (Изд-во МГУ, 1979). Эта монография, небольшая по объему (немногим более ста страниц) и чрезвычайно емкая по содержанию (и поэтому весьма трудная для быстрого усвоения), оказала очень большое влияние на развитие всей кинетической теории в последующие годы: теперь уже ни одно серьезное исследование в глубь теории (и в классической, и в квантовой областях) не обходится без использования цепочки Боголюбова и его принципа построения уравнений для замкнутых приближений с использованием условий ослабления корреляций в качестве граничных, без введенного Н. Н. Боголюбовым важнейшего понятия об иерархии релаксационных процессов в статистических системах и возможности введения для их описания последовательности временны́х шкал и масштабов. По словам академика А. А. Логунова, «установленные в этой работе Н. Н. Боголюбова новые для физики понятия ознаменовали новый этап развития статистической механики, сле-

дующий за этапами, восходящими к работам Гиббса и Больцмана». Эффективность именно динамического подхода к вопросам неравновесной статистической механики была особо подчеркнута академиком Н. Н. Боголюбовым в его большом обзорном докладе «Кинетические уравнения и функции Грина в статистической механике» (препринт ИФ АН АзССР, Баку, 1977) и в недавно вышедшей монографии «Введение в квантовую статистическую механику» (М., 1984), написанной им совместно с членом-корреспондентом АН СССР Н. Н. Боголюбовым (мл.).

Необходимо сказать несколько слов о литературе по данному разделу курса. Имеются десятки превосходных по своему качеству руководств (в основном трудных и монографического плана), но нет такого, который целиком отвечал бы задачам курса, читаемого на физическом факультете МГУ. Даже такой известный и неоднократно переиздававшийся цикл учебников по теоретической физике, основанный Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем (к нам непосредственное отношение имеет написанный ими том V, «Статистическая физика». М., 1970) и завершенный Е. М. Лифшицем и Л. П. Питаевским (том X, «Физическая кинетика». М., 1979), предназначенный скорее для аспирантов и сложный для студентов не теоретиков, и известная своим энциклопедическим характером книга Дж. Гиршфельдера, Ч. Кертиса и Р. Берда «Молекулярная теория газов и жидкостей» (М., 1961), пугающая своим объемом (980 страниц) и форматом, и тщательно продуманное элегантное двухтомное руководство Р. Балеску «Равновесная и неравновесная статистическая механика» (М., 1978) не охватывают, несмотря на солидность и многоплановость упомянутых изданий, части важных вопросов, включенных в университетский курс «Термодинамика и статистическая физика».

Не приводя подробного списка литературы по вопросам неравновесной теории, в котором даже неискушенный читатель может обнаружить упущения, ограничимся кратким обзором тех руководств, которые рекомендованы по второй части курса официальной программой, сохраняя порядок их расположения и не повторяя уже упомянутых.

«Статистическая физика» К. Хуанга (М., 1966) имеет учебный характер и содержит весьма доступное изложение части материала по уравнению Больцмана. «Лекции по теории газов» самого Л. Больцмана (М., 1965) — монография, хотя и изданная в 1912 г., но в изложении ряда вопросов кинетики до сих пор являющаяся непревзойденной. «Лекции по статистической механике» Дж. Уленбека и Дж. Форда (М., 1965) содержат изложение основных вопросов кинетической теории нейтральных газов и метода Боголюбова, включая его развитие на следующие за больцмановским приближения (в качестве приложения она содержит статью Н. Н. Боголюбова, посвященную переходу к гидродинамическому приближению в кинетической теории). Хорошо известна старшему поколению книга М. А. Леонтовича «Статистическая физика», переизданная в 1983 г. (броуновское движение и другие вопросы кинетики). Капитальное руководство С. Де-Гроота и П. Мазура «Неравновесная термодинамика» (М., 1964), имеющее отношение к гл. IV, несколько отпугивает своим большим объемом (более доступное изложение неравновесной термодинамики Онсагера, но без спектральной техники, имеется в книге И. П. Базарова «Термодинамика». М., 1983). По материалу гл. 3, не охваченному упомянутыми выше пособиями, в качестве дополнительной литературы можно порекомендовать монографию С. Н. Рытова «Введение в статистическую радиофизику» (М., 1968, 1976), а по явлениям переноса в твердых телах (гл. 5) — солидную монографию Дж. Займана «Электроны и фононы» (М., 1962); в более простом изложении с указанными вопросами можно ознакомиться по книге того же автора «Принципы теории твердого тела» (М., 1966, гл. 7).

В приведенный обзор не вошли многие превосходные и по-настоящему любимые автором книги по статистической физике. Повседневная практика приучила нас

к большим спискам литературы, и если в диссертации, посвященной, как правило, специальному вопросу, библиография включает более трехсот наименований, то это считается чуть ли не нормой (в монографиях бывают и более обширные списки). Если же к учебному пособию, охватывающему широкий круг вопросов, составить подобный список, который своей полнотой украсил бы энциклопедию по статистической физике, то это вряд ли произведет должное впечатление на студента. И не только потому, что за время обучения на младших курсах он уже успел усвоить, что многочтение не порождает мудрости. У него просто не хватит времени и терпения, чтобы самостоятельно разобраться в различных обозначениях и наименованиях.

Теперь немного о характере изложения. Конечно, стиль его несколько дидактический, а слог — далеко не тургеневский. При изложении учебного материала автору хотелось избежать сухости, свойственной научным публикациям, и построить пособие так, чтобы оно было понятным без ссылок на солидные математические руководства и толстые монографии, без фраз типа «как легко показать», неоднократно осмеянных юмористами, и без понуждаемого некоторыми авторами с помощью щедро рассыпаемых ими занумерованных ссылок на предшествующие формулы бесконечного перелистывания книги в обратном направлении. Лекционный курс, как правило, обходится без этого «перелистывания». Естественно, что при этом приходится идти на несколько более подробные пояснения, а также напоминания какого-то материала из квантовой и классической механики и т. п., но такие повторения (если они, конечно, не буквальные и не нарочитые) свойственны учебному процессу, и их отражение в учебном пособии, по-видимому, вполне естественно. Автор отдает себе отчет в том, что предлагаемая книга не безупречна. Речь идет не о мелких неточностях и опечатках — они, как известно, неистребимы, а о досадных упущениях и просчетах, а также спорных моментах. Абсолютно совпадающих точек зрения по научным и методическим вопросам не бывает, особенно это касается неравновесной статистической механики, идеи которой и используемые методы еще не достигли «равновесного состояния».

Автор предназначает свою книгу по второй части курса «Термодинамика и статистическая физика» в основном для студентов. Она может послужить пособием по изучению предмета (хотелось бы, чтобы не только в дни экзаменационной сессии), а также позволит наиболее любознательным из них ознакомиться с некоторыми разделами сверх стандартной программы. Автор надеется также, что книга будет полезной и для аспирантов, желающих вспомнить какой-либо вопрос из этого раздела курса, а также для преподавателей, пожелавших позаимствовать опыт преподавания этой дисциплины на физическом факультете МГУ.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность академику А. А. Логунову за внимание к автору и его работе, академику Н. Н. Боголюбову и академику Л. В. Келдышу за рецензирование предлагаемого издания, полезные замечания и общую поддержку. Автор искренне признателен доценту В. Д. Кукину, который в течение многих лет являлся лектором параллельного потока. Многочисленные дискуссии с ним способствовали формированию курса «Термодинамика и статистическая физика», читаемого на физическом факультете; им был предложен целый ряд интересных задач, оригинальных способов рассмотрения отдельных проблем, сделано много методических замечаний.

С особой признательностью автор хочет отметить существенный вклад С. И. Зеленского, внимательное и по-настоящему деловое отношение которого к автору и его рукописи способствовало тому, что ее издание стало реальностью, и Г. Е. Горелика, замечания которого как редактора способствовали немалому улучшению рукописи в целом.

# Введение

Когда мы начинаем говорить о неравновесных системах, то прежде всего необходимо отметить, что свойство находиться в неравновесном состоянии присуще всему окружающему нас миру, для которого в целом состояние равновесия просто не существует. В природе нет абсолютно неподвижных объектов и не бывает полностью равновесных систем.

Выделяя (реально или мысленно) из окружающего многообразия отдельные объекты с целью их исследования (экспериментального или теоретического), мы в принципе не можем исключить их взаимосвязанности, их взаимодействия с другими. Это взаимодействие и приводит к постоянному изменению состояний этих объектов исследования даже в тех случаях, когда для этого, казалось бы, нет внутренних причин. Характер этих изменений чрезвычайно многообразен, даже если мы выделим сред них один лишь физические явления.

Эффективное развитие теоретических направлений в физике стало возможным лишь после того, как в сознании исследователей утвердилась рациональная классификация физических явлений по определенным разделам, когда физики научились выделять для данной группы систем те характерные типы движений, которые в данном классе явлений доминируют над другими (что позволяет «в нулевом приближении» этими другими просто пренебречь). Если такой подход удается реализовать, то проявляется некоторая идеализированная замкнутая теоретическая схема описания определенного класса физических явлений. Естественно, что результаты такого теоретического описания по отношению к реальным процессам имеют в некотором смысле характер предельных. Исторически первым примером теории такого типа явилась теоретическая механика — образец построения логически замкнутой теории механического движения материи. Так как эта теория в известной мере стала образцом при построении других физических теорий уже с другой аксиоматикой, то в определенном смысле могут быть правы и те, кто считает Ньютона родоначальником не только классической механики, но и теоретической физики вообще.

Упомянутую выше классификацию физических явлений по отдельным разделам практически можно реализовать, устанавливая каждый раз четкие границы в отношении выбора объекта исследования. В термодинамике и статистической физике (особенно в неравновесной теории) этот вопрос весьма актуален, так как из всего многообразия практически реализуемых явлений, в которых проявляются эффекты, связанные с молекулярным строением физических объектов, в ведение этой теории попадает лишь весьма ограниченный их класс. Несмотря на более чем полуторавековую историю термодинамики, окончательное понимание того, что такое статистическая система, сформировалось лишь в первой четверти двадцатого столетия.

Остановимся на некоторых общих положениях макроскопической термодинамики и статистической физики, которые будут использованы непосредственно уже в следующей главе. Краткое их напоминание будет служить также и цели установления терминологии и обозначений, которые будут использоваться в дальнейшем.

Говоря о том, что мы рассматриваем так называемые термодинамические системы (или, что то же самое, статистические системы), мы полагаем, что выбираемый нами объект исследования удовлетворяет целому ряду обязательных условий,

совокупность которых, собственно, и определяет понятия *термодинамическая (статистическая) система*. Напомним основные из этих условий.

1. Это системы большого числа взаимодействующих друг с другом и внешними полями частиц. Понятие «большое число частиц» в данном случае не безотносительно. Это ставшее общеупотребительным выражение означает, что в качестве масштаба измерения числа частиц $N$ в системе выбирается *число Авогадро*

$$N_0 = 6{,}02\ldots\cdot 10^{23},$$

т. е. рассматриваемая система является макроскопической в том смысле, что она является системой лабораторных размеров, соизмеримой с макроскопическим же исследователем и его приборами, и что для ее описания используются определяемые с помощью этих приборов макроскопические параметры, которые характеризуют не динамические особенности отдельных частиц системы, а величины, относящиеся к ней в целом.

К таким параметрам относится температура тела $\theta = kT$ (*постоянная Больцмана* $k = 1{,}38\ldots\cdot 10^{-16}$ эрг/К, $T$ — температура по шкале Кельвина), плотность числа частиц $n = N/V$ (или удельный объем $v = V/N$), давление $p$, химический потенциал $\mu$ и т. д.

Отметим сразу, что так как особенности таких систем установлены (прежде всего экспериментально как обобщение большого числа опытных данных) именно для них, то число $N$ ограничено не только снизу, $N \gg 1$, но и сверху, так как у нас нет достаточных оснований распространять выводы, полученные в земных условиях для систем с числом частиц $N \sim N_0$, на системы макрокосмических масштабов (на Вселенную или отдельные ее части).

2. Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает (это положение часто называют *«нулевым» началом термодинамики*).

*Состояние термодинамического равновесия* — это такое состояние, когда макроскопические (т. е. измеряемые макроскопическими приборами) параметры системы не изменяются с течением времени и когда в системе отсутствуют потоки любого типа.

В макроскопической теории нулевое начало термодинамики выступает как обобщение большого числа опытов и наблюдений за термодинамическими системами. С микроскопической точки зрения это утверждение не самоочевидно.

Отметим два важных свойства состояния термодинамического равновесия.

а) В отличие от равновесного состояния в механике, термодинамическое состояние равновесия является «подвижным», так как предполагает наличие теплового движения частиц. С микроскопической точки зрения параметры такого состояния не фиксированы во времени: их мгновенные значения флуктуируют около средних значений. Ограничение числа $N$ снизу связано главным образом с тем, что при малых $N$ флуктуации в системе становятся значительными, и мы не можем за время лабораторного исследования $\Delta t$ определить параметры, которые соответствовали бы равновесному состоянию системы, говорить о его самоненарушаемости и т. д. (мы покажем в дальнейшем, что в относительных единицах эти флуктуации оказываются порядка $N^{-1/2}$, т. е. пренебрежимо малыми для больших систем). Отметим здесь, кстати, что ограничение $N$ сверху связано с тем обстоятельством, что системы макрокосмических масштабов не имеют равновесного состояния в целом и термодинамическими системами не являются, хотя это обстоятельство

и не исключает термодинамического рассмотрения некоторых частных вопросов, относящихся к Вселенной.

б) Для термодинамического состояния равновесия характерно специфическое свойство *транзитивности*: если равновесная система $A$, находясь поочередно в сколь угодно длительном «тепловом» контакте с равновесными же системами $B$ и $C$, не изменяет своего состояния термодинамического равновесия, то аналогичный контакт систем $B$ и $C$ не нарушает их равновесных состояний. Это утверждение можно условно изобразить следующим образом: если $A \sim B$ и $A \sim C$, то $B \sim C$.

Это свойство позволяет установить общую для всех находящихся в равновесии друг с другом систем характеристику, не зависящую от места и способа ее измерения — *температуру* (величина же ее может быть определена с помощью измерения какого-либо неспецифического для термодинамических систем «механического» параметра системы $A$, которая начинает при этом играть роль термометра, см. более подробно т. 1, с. 22–24 ).

Заметим, наконец, что для обсуждаемых вопросов существенно, что силы взаимодействия составляющих систему частиц либо короткодействующие с самого начала, либо электромагнитные, т. е. экранируемые окружающими частицами и имеющие поэтому конечный эффективный радиус действия.

3. По отношению к термодинамическим систем имеет место так называемый *термодинамический принцип аддитивности*: все величины, описывающие термодинамические свойства статистических систем, могут принадлежать только к одному из двух классов (или типов) аддитивности, который определяется по тому, как величина реагирует на деление равновесной системы на равновесные же макроскопические части, например, на две части:

$$\text{Система } (1+2) \rightarrow \text{Система } (1) + \text{Система } (2).$$

Аддитивные величины при таком разделении также делятся на части

$$\mathscr{F}_{1+2} = \mathscr{F}_1 + \mathscr{F}_2,$$

а неаддитивные — сохраняют свое значение

$$f_{1+2} = f_1 = f_2.$$

С микроскопической точки зрения сформулированный принцип после сделанного выше замечания относительно характера взаимодействия частиц в системе не является чем-то неожиданным. Действительно, рассмотрим для конкретности трехмерную равновесную систему с линейными размерами $\sim L$. Число частиц, «ощущающих» наличие границы системы, пропорционально величине ее поверхности

$$N_{\text{поверхн}} \sim L^2 \sim N^{2/3} \ll N,$$

и при $N \gg 1$ относительно мало, $N^{2/3}/N = N^{-1/3} \ll 1$. В этих условиях ни форма «сосуда», в который помещена наша система, ни свойства его стенок не являются термодинамическими параметрами равновесной системы. Деление же системы на макроскопические части можно представить как изменение формы сосуда, заключающееся, например, в бесконечно медленном вдвигании перегородки между отдельными ее частями.

При таком разделении системы на части ясно, что $V_{1+2} = V_1 + V_2$, и т. д., но $v_{1+2} = v_1 = v_2$, $\theta_{1+2} = \theta_1 = \theta_2$ и т. д. Поэтому термодинамический принцип аддитивности будет автоматически выполняться, если величины неаддитивного типа будут функциями только неаддитивных аргументов

$$f(\theta, V, N) = f\left(\theta, \frac{V}{N}\right) = f(\theta, v),$$

а аддитивные величины — пропорциональны числу частиц в системе, умноженному на величину неаддитивного типа

$$\mathscr{F}(\theta, V, N) = N \cdot f\left(\theta, \frac{V}{N}\right) = N \cdot f(\theta, v).$$

Сформулируем теперь очень важную и общую как для макроскопической термодинамики, так и для статистической механики процедуру, обеспечивающую формальное выполнение сформулированного выше принципа: все величины, фигурирующие в макроскопической и микроскопической теориях, понимаются в предельном статистическом смысле. Это означает, что:

а) выражения, получаемые в теории, подвергаются формальной предельной процедуре

$$\left.\begin{array}{l} N \to \infty \\ V \to \infty \end{array}\right\} \quad v = \frac{V}{N} = \text{const},$$

б) удерживается только главная по $N$ асимптотика, вид которой в статистической теории согласно сказанному выше подчинен жесткой альтернативе:
либо

$$\lim_{\substack{N\to\infty \\ v=\text{const}}} \mathscr{F}(\theta, V, N) = N\left(f\left(\theta, \frac{V}{N}\right) + o(N^{-\alpha})\right) \overset{\text{as}}{=} N \cdot f\left(\theta, \frac{V}{N}\right),$$

т. е. предельная процедура выделяет термодинамическое значение величины аддитивного типа ($\alpha > 0$), либо

$$\lim_{\substack{N\to\infty \\ v=\text{const}}} f(\theta, V, N) = f\left(\theta, \frac{V}{N}\right) + o(N^{-\alpha}) \overset{\text{as}}{=} f\left(\theta, \frac{V}{N}\right),$$

в результате чего мы получаем термодинамическое значение величины неаддитивного типа.

Очевидно, что сформулированная выше *предельная статистическая процедура* рассчитана на выделение только объемных эффектов, относительная величина граничных же эффектов оказывается порядка $N^{2/3}/N = N^{-1/3}$, который главной асимптотикой не обеспечивается. При рассмотрении, например, двумерных систем, в частности поверхностей раздела, асимптотическая процедура естественным образом должна быть переформулирована.

4. По отношению к термодинамическим системам справедливы первое, второе и третье начала термодинамики, являющиеся основой всего аппарата макроскопической теории.

*Первое и второе начала термодинамики* записываются *для квазистатических процессов* в виде дифференциального соотношения (см. т. 1, с. 41–47)

$$\theta\, dS = \delta Q = d\mathscr{E} + p\, dV + A\, da - \mu\, dN,$$

в котором знак дифференциала $d\mathscr{F}$ у какой-либо из фигурирующих выше величин понимается как макроскопическое «бесконечно малое», т. е. фиксируемое с помощью макроскопических приборов изменение этой величины $\mathscr{F}$ при переходе системы из равновесного состояния 1 в «близлежащее» равновесное состояние 2:

$$d\mathscr{F} = \mathscr{F}_2 - \mathscr{F}_1.$$

Напомним обозначения: $\delta Q$ — количество тепла, поглощенного системой при переходе $1 \to 2$; $\delta W = p\, dV + A\, da$ — совершенная системой работа (против сил

давления $p$ при расширении на величину $dV = V_2 - V_1$ и иных «сил» $A$ при изменении соответствующих им «координат» $a$ на величину $da$), $S$ — энтропия, $\mathscr{E}$ — внутренняя энергия, $\mu$ — химический потенциал.

Третье начало термодинамики мы приведем в формулировке Планка (более жесткой по сравнению с формулировкой Нернста), согласно которой

$$\lim_{\theta \to 0} S = 0.$$

Основная задача макроскопической термодинамики состоит в том, чтобы на основе макроскопического задания системы, когда:

а) фиксируется способ описания системы или, что то же, выбирается система термодинамических параметров, описывающих состояние рассматриваемой системы (например, набор параметров $\{\theta, V, a, N\}$),

б) задаются все термические уравнения состояния

$$p = p(\theta, V, a, N) = p(\theta, v, a); \quad A = A(\theta, V, a, N),$$

и калорическое уравнение состояния

$$C_{VaN} = N c_{VaN}(\theta, v, a),$$

и использования начал термодинамики и следствий из них рассчитать любые интересующие нас термодинамические же характеристики системы (возможна и обратная постановка задачи).

В микроскопической теории статистическая система задается следующим образом:

а) как и в термодинамике, сначала фиксируется набор параметров, с помощью которых мы собираемся описывать термодинамические состояния системы,

б) сама система задается микроскопически (т. е. как в механике), что чаще всего реализуется заданием гамильтониана системы $H$.

Расчет характеристик системы в равновесной статистической теории осуществляется с помощью канонических распределений по микроскопическим состояниям этой системы. Напомним осиовные из них (см. более подробно т. 2, гл. 1, § 3–6).

*Микроканоническое распределение*: вероятность обнаружить равновесную систему в микроскопическом состоянии, описываемом собственной функцией $\psi_n$ оператора Гамильтона $H$,

$$H\psi_n = E_n\psi_n,$$

определяется функцией распределения (параметр $a$ ради краткости мы опускаем)

$$w_n(\mathscr{E}, V, N) = \frac{1}{\Gamma} \cdot \Delta(\mathscr{E} - E_n(N)),$$

где *статистический вес* $\Gamma$ связан с *энтропией* системы соотношением

$$\Gamma = \Gamma(\mathscr{E}, V, N) = \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n(N)) = e^{S(\mathscr{E}, V, N)}$$

(сумма берется по всем различным микроскопическим состояниям системы), а $\Delta$-функция условно может быть представлена в виде

$$\Delta(\mathscr{E} - E_n) = \begin{cases} 1, & \text{если} \quad |\mathscr{E} - E_n| < \delta\mathscr{E}, \\ 0, & \text{если} \quad |\mathscr{E} - E_n| > \delta\mathscr{E} \end{cases}$$

(ширина «энергетического слоя» $\delta\mathscr{E}$ удовлетворяет условию $\Delta E_n \ll \delta\mathscr{E} \ll d\mathscr{E}$, т. е. величина $\delta\mathscr{E}$ значительно меньше «макроскопического» бесконечно малого изменения энергии $d\mathscr{E}$, но значительно больше расстояния между энергетическими уровнями системы $\Delta E_n$).

*Каноническое распределение Гиббса*

$$w_n(\theta, V, N) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\},$$

где статистическая сумма $Z$ связана со свободной энергией системы $\mathscr{F} = \mathscr{E} - \theta S$ соотношением

$$Z = Z(\theta, V, N) = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\} = \exp\left\{-\frac{\mathscr{F}(\theta, V, N)}{\theta}\right\}.$$

*Большое каноническое распределение Гиббса*: вероятность обнаружить систему, задаваемую параметрами $\theta, V, \mu$ (точное число частиц $N$ не фиксируется), в микроскопическом состоянии $N$, $n(N)$, определяемом решением уравнения

$$H(N) \cdot \psi_n(N) = E_n(N)\psi_n(N),$$

задается распределением

$$w_{Nn}(\theta, V, \mu) = \frac{1}{\zeta} \exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\},$$

где большая статистическая сумма $\zeta$ связана с термодинамическим потенциалом $\Omega = \mathscr{F} - \mu\mathscr{N}$, где $\mathscr{N} = \overline{N} = -\partial\Omega/\partial\mu$, соотношением

$$\zeta = \zeta(\theta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n(N)} \exp\left\{-\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta}\right\} = \exp\left\{-\frac{\Omega(\theta, V, \mu)}{\theta}\right\}.$$

Эти распределения в предельном статистическом случае равноценны, поэтому выбор какого-либо из них осуществляется из соображений удобства при рассмотрении той или иной конкретной задачи.

В квазиклассическом приближении выражения для этих распределений, сохраняясь по существу, несколько упрощаются. Учитывая, что в этом случае нет необходимости решать уравнение Шредингера, так как микроскопические значения энергии задаются самим гамильтонианом, мы можем написать, например, для системы с парным центральным взаимодействием частиц друг с другом, когда

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

каноническое распределение Гиббса по микросостояниям $(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = (p, q)$ в виде произведения

$$w_{pq}(\theta, V, N) = w(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \cdot w(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N),$$

где распределение по импульсам распадается на произведение *распределений Максвелла*

$$w(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) = \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{p}_i), \quad w(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\},$$

а $N$-частичная функция распределения по координатам имеет вид

$$w_N(q) = \frac{1}{Q} \cdot \exp\left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\}.$$

Мы ограничимся во введении только этими краткими сведениями из предыдущих разделов курса по термодинамике и статистической физике. По мере необходимости в основном тексте и задачах мы будем давать соответствующие пояснения.

# Теория флуктуаций

## § 1. Общие замечания

Исследуя окружающий нас мир и выделяя какое-либо происходящее в нем отдельное явление, мы описываем и характеризуем его с помощью величин, которые называем параметрами или характеристиками изучаемого нами объекта. Экспериментатор фиксирует эти величины с помощью приборов, теоретик, используя соответствующую данному случаю формальную модель системы, обозначает их «точные» значения соответствующими буквами на бумаге. Повторные измерения какой-либо характеристики системы каждый раз дают несовпадающие результаты, группирующиеся, как правило, около некоторого среднего значения, которое и объявляется окончательным значением данного параметра. Если даже отвлечься от неизбежных приборных ошибок и пренебречь влиянием процесса самого измерения на объект исследования, то все равно вопрос о точности значений определяемых параметров в практическом и теоретическом отношениях достаточно сложен. Прежде всего, разброс в определении параметров системы зависит от внешних помех, обусловленных не зависящими от нас обстоятельствами и процессами, происходящими повсеместно не только на бытовом, но и на глобальном и космическом уровнях. Если свести эти помехи к минимуму, то обнаружится, что статистическая система, достигнув состояния термодинамического равновесия, «шумит» сама по себе, т.е. ее макроскопические параметры, имея фиксированные средние значения, все время от них отклоняются. Этот собственный, не провоцируемый внешним случайным воздействием «шум» системы неистребим, его можно прекратить лишь остановив тепловое движение в этих системах, что, как известно, невозможно, т.к. это противоречило бы следствию III начала термодинамики о недостижимости абсолютного нуля температуры.

В предлагаемой главе нашего курса мы будем рассматривать только эти, специфические для статистических систем процессы и будем говорить о статистических флуктуациях как о случайных, нерегулярных, самопроизвольных, обязанных микроскопическому движению частиц статистической системы отклонениях значений макроскопических характеристик системы от их средних значений.

Наивно полагать, что упомянутое выше движение системы будет описываться как движение частиц и т.п., как это делается в механике. Микроскопическое состояние статистической системы мы определили в т. 2, гл. 1, § 2 как смешанное состояние, в структуру которого входят все возможные возбужденные состояния системы (т.е. состояния, описываемые всем набором собственных функций $\{\psi_n\}$ оператора Гамильтона, $\widehat{H}\psi_n = E_n\psi_n$), каждое из которых входит в структуру смешанного состояния с весом $w_n$, для равновесных систем определяемым соответствующим распределением Гиббса. Оставаясь в рамках равновесной теории, мы уже не можем претендовать на описание динамики флуктуационных процессов: располагая структурой гиббсовского смешанного состояния, мы можем оценить лишь «амплитудный» разброс параметров системы около их средних значений. Так как для проведения этих оценок нам придется пользоваться аппаратом теории вероятностей, напомним элементарные формулы и обозначения из этой области математики.

Пусть $F$ — некоторая динамическая величина, микроскопическое значение которой (квантовомеханическое среднее) мы обозначим как

$$F_n = (\psi_n^*(x), F(x)\psi_n(x))$$

(в классическом случае $F = F(p, q)$, где для системы $N$ частиц $(p, q) = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$).

Если структура смешанного состояния, т. е. распределение по микроскопическим состояниям, характеризуемым каждой из $\psi_n(x)$, известна, например, определяется гиббсовской функцией распределения $w_n$, то среднее значение величины $F$ (ее математическое ожидание), которое мы обозначим чертой сверху, запишется как

$$\overline{F} = \sum_n F_n w_n \quad \text{или} \quad \overline{F} = \int F(p, q)\, w_{pq}\, dp\, dq.$$

Для характеристики отклонения величины $F_n$ от среднего значения $\overline{F}$ мы будем использовать дисперсию (среднее квадратичное отклонение величины $F$ от равновесного значения),

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{(F - \overline{F})^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2,$$

и относительную (безразмерную) флуктуацию

$$\delta_F = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\overline{F}}.$$

Таким образом, для расчета интересующих нас флуктуаций необходимо подсчитать указанные средние — проблема, казалось бы, чисто математическая. Гиббсовское распределение $w_n$ при этом использовать в принципе не обязательно. В некоторых простых задачах можно ограничиться даже использованием биномиального распределения и его частных случаев (см. задачи 1–5). Опыт предыдущих разделов курса по исследованию равновесных статистических систем показывает, что необходимые средние значения по смешанному состоянию удается рассчитать только в некоторых редких случаях (например, дисперсию полной энергии системы $\overline{(\Delta E)^2}$, полного числа частиц $\overline{(\Delta N)^2}$ и др.). Для проведения необходимых оценок в целом ряде случаев эффективным оказывается метод корреляционных функций, широко применяемый при исследовании неидеальных равновесных систем (один такой пример мы рассмотрим в следующем параграфе), иногда же приходится использовать какой-либо аппроксимационный прием полуфеноменологического характера.

Однако, несмотря на иногда высокое математическое качество этих расчетов, необходимо сделать некоторые замечания относительно физической прикладной ценности получаемых таким образом результатов (даже совершенно точных).

1) Когда мы рассчитываем, например, величины $\overline{(\Delta E)^2}$ и $\overline{(\Delta N)^2}$ с помощью канонического распределения, то мы определяем флуктуацию общей величины энергии $E$ и общего числа $N$ в статистической системе, помещенной в термостат (температура, входящая в каноническое и большое каноническое распределение $w_n$, не флуктуирует). Эти флуктуации для всей системы в целом, конечно, малы (мы получим, см. задачи 8,10, что $\overline{(\Delta E)^2} \sim N$; $\overline{(\Delta N)^2} \sim N$ и что $\delta_E \sim N^{-1/2}$, $\delta_N \sim N^{-1/2}$). Но, помимо флуктуаций общего уровня энергии изотермической системы и общего числа частиц в ней, в отдельных областях системы могут происходить гораздо бо́льшие по относительной величине отклонения локальных значений плотности энергии и числа частиц от среднего уровня (эти отклонения не обязательно должны

быть изотермическими). Можно, конечно, сохраняя гиббсовскую схему, уменьшать размер рассматриваемой локальной области, но до какого масштаба это можно делать, непосредственно из гиббсовского распределения не следует (кроме обязательного общего требования, чтобы эта локальная область оставалась хотя и малой, но обязательно статистической системой).

2) Масштабы этих локальных флуктуаций и их «эволюция» должны быть непосредственно связаны с характеристиками релаксационных процессов в системе и их «движущих» сил, которые, по существу, управляют флуктуационными случайными отклонениями в системе. Таким образом (конечно, в принципе), для описания подобных шумов в системе необходимо использовать какие-то кинетические характеристики системы (которых в гиббсовском распределении нет вообще), хотя бы в форме задания коэффициентов переноса (диффузии, теплопроводности и т. п.) и характерных времен релаксации (т. е. уже каких-то усредненных величин, характеризующих эволюцию неравновесной системы).

В будущем мы неоднократно будем возвращаться к обсуждению этой проблемы, хотя ее детальная разработка и выходит за рамки нашего курса.

## § 2. Использование канонических распределений. Корреляционные функции и флуктуации плотности

Расчет дисперсий по указанной в предыдущем параграфе схеме с помощью канонического или большого канонического распределений представляет в основном математическую задачу. В связи с этим, отобрав точно решаемые примеры таких расчетов, мы отнесли весь их цикл в раздел задач (не скрывая сложности некоторых из них). В этом параграфе мы подробно остановимся на использовании метода равновесных корреляционных функций Н. Н. Боголюбова и на простейшем примере — оценке флуктуаций плотности числа частиц с помощью парной корреляционной функции.

Расчет дисперсии плотности числа частиц — это не только показательный пример, демонстрирующий возможности теории. Вопрос о дисперсии плотности является одним из основных в теории флуктуаций. Действительно, на основе термодинамического задания системы или в результате расчетов по методу Гиббса мы в принципе располагаем всеми термодинамическими характеристиками изучаемой системы, как-то: $p = p(\theta, v)$, $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$, $s = s(\theta, v)$ и т. д. Поэтому, рассчитав дисперсию плотности числа частиц с помощью распределения Гиббса $\overline{(\Delta \mathfrak{n})^2} = \overline{(\mathfrak{n} - n)^2}$, где готическое $\mathfrak{n}$ — точное число частиц в 1 см$^3$ системы, а латинское $n = \bar{\mathfrak{n}} = N/V = 1/v$, мы будем сразу же знать и изотермические флуктуации всех перечисленных выше термодинамических величин, например, для давления будем иметь

$$\Delta p\big|_{\theta=\text{const}} = \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta v^2 \Delta \mathfrak{n} \mapsto \overline{(\Delta p)^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta^2 v^4 \overline{(\Delta \mathfrak{n})^2}$$

(для $\overline{(\Delta \varepsilon)^2}$, $\overline{(\Delta s)^2}$ и т. д. — аналогичные формулы).

Напомним некоторые исходные формулы метода корреляционных функций для классических систем (см. более подробно т. 2, гл. 3, § 1). С помощью равновесной $N$-частичной функции распределения $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ вводятся одно-, двух-, ..., $s$-частичные функции распределения

$$F_1(\mathbf{r}_1) = V \int\limits_{(V)} w_N \, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N; \quad F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 \int\limits_{(V)} w_N \, d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N; \quad \ldots,$$

которые сохраняют свой вероятностный смысл функций распределения по координатам частиц. В соответствии с этим вероятностным смыслом многочастичные функции распределения $F_s$ подчинены своеобразному граничному условию — *принципу ослабления корреляций*, который в частном случае $s = 2$ имеет вид

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \to F_1(\mathbf{r}_1) \cdot F_1(\mathbf{r}_2) \quad \text{при} \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \to \infty.$$

В пространственно однородном и изотропном случае, когда сдвиг всех аргументов $\mathbf{r}_i$ на одинаковую величину не изменяет функций распределений, мы имеем

$$F_1(\mathbf{r}_1) = F_1(0) = 1,$$

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, 0) = F_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

и т. д. Обозначая $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = R$, получим условие ослабления корреляций в виде «граничного» условия

$$F_2(R) \to 1 \quad \text{при} \quad R \to \infty.$$

В задачи нашего раздела не входит расчет этих корреляционных функций по схеме решения цепочки уравнений Боголюбова. Это делается в разделах, посвященных равновесной статистической механике. Напомним только, что функция $F_2(R)$ является одной из важнейших в теории неидеальных систем и ряде приложений. Ее вид схематически представлен на рис. 1. Для систем низкой плотности в нулевом приближении эта функция аппроксимируется больцмановской экспонентой $F_2^{(0)}(R) = \exp\{-\Phi(R)/\theta\}$. Для функции $F_2(R)$ характерно, что на интервале $0 < R < 2r_0$ ($r_0$ — радиус сферы отталкивания молекул) она равна нулю, при $R > R_{\text{корр}}$ эта функция равна единице, а в области $2r_0 < R < R_{\text{корр}}$ она может быть больше или меньше единицы, может даже осциллировать. Радиус корреляции определяется в зависимости от характера взаимодействия частиц друг с другом, внешних условий и т. д. Например, для неплотных систем нейтральных частиц он оказывается порядка радиуса взаимодействия частиц друг с другом, $R_{\text{корр}} \sim R_{\text{вз}}$, для систем с кулоновским взаимодействием — порядка дебаевского радиуса экранирования $R_{\text{корр}} \sim r_D = 1/\varkappa = \sqrt{\theta v/(4\pi e^2)}$. Для нас важно, что эта величина, целиком определяющаяся характером динамического взаимодействия частиц и значениями неаддитивных параметров системы, совершенно не зависит от размеров самой системы.

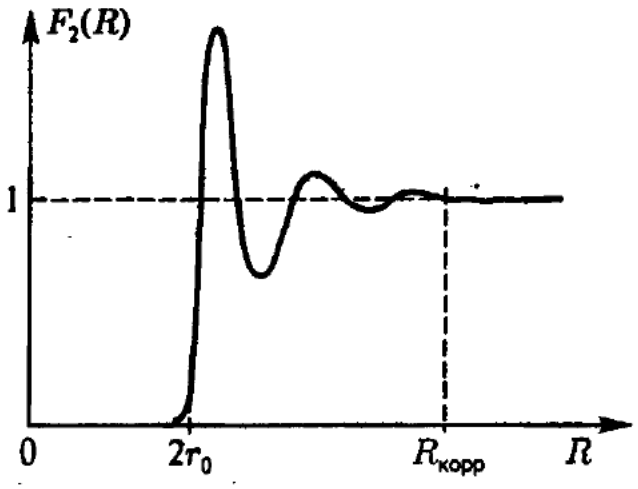



**Рис. 1.** Общий вид зависимости парной корреляционной функции $F_2(R)$ от расстояния между частицами $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$

Использование введенных функций распределения эффективно при расчете средних значений от динамических величин аддитивного, бинарного и т. д. типов. Действительно, для величины аддитивного динамического типа

$$\mathfrak{A}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} A(\mathbf{r}_i)$$

имеем

$$\overline{\mathfrak{A}} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \int A(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i \int w_N \frac{d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N}{d\mathbf{r}_i} = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \frac{1}{V} \int A(\mathbf{r}_i) F_1(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i =$$

$$= \frac{N}{V} \int A(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \frac{1}{v} \int A(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}.$$

Для величин бинарного динамического типа

$$\mathfrak{B} = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

получим выражение для среднего $\overline{\mathfrak{B}}$ в виде

$$\overline{\mathfrak{B}} = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \int B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\, d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}_j \int w_N \frac{d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N}{d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}_j} =$$

$$= \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \frac{1}{V^2} \int B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\, d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}_j =$$

$$= \frac{N(N-1)}{2V^2} \int B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2v^2} \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

и т. д. (в окончательных выражениях, мы всюду провели предельную статистическую процедуру $N \to \infty$, $V \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$).

Интересуясь в данном параграфе оценкой флуктуаций динамических величин с помощью корреляционных функций $F_s$ рассмотрим в качестве простейшего, но достаточно характерного примера динамическую величину $\mathfrak{A}$ и ее дисперсию

$$\overline{(\Delta\mathfrak{A})^2} = \overline{\mathfrak{A}^2} - (\overline{\mathfrak{A}})^2.$$

Среднее значение $\mathfrak{A}$ нами уже выписано, а при расчете $\overline{\mathfrak{A}^2}$ надо учесть, что величина $\mathfrak{A}^2$ включает в себя и аддитивную и бинарную части

$$\mathfrak{A}^2 = \sum_{ij} A(\mathbf{r}_i) A(\mathbf{r}_j) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} A^2(\mathbf{r}_i) + 2 \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} A(\mathbf{r}_i) A(\mathbf{r}_j),$$

поэтому

$$\overline{\mathfrak{A}^2} = \frac{1}{v} \int_{(V)} A^2(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \frac{1}{v^2} \iint_{(V)} A(\mathbf{r}_1) A(\mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2.$$

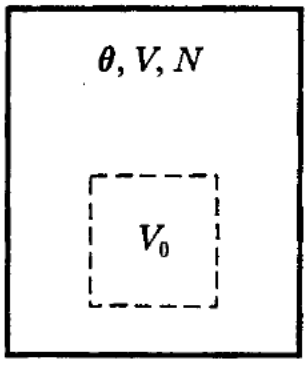



**Рис. 2.** Схема термодинамической системы для расчета флуктуации числа частиц в некоторой ее части (на рисунке выделена пунктиром)

Мы видим таким образом, что для расчета дисперсии величины аддитивного динамического типа $\overline{(\Delta\mathfrak{A})^2}$ необходимо располагать корреляционными функциями $F_1$ и $F_2$.

Аналогично, если бы мы захотели определить дисперсию $\overline{(\Delta\mathfrak{B})^2}$, то нам необходимо было бы использовать три корреляционные функции $F_2$, $F_3$ и $F_4$ и т. д.

Воспользуемся теперь написанными выше формулами для исследования вопроса о флуктуации плотности числа частиц в пространственно однородной (для упрощения) статистической системе. С одной стороны, это одна из начальных (а следовательно, не очень сложных) задач теории флуктуаций, на примере которой можно выявить некоторые общие особенности флуктуаций в статистических системах, с другой — она имеет значительный самостоятельный интерес (напомним, что зависимость от плотности как термодинамического параметра характерна для очень многих физических величин, причем в изотермических условиях, в которых решается эта задача, указанная зависимость может оказаться и единственной).

Рассмотрим систему с заданными параметрами $(\theta, V, N)$, внутри которой выделим макроскопический объем $V_0$ (рис. 2). Если мы введем вспомогательную функцию $f(\mathbf{r})$ такую, что

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если точка } \mathbf{r} \text{ внутри } V_0, \\ 0, & \text{если точка } \mathbf{r} \text{ вне } V_0, \end{cases}$$

то число частиц $N_0$ (точное число частиц), попадающих в $V_0$ в случае, когда вся система находится в микроскопическом состоянии $(p, q) = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$, можно представить в виде величины аддитивного динамического типа (типа $\mathfrak{A}$):

$$N_0 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} f(\mathbf{r}_i).$$

Так как функция $f(\mathbf{r})$, попадая под знак интеграла, вырезает область интегрирования, равную $V_0$, и так как $f^2(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$, то мы получаем в пространственно однородном случае, когда $F_1(\mathbf{r}) = 1$ и $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, что

$$\overline{N}_0 = \frac{1}{v} \int\limits_{(V)} f(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \frac{1}{v} \int\limits_{(V_0)} d\mathbf{r} = \frac{V_0}{v},$$

$$\overline{N_0^2} = \frac{1}{v} \int\limits_{(V_0)} d\mathbf{r} + \frac{1}{v^2} \iint\limits_{(V_0)} F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2,$$

откуда интересующая нас дисперсия числа частиц $N_0$ в области $V_0$ может быть представлена в следующем виде:

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \overline{N_0^2} - (\overline{N}_0)^2 = \frac{V_0}{v} + \frac{1}{v^2} \iint\limits_{(V_0)} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, (F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1).$$

Если $V_0$ — макроскопический объем линейного размера $L_0 \sim \sqrt[3]{V_0}$, т. е.

$$L_0 \gg R_{\text{корр}},$$

то и заключенная внутри него система (пускай «маленькая») сама является термодинамической системой. Так как подынтегральная функция $(F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1)$ отлична от нуля только в относительно небольшой по сравнению с $V_0$ области порядка $R^3_{\text{корр}}$, в которой $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < R_{\text{корр}}$, то, произведя замену переменных

$$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{R}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_2; \quad \left|\frac{\partial(\mathbf{R}, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}\right| = 1,$$

мы можем в этом случае распространить интегрирование по модулю $|\mathbf{R}| = R$ на все его значения $0 \leqslant R < \infty$. Интеграл по переменной $\mathbf{r}_2$ по области $V_0$ даст величину этого объема, и мы получим

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \frac{V_0}{v} \left(1 + \frac{1}{v} \int (F_2(R) - 1)\, d\mathbf{R}\right) = \frac{V_0}{v} \left(1 + \frac{1}{v} \int\limits_0^\infty \Big(F_2(R) - 1\Big)\, 4\pi R^2\, dR\right).$$

В этом ответе характерна зависимость дисперсии числа $N_0$ от среднего числа частиц системы в области $V_0$. Так как

$$\int\limits_0^\infty (F_2(R) - 1)\, 4\pi R^2\, dR = \frac{4}{3}\, \pi R^3_{\text{корр}} \cdot \varphi,$$

где $\varphi$ — конечная величина неаддитивного термодинамического типа, зависящая от конкретных свойств рассматриваемой системы (от закона взаимодействия частиц друг с другом и т. д.), то для дисперсии и относительной флуктуации мы получаем

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \overline{N}_0 \left(1 + \frac{4}{3}\pi R_{\text{корр}}^3 \cdot \frac{\varphi}{v}\right) \sim \overline{N}_0,$$

$$\delta_{N_0} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N_0)^2}}}{\overline{N}_0} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}_0}} \sqrt{1 + \frac{4}{3}\pi R_{\text{корр}}^3 \cdot \frac{\varphi}{v}} \sim \frac{1}{\sqrt{\overline{N}_0}}.$$

Такая зависимость дисперсии величины аддитивного типа (которой является число частиц в подсистеме $V_0$) и относительной флуктуации от числа частиц в системе (в данном случае от $\overline{N}_0$) или ее размеров является характерной в статистической теории (обратим еще раз внимание: дисперсия аддитивной величины оказывается также аддитивной в термодинамическом смысле величиной).

Отметим сразу, что дисперсия и относительная флуктуация величины неаддитивного типа $N_0/V_0$ имеют следующее характерное асимптотическое поведение:

$$\overline{\left(\Delta \frac{N_0}{V_0}\right)^2} \sim \frac{1}{\overline{N}_0}, \quad \delta_{N_0/V_0} \sim \frac{1}{\sqrt{\overline{N}_0}}.$$

Указанные выше зависимости от аддитивного параметра (или $V_0 = v\overline{N}_0$) характерны для так называемых *термодинамических флуктуаций* в системе.

Мы выявили эту характерную зависимость дисперсии от аддитивного параметра на частном примере. Кроме того, мы поняли, что эта зависимость появилась вследствие асимптотической структуры корреляционной функции при раздвижении ее аргументов (принцип ослабления корреляций) и условия $R_{\text{корр}} \ll L_0 = \sqrt[3]{V_0}$ («термодинамичности» системы, заключенной в области $V_0$). Так как указанные причины не исчезают и при исследовании дисперсий динамических величин более сложной структуры (например, энергии системы, заключенной внутри области $V_0$), то подмеченная характерная зависимость (если $\overline{\mathscr{F}} \sim N$, то $\overline{(\Delta\mathscr{F})^2} \sim N$; если $\overline{f} \sim N^0 = 1$, то $\overline{(\Delta f)^2} \sim N^{-1}$) все равно возникает вследствие эффективного обрезания на корреляционном радиусе областей интегрирования по пространственным координатам.

Мыслимы, конечно, и иные возможности. Например, пусть при некоторых условиях $R_{\text{корр}}$ увеличивается до размеров $L_0$ или даже неограниченно возрастает. Тогда система, заключенная в $V_0$, уже термодинамической не является (граничные эффекты не пренебрежимы по сравнению с объемными). Выясним, как в этом последнем случае величина $\overline{(\Delta N_0)^2}$ зависит от $\overline{N}_0$. Пусть $\max(F_2(R) - 1) = M$ (заметим, что $M$ — конечная величина, так как по своему вероятностному смыслу функция $F_2(R)$ всюду конечна). Тогда при $\overline{N}_0 = V_0/v \gg 1$ получим

$$\overline{(\Delta N_0)^2} < \overline{N}_0 \left(1 + \frac{V_0}{v} M\right) \cong (\overline{N}_0)^2 M \sim (\overline{N}_0)^2,$$

$$\delta_{N_0} < \sqrt{M} \sim (\overline{N}_0)^0 = 1.$$

Это, конечно, максимальная степень роста величины $\overline{(\Delta N_0)^2}$ по отношению к $\overline{N}_0$, возможны и иные варианты, когда $\overline{(\Delta N_0)^2} \sim (\overline{N}_0)^\alpha$, $1 \leqslant \alpha \leqslant 2$. Флуктуации, соответствующие величине $\alpha > 1$, называются *нетермодинамическими флуктуациями* (рис. 3).

Наконец, расчет флуктуации плотности числа частиц $n = N_0/V_0$, где $V_0 = 1\ см^3$, в термодинамической системе может быть осуществлен по формуле

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{v}\left(1 + \frac{1}{v}\int_0^\infty (F_2(R) - 1)\, 4\pi R^2\, dR\right).$$

Окончательный расчет интеграла возможен после подстановки в эту формулу выражения для парной корреляционной функции $F_2(R)$. Две несложные задачи на эту тему отнесены в раздел упражнений.




**Рис. 3.** Зависимость дисперсии аддитивной величины — числа частиц $N_0$ в объеме $V_0$ от параметра $V_0/R^3_{корр}$

## § 3. Квазитермодинамическая теория флуктуаций

### а) Второе начало термодинамики для неквазистатических процессов

Напомним некоторые основные исходные моменты макроскопической термодинамики неравновесных процессов (см. более подробно т. 1, с. 62).

Рассмотрим два равновесных состояния системы 1 и 2, термодинамические параметры которых отличаются на макроскопические бесконечно малые величины: $S_2 - S_1 = dS$; $\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1 = d\mathscr{E}$; $V_2 - V_1 = dV$ и т. д.

Для квазистатического перехода $1 \to 2$, при котором каждое промежуточное состояние является равновесным, мы имели согласно I и II началам термодинамики

$$\theta\, dS = \delta Q = d\mathscr{E} + p\, dV + A\, da - \mu\, dN.$$

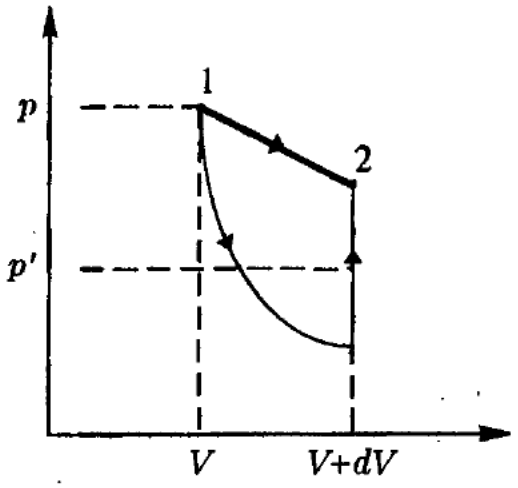



**Рис. 4.** Давление на поршень при квазистатическом (жирная линия) и неквазистатическом (тонкая линия) переходах из состояния 1 в состояние 2

При неквазистатическом переходе (все соответствующие такому переходу величины будем отмечать штрихами), совершаемая системой работа $\delta W' < \delta W = p\, dV + A\, da$ (при неквазистатическом расширении реальное давление газа на поршень $p' < p$ и т. д.), а поглощаемое ею количество тепла $\delta Q' < \delta Q$ (при нестатическом нагревании система не успевает полностью «прогреться»). Эти неравенства выражают так называемые *принцип максимальной работы* и принцип максимального поглощения тепла (максимума величины $\delta W'$ и $\delta Q'$ достигают в случае, когда переход $1 \to 2$ становится квазистатическим), обобщают огромный экспериментальный материал и являются, по существу, своеобразной формулировкой второй части второго начала термодинамики. По аналогии с выражением для квазистатической работы, связанной с расширением системы на величину $dV$, $\delta W_p = p\, dV$ мы можем для неквазистатического расширения на ту же величину $dV$ условно записать

$$\delta W' = p'\, dV,$$

где величина $p'$ (рис. 4) — некоторое среднее за время расширения давления на поршень — может значительно (т. е. не дифференциально) отличаться от исходного давления $p$, причем это отличие обусловлено самим характером нестатического расширения $V \longrightarrow V + dV$ (например, при мгновенном расширении $p' = 0$). Вводя аналогичные по смыслу величины $A'$ и $\mu'$, имеем, согласно второй части второго начала термодинамики,

$$\delta Q = \theta\, dS > \delta Q' = d\mathscr{E} + p'\, dV + A'\, da - \mu'\, dN.$$

Рассмотрим следствия этого неравенства, связанные с установлением при определенных условиях (мы остановимся только на четырех вариантах этих условий) экстремальных свойств некоторых термодинамических величин.

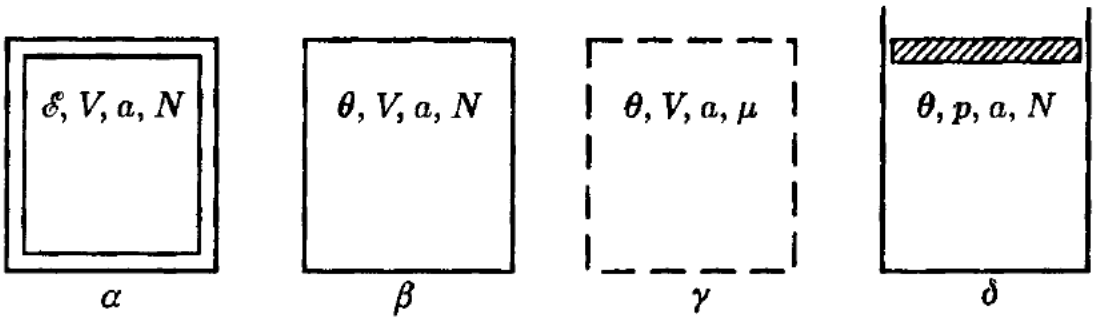



**Рис. 5.** Условные изображения ($\alpha$) — адиабатически изолированной системы (двойные стенки), ($\beta$) — системы в термостате (теплопроводящие стенки), ($\gamma$) — системы с нефиксированным числом частиц (воображаемые стенки), ($\delta$) — системы, в которой подвижный поршень обеспечивает заданное значение давления

$\alpha$) Пусть $d\mathscr{E} = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ (так называемая адиабатически изолированная система), рис. 5 $\alpha$, т. е. по каким-либо причинам изменениями параметров $\mathscr{E}$, $V$, $a$, $N$ можно пренебречь по сраанению с изменениями (или флуктуациями) других величин. Тогда, согласно второй части второго начала термодинамики, в правой части общего неравенства будет стоять ноль, и нестатические процессы будут сопровождаться увеличением энтропии (абсолютная температура $\theta$ всегда положительна)

$$dS > 0,$$

которая будет возрастать до тех пор, пока согласно *нулевому началу термодинамики* система при заданных фиксированных значениях $\{\mathscr{E}, V, a, N\}$ не достигнет своего равновесного состояния. Таким образом,

$$S_{\max} = S_{\text{равновесное}} = S(\mathscr{E}, V, a, N),$$

откуда следуют условие равновесия и условие устойчивости

$$(\delta S)_{\mathscr{E}VaN} = 0, \quad (\delta^2 S)_{\mathscr{E}VaN} < 0,$$

причем вариации производятся по тем параметрам системы, которые при указанных фиксированных условиях могут принимать неравновесные значения, например, величины $\theta$, $p$, $n$ в отдельных частях системы, количества веществ в разных фазах, химический состав реагирующей смеси и т. д., допустимы также искусственные построения (перегородки, поршни и т. д.). Таким образом, выбор параметров, по которым производится варьирование, достаточно произволен и может быть сделан по-разному в зависимости от поставленной конкретной задачи.

Фигурирующая в этой вариационной задаче энтропия «неравновесного» состояния понимается в соответстаии с общим аддитивным характером этой величины

как сумма энтропий отдельных квазиравновесных частей системы (или как соответствующий интеграл от плотности энтропии по пространственной переменной $\mathbf{r}$)

$$S' = \sum_k S_k \to \int_{(V)} s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r},$$

где $s(\mathbf{r})$ — удельная (в расчете на одну частицу) локальная величина энтропии в окрестности точки $\mathbf{r}$, $n(\mathbf{r})$ — локальная плотность числа частиц.

$\beta$) Пусть $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ (система с фиксированным числом частиц в термостате), рис. 5 $\beta$, т. е. по каким-либо причинам мы пренебрегаем изменениями величин $\theta$, $V$, $a$, $N$. Тогда

$$(\theta\, dS > d\mathscr{E})_{\theta V a N}$$

или, вспоминая, что свободная энергия $\mathscr{F}$ связана с внутренней энергией и энтропией соотношением $\mathscr{F} = \mathscr{E} - \theta S$, получим

$$(d\mathscr{F})_{\theta V a N} < 0.$$

Для равновесного же состояния $\mathscr{F} = \mathscr{F}_{\min}$, т. е.

$$(\delta\mathscr{F})_{\theta V a N} = 0, \quad (\delta^2\mathscr{F})_{\theta V a N} > 0.$$

$\gamma$) Пусть $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $d\mu = 0$ — система, выделенная воображаемыми стенками (рис. 5 $\gamma$). Так как в этом случае химический потенциал фиксирован, $\mu = \mu'$, то

$$(\theta\, dS > d\mathscr{E} - \mu\, dN)_{\theta V a \mu},$$

откуда, вводя термодинамический потенциал $\Omega = \mathscr{F} - \mu N$, получаем

$$(d\Omega)_{\theta V a \mu} < 0,$$

т. е. при достижении равновесного состояния при указанных условиях минимальное свое значение принимает потенциал $\Omega = \Omega_{\min}$, поэтому

$$(\delta\Omega)_{\theta V a \mu} = 0, \quad (\delta^2\Omega)_{\theta V a \mu} > 0.$$

$\delta$) Система «под поршнем» (рис. 5 $\delta$): $d\theta = 0$, $dp = 0$, $da = 0$, $dN = 0$.

Так как в этом случае давление фиксировано, т. е. $p = p'$, то, вводя потенциал Гиббса $\mathscr{G} = \mathscr{E} - \theta S + pV$, получим из основного неравенства

$$(d\mathscr{G})_{\theta p a N} < 0,$$

и равновесное термодинамически устойчивое состояние системы определяется условиями $\mathscr{G} = \mathscr{G}_{\min}$,

$$(\delta\mathscr{G})_{\theta p a N} = 0, \quad (\delta^2\mathscr{G})_{\theta p a N} > 0.$$

В приложениях выбор конкретного варианта вариационной задачи производится в соответствии с целями исследования, а также из соображений удобства. Заметим, что экстремальные свойства термодинамических потенциалов проявляются только при специальных условиях, фиксирующих как раз те термодинамические переменные, в которых данная величина при наступлении равновесия является термодинамическим потенциалом (или характеристической функцией).

## б) Общая формула для вероятности флуктуационного отклонения от равновесного состояния

Рассмотрим теперь случай, когда флуктуационное отклонение системы от равновесного состояния, не являясь в общем случае однородным по системе, может быть охарактеризовано набором локальных значений термодинамических параметров. Более конкретно, мы будем предполагать следующее.

1) Флуктуационные отклонения от равновесного в целом состояния системы являются крупномасштабными, т. е. такими, что каждая из областей системы, в которой произошли отклонения значений термодинамических параметров от их равновесных величин, является также термодинамической системой. Предельный размер этого минимального масштаба установить в рамках нашего рассмотрения, конечно, невозможно. Перейдя к кинетической теории, мы покажем, что локальные термодинамические состояния устанавливаются в областях, линейные размеры которых $\Delta x$ превышают среднюю длину свободного пробега, т. е.

$$\Delta x \gg \lambda \sim \lambda_{\text{св. пр}}.$$

2) Рассматриваемые флуктуационные отклонения с микроскопической точки зрения являются медленными, так что все рассматриваемые интервалы времени

$$\Delta t \gg \tau' \sim \tau_{\text{св. пр}},$$

где $\tau'$ — время микроскопической релаксации, связанной с «образованием» локального термодинамического состояния в области $\Delta\mathbf{r}$. Это ограничение «медленными» флуктуациями позволит нам воспользоваться не только термодинамическим способом описания каждой из областей системы, но и использовать понятие квазистатического процесса (т. е. время $t$ как динамический параметр для описания этих процессов уже не понадобится).

3) Мы будем полагать флуктуации не только крупномасштабными и квазистатическими, но и происходящими независимо друг от друга, что можно оправдать в случае, когда эти флуктуационные отклонения малы и происходят достаточно быстро по сравнению с общим временем релаксации системы.

Пункты 1) и 2) по своему физическому содержанию являются условиями гидродинамического приближения: в уравнениях гидродинамики фигурируют локальные термодинамические переменные, а величины $d\mathbf{r}$ и $dt$ удовлетворяют условиям 1) и 2). Однако в гидродинамике изучаются регулярные процессы (не обязательно обратимые), у нас же — случайные флуктуации, тепловой «шум» статистической системы, т. е. процесс, в принципе нерегулируемый и во всех деталях не воспроизводимый. Таким образом, мы имеем следующую ситуацию: равновесное состояние системы характеризуется всюду одинаковыми значениями температуры $\theta$ и плотности $\mathbf{r} = 1/v$ (а следовательно, и одинаковыми значениями давления $p = p(\theta, v)$, удельных величин $s = s(\theta, v)$, $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$ и т. д.). Отклоненное от равновесия состояние, вероятность существования которого мы собираемся определить, описывается как бы топографической картой (только уже трехмерной) или трехмерной фотографией распределений локальных значений температуры $\theta(\mathbf{r})$ и плотности $n(\mathbf{r}) = 1/v(\mathbf{r})$ (а следовательно, и определяемыми в соответствии с термодинамическими формулами локальными значениями $p(\mathbf{r}) = p(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r}))$, $s(\mathbf{r}) = s(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r}))$ и т. д.).

Пункт 3) позволяет пренебречь потоковыми процессами между отдельными областями системы, т. е. вкладами, пропорциональными пространственным градиентам термодинамических величин, что значительно упрощает все дальнейшее рассмотрение (простейший вариант их учета произведен в задаче 44). Помимо

упомянутого выше (хотя это уже «мелочь»), ограничение 3) позволяет еще более упростить нашу задачу, именно, вместо пространственной «карты» непрерывно распределенных локальных значений термодинамических параметров оно позволяет рассматривать простейшие реализации флуктуаций — флуктуационные отклонения в отдельной локальной области, происходящие на фоне в остальном однородной равновесной системы, а более сложные случаи считать наложением простейших.

Следуя традиции, оправдавшей себя при введении канонических распределений (см. т. 2, гл. 1), рассмотрим сначала изолированную равновесную статистическую систему (см. рис. 5 $\alpha$), т. е. систему, макроскопическое состояние которой определяется заданными параметрами $(\mathscr{E}, V, a, N)$. Ради технического удобства параметр $a$ временно отмечать не будем. Согласно микроканоническому распределению Гиббса все микроскопические реализации этого состояния, сосредоточенные в энергетическом слое $(\mathscr{E}, \mathscr{E}+\delta\mathscr{E})$, равновероятны, а число всех этих состояний определяет статистический вес данного макроскопического состояния системы $\Gamma(\mathscr{E}, V, N)$. Однако равновесному термодинамическому состоянию системы, обладающему всеми характерными для него свойствами (см. т. 1, § 1), которое мы условно будем называть 0-состоянием (состоянием с нулевым отклонением от равновесного в любой точке внутри системы), отвечает только часть этих реализаций, которая составляет лишь главную асимптотическую (в предельном статистическом понимании) часть от статистического веса Г. Именно эта часть статистического веса связана с равновесным (а значит, в удельном выражении пространственно однородным) значением энтропии

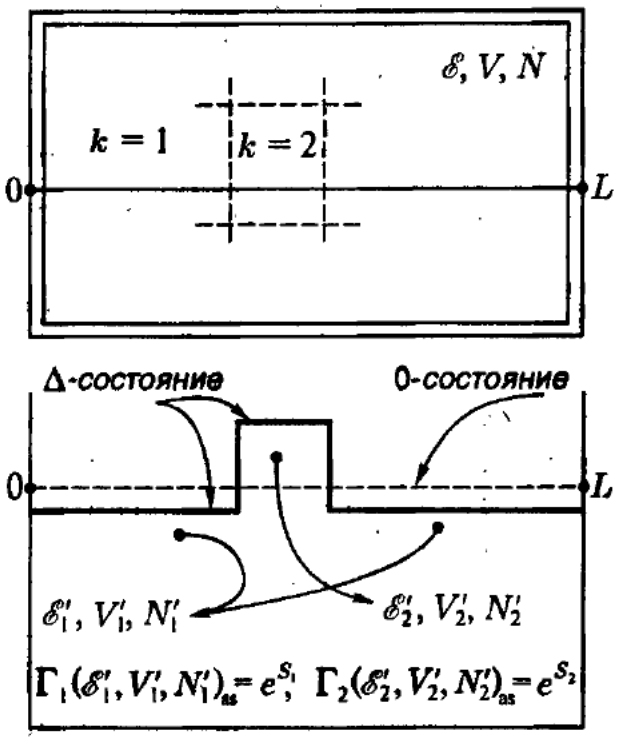



**Рис. 6.** Выделение в изолированной системе областей с отклоненными от равновесных значениями термодинамических параметров в простейшем случае двух значений $k$

$$\Gamma_{as} = e^{S}, \quad S(\mathscr{E}, V, N) = Ns(\varepsilon, v),$$

где $\varepsilon = \mathscr{E}/N$, $v = V/N$ и все удельные величины, характеризующие это состояние, во всех точках системы имеют одни и те же постоянные значения.

Рассмотрим теперь состояние системы, характеризуемое теми же значениями общих термодинамических параметров $(\mathscr{E}, V, N)$, но локальные характеристики в котором отличаются от соответствующих равновесных пространственно однородных значений. Для фиксации этого состояния можно мысленно разделить всю систему на участки «$k$» (см. рис. 6), которых может быть сколько угодно, но, как уже указывалось ранее, достаточно и двух (нарисованного на рис. 6 «кусочка» и остальной части системы), и в каждой из этих подсистем задать отклоненные от равновесных значения энергии $\mathscr{E}_k' = \mathscr{E}_k + \Delta\mathscr{E}_k$, объема $V_k' = V_k + \Delta V_k$ и числа частиц $N_k' = N_k + \Delta N_k$. Как $\Delta$-отклоненные (со штрихами), так и равновесные значения (без штрихов) этих величин в изолированной системе подчинены общим условиям

$$\sum_k \mathscr{E}_k' = \sum_k \mathscr{E}_k = \mathscr{E}, \quad \sum_k V_k' = \sum_k V_k = V, \quad \sum_k N_k' = \sum_k N_k = N.$$

Хотя ни одно из этих отклоненных состояний не входит в множество $\Gamma_{as}(\mathscr{E}, V, N)$, образующее 0-состояние, они входят в общую совокупность состояний, характеризуемых параметрами $(\mathscr{E}, V, N)$ и полным статистическим весом $\Gamma(\mathscr{E}, V, N)$. Среди этих не принадлежащих $\Gamma_{as}$ состояний выберем такие, которые соответствуют в каждой из $k$-областей заданным отклоненным значениям $(\mathscr{E}'_k, V'_k, N'_k)$, а среди них выберем только те, которые образуют локальное термодинамическое состояние в этих $k$-подсистемах (условно назовем их $\Delta$-состояниями). Главная асимптотика числа таких состояний для каждой из подсистем связана с термодинамической энтропией подсистем соотношением

$$(\Gamma'_k)_{as} = e^{S_k},$$

а полное число реализаций данного $\Delta$-состояния для всех $k$-подсистем вместе (т. е. для всей системы в целом) будет равно

$$\Gamma_\Delta \equiv \Gamma'_{as} = \prod_k (\Gamma'_k)_{as} = \exp\left\{\sum_k S_k\right\} = e^{S'},$$

где $S' = \sum_k S_k$ — отклоненная от значения энтропии $S$ равновесного $\Delta$-состояния полная энтропия заданного с помощью набора величин $(\mathscr{E}'_k, V'_k, N'_k)$ термодинамического $\Delta$-состояния системы, определяемая естественным образом как сумма термодинамических энтропий всех составляющих ее подсистем.

Поясним еще раз сказанное выше с помощью схемы, представленной на рис. 7. Область, заключенная внутри большого круга $\Sigma$, условно представляет множество всех микроскопических реализаций макросостояния $(\mathscr{E}, V, N)$. Числом элементов этого множества является статистический вес $\Gamma$. Заштрихованная область, ограниченная $\Sigma_0$, — множество состояний, соответствующих равновесному термодинамическому состоянию системы. Число элементов в нем равно $\Gamma_0 = (\Gamma)_{as}$. Множество состояний, соответствующих данному набору значений $(\mathscr{E}'_k, V'_k, N'_k)$, на схеме ограничено линией $\Sigma'$ (число элементов $\Gamma'$), а множество реализаций термодинамического $\Delta$-состояния представлено заштрихованной областью, ограниченной $\Sigma'_0$ (число элементов в нем равно $\Gamma_\Delta = \Gamma'_{as}$).

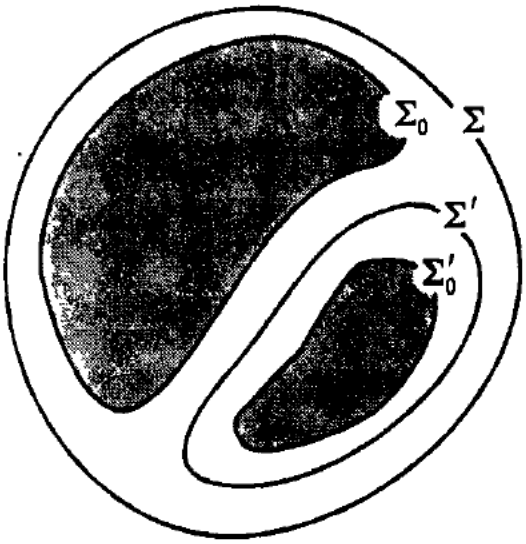



**Рис. 7.** Условная схема множеств состояний, соответствующих макроскопическому состоянию $(\mathscr{E}, V, N)$ изолированной системы

Чтобы определить вероятность $w_\Delta$ данного термодинамического $\Delta$-состояния, учтем, что все рассматриваемые нами микроскопические состояния (не только те, которые составляют 0- и $\Delta$-состояния, но и любые нетермодинамические состояния из общего числа $\Gamma$) *равновероятны* согласно микроканоническому распределению Гиббса

$$w_n(\mathscr{E}, V, N) = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n(N))}{\Gamma(\mathscr{E}, V, N)}.$$

Чтобы получить искомую вероятность заданного $\Delta$-отклонения, просуммируем эту величину по тем микроскопическим состояниям системы $n$, которые соответствуют заданным значениям $(\mathscr{E}'_k, V'_k, N'_k)$ во всех $k$-областях системы, удовлетворяющим дополнительным условиям $\sum_k \mathscr{E}'_k = \mathscr{E}$, $\sum_k V'_k = V$, $\sum_k N'_k = N$ (такое суммирование

условно обозначим символом $n(\Delta)$). Тогда для вероятности данного $\Delta$-отклонения получим

$$\tilde{w} = \sum_{n(\Delta)} \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_k)}{\Gamma} = \frac{\Gamma'_{as}}{\Gamma}.$$

К сожалению, выполнить нормировку этого «распределения» по $\Delta$-состояниям практически невозможно, так как нормировочное условие включает помимо суммирования по всем возможным $\Delta$-состояниям еще и сумму по всем нетермодинамическим реализациям макроскопического состояния $(\mathscr{E}, V, N)$. На практике, как мы увидим ниже, нормировка достаточно просто выполняется в каждом конкретном случае. Поэтому, особенно не огорчаясь по поводу потери нормировки, можно в качестве исходной формулы теории флуктуаций использовать не написанное выше выражение для вероятности $\tilde{w}$, а ненормированный ее вариант $w_\Delta$, в котором вместо статистического веса $\Gamma(\mathscr{E}, V, N)$ в знаменателе стоит его главная асимптотика $\Gamma_{as}(\mathscr{E}, V, N)$:

$$\tilde{w} = \frac{\Gamma'_{as}}{\Gamma} \sim w_\Delta = \frac{\Gamma'_{as}}{\Gamma_{as}} = e^{S'-S} = e^{\Delta S}.$$

Эта основная для всего формализма теории термодинамических флуктуаций формула называется формулой Эйнштейна (A. Einstein, 1910). Она выражает естественное следствие так называемого принципа Больцмана (L. Boltzmann), связывающего величину энтропии системы с вероятностью ее макросостояния (в наших обозначениях — со статистическим весом, $S = \ln \Gamma$). Справедливости ради следует заметить, что упомянутый принцип Больцмана был впервые сформулирован Планком (M. Planck, 1900) в виде $S = -k \ln W$ (у нас $W = 1/\Gamma$), где $k$ — им же введенная константа, которую «по понятным причинам называют постоянной Больцмана» (слова М. Планка).

Следует заметить также, что мы написали эту формулу не на основе интуитивных соображений, как это обычно делалось в прежние времена, а связали ее непосредственно с микроканоническим распределением Гиббса и в рамках оговоренных нами условий 1)–3) тем самым свели на нет ее «полуфеноменологический» характер.

### в) Зависимость $w_\Delta$ от интенсивности малых флуктуаций

Предположим сначала, что отклонение изолированной системы от равновесного состояния может быть количественно охарактеризовано только одним параметром $\xi$, таким, что равновесному состоянию соответствует значение $\xi = 0$. Тогда имеем

$$S = S(0),$$

$$S' = S(\xi) = S(0) + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} \cdot \xi + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=0} \cdot \xi^2 + \dots.$$

Согласно второй части второго начала термодинамики энтропия $S(\xi)$ при значении $\xi = 0$ достигает своего максимального значения, поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=0} = -\lambda < 0.$$

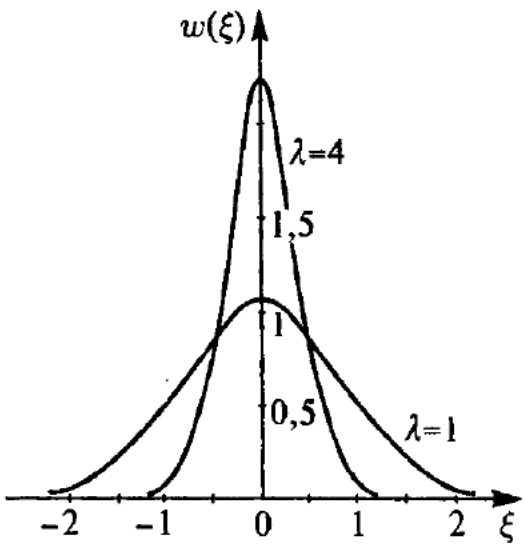



**Рис. 8.** Распределение плотности вероятности $w(\xi)$ флуктуационного отклонения величины $\xi$ от своего нулевого среднего значения для случая $\lambda = 1$ $\left(\sqrt{\overline{\xi^2}} = 1\right)$ и $\lambda = 4$ $\left(\sqrt{\overline{\xi^2}} = 1/2\right)$

Записывая теперь формулу Эйнштейна в виде нормированной на единицу вероятности обнаружить систему «в состоянии $(\xi, \xi + d\xi)$», мы приходим, естественно, к гауссову распределению (рис. 8)

$$w(\xi)\, d\xi = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\lambda\xi^2\right\} d\xi$$

с дисперсией

$$\overline{(\Delta\xi)^2} = \overline{\xi^2} = \frac{1}{\lambda}.$$

Если отклонение от равновесного состояния характеризуется несколькими параметрами

$$\xi = \{\xi_k\},$$

то в экспоненте функции распределения по $\xi$ появится квадратичная форма (коэффициенты при первых степенях $\xi_k$ равны нулю в силу условий равновесия)

$$w(\ldots, \xi_k, \ldots) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{kl} \lambda_{kl}\, \xi_k \xi_l\right\},$$

которая в силу условий устойчивости равновесного состояния должна быть положительно определенной. Квадратичная форма $\sum \lambda_{kl}\xi_k\xi_l$, вообще говоря, может быть диагонализована с помощью линейного преобразования $\{\xi_k\} \to \{\eta_k\}$. В этих новых переменных вероятность отклонения от равновесного состояния представится как произведение гауссовых распределений

$$w(\ldots, \eta_k, \ldots) = \prod_k w(\eta_k) = \prod_k \sqrt{\frac{\lambda_k}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\lambda_k \eta_k^2\right\},$$

а условие термодинамической устойчивости (или максимума энтропии) будет заключаться в требовании положительности всех коэффициентов $\lambda_k > 0$. Каждая из величин $\lambda_k$ в процессе диагонализации выражается через коэффициенты $\lambda_{kl}$ исходной квадратичной формы, которые в свою очередь представляют частные производные энтропии по соответствующим параметрам $\xi_k$ и в конечном счете выражаются через какие-либо физические характеристики системы. Мы остановимся более подробно на этих условиях при рассмотрении конкретных примеров.

## г) Общая формула для малых термодинамических флуктуаций в неизолированной системе

Для получения упомянутой в заглавии формулы воспользуемся приемом, в идейном отношении аналогичным использованному при переходе от микроканонического распределения к каноническому. Выделим в изолированной в целом системе некоторую макроскопическую часть и предположим, что именно в этой части произошло локальное флуктуационное отклонение параметров состояния от их равновесных значений, т. е. разделим исходную систему только на две равновесные подсистемы, состояние одной из которых нас, собственно, и будет интересовать, в то время как второй части отводится роль «термостата».

Сам способ «выделения» рассматриваемой области мы сейчас не конкретизируем, он может быть любым из упомянутых в § 3, т. е. состояние выделяемой области может быть охарактеризовано набором термодинамических переменных $\{\theta, V, N\}$, $\{\theta, V, \mu\}$, $\{\theta, p, N\}$ или еще каким-либо из не упомянутых в § 3.

Так как параметры $\Delta$-отклонения в каждой из подсистем не произвольны, а связаны условием сохранения полных значений энергии, объема и числа частиц, то (параметры термостата снабжены индексом $T$, параметры выделенной системы — без индекса)

$$\Delta\mathscr{E}_T = -\Delta\mathscr{E}, \quad \Delta V_T = -\Delta V, \quad \Delta N_T = -\Delta N.$$

Разделение изолированной системы на две подсистемы, конечно, достаточно произвольно. Используя этот произвол и интересуясь $\Delta$-отклонениями только в выделенной подсистеме, можно воспользоваться идеей дарвин-фаулеровской предельной процедуры, сделав термостат неограниченно большим (два частных, но характерных примера, когда термостат и система соизмеримы, рассмотрены в задачах 38 и 39), таким, что $N_T/N \to \infty$ при любом конечном $N$. Этот вспомогательный предельный переход надо понимать в следующем смысле: для системы величина $|\Delta N/N|$ мала, но конечна (это — заданное отклонение), для термостата же

$$\left|\frac{\Delta N_T}{N_T}\right| = \left|\frac{\Delta N}{N_T}\right| = \left|\frac{\Delta N}{N}\right| \cdot \frac{N}{N_T} \to 0$$

при любом заданном значении $\Delta N/N$.

Технический выигрыш от такого выбора модели термостата состоит в том, что в пределе $N_T/N \to \infty$ неаддитивные его параметры с точностью до членов $O(N/N_T)$ при любом заданном отклонении $\Delta N, \Delta V$ и $\Delta\mathscr{E}$ сохраняют свои равновесные значения

$$p_T = p, \quad \theta_T = \theta, \quad \mu_T = \mu.$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть частный пример, когда интересующая нас подсистема отделена от термостата, например, воображаемыми стенками (см. рис. 5 $\gamma$ или рис. 9). Тогда для отклоненной в результате флуктуации $\Delta N$ термодинамической величины давления в термостате $p'_T$ (или какой-нибудь другой аддитивной величины) будем иметь

$$p'_T = p_T\left(\theta, \frac{N_T + \Delta N_T}{V_T}\right) = p_T\left(\theta, n_T + n_T\frac{\Delta N_T}{N_T}\right) =$$
$$= p(\theta, n) + \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_\theta \cdot n\frac{\Delta N_T}{N_T} \to p(\theta, n) = p.$$

В связи со сказанным выше, для разности энтропий двух бесконечно близких равновесных состояний термостата согласно второму началу термодинамики имеем

$$\Delta S_T = \frac{1}{\theta_T}(\Delta\mathscr{E}_T + p_T\Delta V_T - \mu_T\Delta N_T) = \frac{1}{\theta}(-\Delta\mathscr{E} - p\Delta V + \mu\Delta N),$$

т. е. индекс $T$ в выражении для $\Delta S$ вообще исчезает, откуда, согласно формуле Эйнштейна, вероятность $\Delta$-отклонения приобретает вид (с учетом того, что $\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_T + \Delta S$)

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{\theta}(\Delta\mathscr{E} + p\Delta V - \mu\Delta N - \theta\Delta S)\right\}. \qquad (*)$$

Эта формула, являясь, по существу, промежуточной, уже представляет интерес хотя бы в том отношении, что она определяет вероятность заданного термодинамического $\Delta$-отклонения только через параметры интересующей нас подсистемы. Так как

$$d\mathscr{E} = \theta\, dS - p\, dV + \mu\, dN,$$

то, как и следовало ожидать, линейных по $\Delta$-отклонениям членов экспонента $(*)$ не содержит, так как $\Delta_1\mathscr{E} = \theta\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N$. Чтобы выделить в ней квадратичную форму, проще всего выбрать в качестве независимых термодинамических параметров тройку величин $x = (x_1, x_2, x_3) = (S, V, N)$ и учесть в $\Delta\mathscr{E}$ следующие за линейными члены по $\Delta x = (\Delta S, \Delta V, \Delta N)$. Заметим, что фигурирующие в $(*)$ значения $p, \mu, \theta$ являются равновесными значениями и $\Delta$-поправок к ним нет. Тогда $\partial\mathscr{E}/\partial x = (\theta, -p, \mu)$ и

$$\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E}(x + \Delta x) - \mathscr{E}(x) = \Delta_1\mathscr{E} + \Delta_2\mathscr{E} + \ldots = \\ = \sum_i \frac{\partial\mathscr{E}}{\partial x_i}\Delta x_i + \frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial x_i \partial x_j}\Delta x_i \Delta x_j + \ldots .$$

Учитывая, что линейные части приращений производных от внутренней энергии определяются соотношением

$$\Delta_1\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial x_i}\right) = \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial x_i}\right)\cdot\Delta x_j = (\Delta\theta, -\Delta p, \Delta\mu),$$

где указанные изменения температуры, давления и химического потенциала являются линейными частями изменения этих величин для рассматриваемой подсистемы, связанного с заданным изменением ее параметров $\Delta x = (\Delta S, \Delta V, \Delta N)$, получаем, что с точностью до второго порядка по $\Delta$-отклонениям

$$\Delta\mathscr{E} = \theta\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N + \frac{1}{2}(\Delta\theta\Delta S - \Delta p\Delta V + \Delta\mu\Delta N) + \ldots,$$

откуда следует (после подстановки $\Delta\mathscr{E}$ в формулу $(*)$) окончательная формула для вероятности флуктуации в неизолированной системе

$$w_\Delta \sim \exp\left\{\frac{\Delta p\Delta V - \Delta\theta\Delta S - \Delta\mu\Delta N}{2\theta}\right\}.$$

Полученная формула очень удобна при решении целого ряда конкретных задач (см. задачи 30–39), так как, задавая какой-нибудь конкретный тип отклонения от равновесного состояния, мы без труда сводим ее к гауссовому распределению $\exp\{-\frac{1}{2}\lambda\xi^2\}$, рассмотренному в § 3, с готовым выражением для дисперсии $\overline{\xi^2} = 1/\lambda$. Заметим, что стоящее в экспоненте формулы для $w_\Delta$ выражение можно, исключив величины $\Delta S$ и $\Delta\mu$, привести к квадратичной форме относительно $\Delta$-изменений непосредственно измеряемых на практике величин, например, $\Delta\theta$, $\Delta V$ или $\Delta N$. Это сделано в задаче 37. Здесь же мы получим этот «улучшенный» вариант $w_\Delta$, как бы снова начиная с исходных позиций, с тем, чтобы еще раз повторить основные идеи излагаемой теории флуктуаций, а потом уже подвести общие итоги.

Итак, рассмотрим равновесную изолированную систему (заданы параметры $\mathscr{E}_{\text{общ}}, V_{\text{общ}}, N_{\text{общ}}$) и среди всех ее микросостояний, распределение по которым полагается микроканоническим

$$w_n = \frac{\Delta(\mathscr{E}_{\text{общ}} - E_n)}{\Gamma},$$

выберем сначала те, которые соответствуют термодинамически равновесному состоянию системы (число этих состояний $\Gamma_{as} = \Gamma_0$). Для этих 0-состояний выполняется принцип термодинамической аддитивности

$$S_{\text{общ}} = S_T + S; \quad S_T = N_T s(\varepsilon, v); \quad S = N s(\varepsilon, v),$$

где $\varepsilon = \mathscr{E}_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$ и $v = V_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$. Разделим представленную на рис. 9 систему (можно мысленно) на две — термостат и систему, состояния которой нас будут интересовать, и среди оставшихся $\Gamma - \Gamma_0$ состояний выберем те, которые соответствуют измененным значениям параметров подсистем

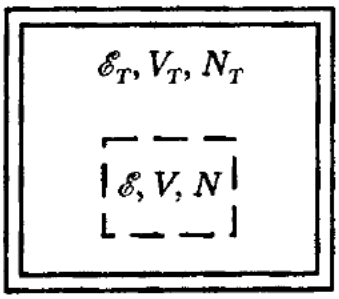



**Рис. 9.** Выделение в изолированной системе части, для которой производится расчет вероятности термодинамической флуктуации ее состояния

$$\mathscr{E}'_T = \mathscr{E}_T - \Delta\mathscr{E}, \quad \mathscr{E}' = \mathscr{E} + \Delta\mathscr{E}; \quad V'_T = V_T - \Delta V, \quad V' = V + \Delta V;$$
$$N'_T = N_T - \Delta N, \quad N' = N + \Delta N,$$

а из них — только те, которые соответствуют термодинамическим $\Delta$-состояниям каждой из подсистем (число таких $\Delta$-состояний мы обозначали символом $\Gamma_\Delta$), для которых также имеет место принцип термодинамической аддитивности,

$$S'_T = N'_T s(\varepsilon'_T, v'_T), \quad S' = N' s(\varepsilon', v').$$

Здесь новые значения удельной энергии и удельного объема для выделенной системы определяются соотношениями

$$\varepsilon' = \frac{\mathscr{E} + \Delta\mathscr{E}}{N + \Delta N} = \varepsilon + \Delta_1\varepsilon - \frac{\Delta N}{N}\Delta_1\varepsilon + \dots,$$

$$v' = \frac{V + \Delta V}{N + \Delta N} = v + \Delta_1 v - \frac{\Delta N}{N}\Delta_1 v + \dots,$$

где

$$\Delta_1\varepsilon \equiv \Delta_1\left(\frac{\mathscr{E}}{N}\right) = \left(\frac{\Delta\mathscr{E}}{\mathscr{E}} - \frac{\Delta N}{N}\right)\varepsilon; \quad \Delta_1 v \equiv \Delta_1\left(\frac{V}{N}\right) = \left(\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta N}{N}\right)v$$

и для термостата — сразу с учетом дарвин-фаулеровской предельной процедуры (в принципе не обязательной)

$$\varepsilon'_T = \frac{\mathscr{E}_T - \Delta\mathscr{E}}{N_T - \Delta N} = \varepsilon - \frac{N}{N_T}\Delta_1\varepsilon + O\left(\frac{N^2}{N_T^2}\right)$$

$$v'_T = \frac{V_T - \Delta V}{N_T - \Delta N} = v - \frac{N}{N_T}\Delta_1 v + O\left(\frac{N^2}{N_T^2}\right).$$

Энтропия такого термодинамического $\Delta$-состояния равна

$$S'_{\text{общ}} = (N_T - \Delta N)s(\varepsilon'_T, v'_T) + (N + \Delta N)s(\varepsilon', v') =$$
$$= (N_T - \Delta N)\cdot\left(s - \frac{\partial s}{\partial\varepsilon}\frac{N}{N_T}\Delta_1\varepsilon - \frac{\partial s}{\partial v}\frac{N}{N_T}\Delta_1 v + O\left(\frac{N^2}{N_T^2}\right)\right) +$$
$$+ (N + \Delta N)\cdot\left(s + \frac{\partial s}{\partial\varepsilon}\Delta_1\varepsilon - \frac{\partial s}{\partial\varepsilon}\frac{\Delta N}{N}\Delta_1\varepsilon + \frac{\partial s}{\partial v}\Delta_1 v - \frac{\partial s}{\partial v}\frac{\Delta N}{N}\Delta_1 v + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 s}{\partial\varepsilon^2}\frac{1}{2}(\Delta_1\varepsilon)^2 + \frac{\partial^2 s}{\partial\varepsilon\partial v}\cdot\Delta_1\varepsilon\Delta_1 v + \frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\cdot\frac{1}{2}(\Delta_1 v)^2 + \dots\right).$$

Приводя подобные члены, сразу замечаем, что нулевые по $\Delta$-отклонениям члены соответствуют значению равновесной энтропии

$$S_{\text{общ}} = (N_T + N)s(\varepsilon, v),$$

линейные члены взаимно уничтожаются, как это заранее и предполагалось, и взаимно уничтожаются квадратичные члены типа $\Delta N \Delta_1 \varepsilon$ и $\Delta N \Delta_1 v$. Поэтому вероятность $w_\Delta$ обнаружить систему в термодинамическом $\Delta$-состоянии будет равна

$$w_\Delta = \sum_{n(\Delta)} w_n = \frac{\Gamma_\Delta}{\Gamma} \sim \exp\{\Delta S_{\text{общ}}\},$$

где

$$\Delta S_{\text{общ}} = \frac{N}{2}\left[\frac{\partial^2 s(\varepsilon, v)}{\partial \varepsilon^2}(\Delta\varepsilon)^2 + \frac{\partial^2 s(\varepsilon, v)}{\partial v^2}(\Delta v)^2 + 2\frac{\partial^2 s(\varepsilon, v)}{\partial \varepsilon \partial v}\Delta\varepsilon\Delta v\right].$$

Используя методы макроскопической термодинамики, преобразуем это выражение для $\Delta S_{\text{общ}}$ так, чтобы в качестве $\Delta$-параметров фигурировали бы не $\Delta\varepsilon$ и $\Delta v$, а величины $\Delta\theta$ и $\Delta v$. Вспоминая, что $\partial\varepsilon(\theta, v)/\partial\theta = c_{VN}$, имеем сразу

$$\Delta_1\varepsilon = c_{VN}\Delta\theta + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta \Delta v.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}\right)_v = \frac{1}{\theta} = \beta, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\varepsilon = \frac{p}{\theta} = \beta p,$$

что вдоль $\varepsilon = \text{const}$

$$\Delta\theta = -\frac{1}{c_{VN}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta \Delta v$$

и что для тройки термодинамических параметров

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1,$$

имеем для коэффициентов полученной выше квадратичной формы

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2}\right)_v = \left(\frac{\partial\beta}{\partial\varepsilon}\right)_v = -\frac{1}{\theta^2 c_{VN}};$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial\varepsilon\,\partial v} = \left(\frac{\partial\beta}{\partial v}\right)_\varepsilon = \frac{1}{\theta^2 c_{VN}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta;$$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)_\varepsilon = \left(\frac{\partial(\beta p)}{\partial v}\right)_\varepsilon = -\frac{1}{\theta^2 c_{VN}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta^2 + \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta.$$

Поэтому после подстановки в $\Delta S_{\text{общ}}$ имеем

$$\Delta S_{\text{общ}} = \frac{N}{2}\Bigg[-\frac{1}{\theta^2 c_{VN}}\left(c_{VN}^2(\Delta\theta)^2 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta^2(\Delta v)^2 + 2c_{VN}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta \Delta\theta\Delta v\right) -$$
$$-\frac{1}{\theta^2 c_{VN}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta^2(\Delta v)^2 + \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta(\Delta v)^2 +$$
$$+2\frac{1}{\theta^2 c_{VN}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta\left(c_{VN}\Delta\theta\Delta v + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_\theta(\Delta v)^2\right],$$

откуда после взаимного уничтожения членов с $\Delta\theta\Delta v$ и приведения подобных членов, пропорциональных $(\Delta v)^2$, получаем искомую формулу

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{Nc_{VN}}{\theta^2}(\Delta\theta)^2 - \frac{1}{2}\frac{N}{\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta (\Delta v)^2\right\}.$$

Нельзя сказать, что эта формула лучше формулы для $w_\Delta$ в неизолированной системе, которую мы получили ранее: они исходят из одних и тех же идей и просто эквивалентны (см. задачу 37, а также 31 и 32). Несколько долгий, хотя и несложный способ ее получения был выбран нами для того, чтобы еще раз напомнить об этих идеях. В качестве параметров $\xi$ можно взять $\xi = \Delta\theta$, можно $\xi = \Delta v$, можно какую-либо их комбинацию $\xi = a\Delta\theta + b\Delta v$ в зависимости от характера того отклонения, вероятность обнаружить которое мы хотим определить. Полученную формулу мы обсудим более подробно в упомянутых выше задачах, а сейчас отметим только, что ее вид свидетельствует о независимости $\Delta$-отклонений по температуре и удельному объему (или плотности): распределение $w_\Delta$ распалось на два независимых гауссовых распределения, $w(\Delta\theta, \Delta v) = w(\Delta\theta)\cdot w(\Delta v)$, так что корреляций отклонений $\Delta\theta$ и $\Delta v$ не происходит, $\overline{\Delta\theta\Delta v} = \overline{\Delta\theta}\cdot\overline{\Delta v} = 0$.

Прежде чем перейти к общему обсуждению полученных результатов, рассмотрим два простейших, но достаточно характерных примера использования формулы для $w_\Delta$.

Пусть по каким-либо причинам флуктуациями объема и числа частиц можно пренебречь. Тогда из полученной выше формулы для $w_\Delta$ сразу получаем гауссово распределение по оставшейся «степени свободы» $\Delta\theta$:

$$w_\Delta\big|_{NV} \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{C_{VN}}{\theta^2}(\Delta\theta)^2\right\},$$

откуда для дисперсии и относительной флуктуации температуры получаем

$$\overline{(\Delta\theta)^2_{NV}} = \frac{\theta^2}{C_{VN}} = \frac{\theta^2}{Nc_{VN}}; \quad \delta_\theta\big|_{NV} = \frac{1}{\sqrt{C_{VN}}} = \frac{1}{\sqrt{N}\sqrt{c_{VN}}}.$$

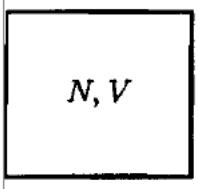



**Рис. 10.** Условное изображение системы, в которой число частиц и объем не флуктуируют, $\Delta N = 0$, $\Delta V = 0$

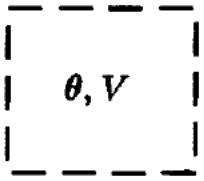



**Рис. 11.** Условное изображение системы, в которой температура и объем не флуктуируют, $\Delta\theta = 0$, $\Delta V = 0$

Пусть теперь фиксированными считаются объем $V$ и температура $\theta$. Тогда, записывая изменение удельного объема в виде $(\Delta v)_V = \Delta(V/N)_V = -(V/N^2)\cdot\Delta N$, получим гауссово распределение по $\Delta N$,

$$w_\Delta\big|_{V\theta} \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{v^2}{N\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta (\Delta N)^2\right\},$$

откуда следуют выражения для флуктуаций числа частиц в системе, выделенной воображаемыми стенками

$$\overline{(\Delta N)^2}\big|_{\theta V} = N\frac{\theta}{v}\frac{1}{\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}, \quad \delta_N\big|_{\theta V} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{\frac{\theta}{v^2\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}}.$$

Если учесть, что

$$d\mu = v\,dp - s\,d\theta \quad \text{и} \quad p = p\left(\theta, \frac{V}{N}\right) = p(\theta, v),$$

вследствие чего

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\theta V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\theta V} = -v\frac{V}{N^2}\frac{\partial p(\theta, v)}{\partial v} = \frac{v^2}{N}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta},$$

то полученную формулу для $\overline{(\Delta N)^2_{\theta V}}$ можно свести к той

$$\overline{(\Delta N)^2_{\theta V}} = \theta\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{\theta V},$$

которую мы получали ранее (см. также задачу 10) с помощью большого канонического распределения Гиббса без каких-либо аппроксимаций.

### д) Обсуждение

Сделаем несколько замечаний относительно предложенного метода оценки флуктуаций термодинамических величин.

1) Любая из форм для $w_\Delta$, рассмотренная в этом параграфе, в конечном счете сводилась к гауссову распределению, в котором функция в экспоненте является величиной, пропорциональной первой степени аддитивного параметра $N$ (или $V$):

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(f - \bar{f})^2}{\overline{(\Delta f)^2}}\right\} \sim \exp\{-AN\}.$$

Отсюда следует, что если величина $\bar{f}$ является термодинамической величиной аддитивного типа, $f = \mathscr{F}$, т. е. такой, что $\bar{\mathscr{F}} \sim N$, тогда

$$\overline{(\Delta \mathscr{F})^2} \sim N, \quad \delta_{\mathscr{F}} \sim N^{-1/2},$$

если же величина $\bar{f}$ является величиной неаддитивной, $f = \varphi$, т. е. такой, что $\bar{\varphi} \sim N^0 = 1$, то

$$\overline{(\Delta \varphi)^2} \sim \frac{1}{N}, \quad \delta_\varphi \sim N^{-1/2}.$$

Флуктуации с указанной асимптотической по $N$ (или по $V$) зависимостью принято называть *термодинамическими флуктуациями* (как мы это уже делали в предыдущем § 2).

2) Рассмотренные $\Delta$-состояния не вызываются какими-либо специальными внешними силами. Их появление связано с тем, что эти состояния, являясь элементами смешанного состояния, входят в число $\Gamma$ всех реализаций данного равновесного состояния системы и их существование является тем неистребимым «тепловым шумом», который характерен для любой статистической системы.

3) В квазитермодинамической теории флуктуаций полагается, что число этих $\Delta$-состояний асимптотически преобладает над числом микросостояний, имеющих нетермодинамический характер. Именно это и обеспечивает соответствующую аддитивную структуру дисперсий $\overline{(\Delta \mathscr{F})^2}$ и $\overline{(\Delta \varphi)^2}$. Преобладание нетермодинамических состояний привело бы к иной зависимости этих величин от аддитивного параметра (мы проследили эту возможность в § 2).

4) Расчет дисперсии какой-либо величины при выборе дополнительных условий типа $\beta$ или $\gamma$, соответствующих каноническому или большому каноническому распределениям Гиббса, выполненный в рамках полуфеноменологической теории или с помощью канонических распределений для термодинамических флуктуаций, должен приводить к одним и тем же результатам (отличие может быть только в членах, не составляющих главной асимптотики по $N$), так как и канонические распределения Гиббса, и рассмотренная теория флуктуаций основываются на одних и тех же исходных положениях. Заметим, кстати, что по отношению к каноническим распределениям (в которых $\theta = \text{const}$ и $\Delta\theta = 0$) результат для дисперсии $\overline{(\Delta\theta)^2}$ является новым, т. к. получить его при выборе вариантов $\beta$ или $\gamma$ невозможно в силу исходной заданности величины $\theta$.

5) Полуфеноменологическая теория флуктуаций тесным образом (доходящим до буквальных повторений) связана с термодинамической теорией устойчивости статистических систем (см. т. 1, § 6). Требование $\Delta S = S' - S < 0$ для изолированной системы (или требование устойчивости 0-состояния по отношению к флуктуационным $\Delta$-отклонениям) формально сводилось к требованию положительности всех $\lambda_k > 0$ (или положительности соответствующих дисперсий). Это накладывает определенные физические условия на саму систему. В частности, для пространственно однородной системы это сразу привело к известным условиям устойчивости

$$c_{VN} > 0, \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta > 0.$$

6) Отметим интересное следствие, вытекающее из записанного в промежуточной форме (*) выражения для вероятности $w_\Delta$. Если для изолированной системы (см. рис. 5 $\alpha$, величины $\mathscr{E}, V, a, N$ не флуктуируют) мы имели (исходная формула Эйнштейна)

$$w_\Delta\big|_{\mathscr{E}VaN} \sim \exp\{\Delta S\},$$

то согласно (*) для системы в термостате, изображенной на рис. 5 $\beta$ ($\theta, V, a, N$ фиксированы),

$$w_\Delta\big|_{\theta Va\mu} \sim \exp\left\{-\frac{1}{\theta}(\Delta\mathscr{E} - \Delta(\theta S))\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta\mathscr{F}}{\theta}\right\};$$

для системы, выделенной воображаемыми стенками (рис. 5 $\gamma$),

$$w_\Delta\big|_{\theta Va\mu} \sim \exp\left\{-\frac{1}{\theta}(\Delta\mathscr{E} - \Delta(\theta S) - \Delta(\mu N))\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta\Omega}{\theta}\right\};$$

для системы «под поршнем» (рис. 5 $\delta$)

$$w_\Delta\big|_{\theta paN} \sim \exp\left\{-\frac{1}{\theta}(\Delta\mathscr{E} + \Delta(pV) - \Delta(\theta S))\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta\mathscr{G}}{\theta}\right\}.$$

Эти же формулы можно получить и не прибегая к промежуточной формуле (*). Каждая из этих формул может быть взята вместо эйнштейновской ($\alpha$) в качестве исходной для получения необходимых рабочих вариантов. Характер этих формул согласован с экстремальными особенностями термодинамических потенциалов, отмеченных в § 3. Мы воспользуемся вариантом ($\beta$) в задаче 39 (термостат конечных размеров) и в задаче 44, в которой сделана попытка простейшего учета градиентных членов в отклонении $\Delta F$.

7) Все квазитермодинамическое рассмотрение флуктуаций существенно основывалось на их относительной малости. Поэтому в тех случаях, когда полученные формулы дают большие или даже бесконечные значения флуктуаций (в наших примерах $\delta_\theta \to \infty$ при $\theta \to 0$ и $\delta_N \to \infty$ при приближении к критической точке, в которой $(\partial p/\partial v)_\theta = 0$), количественная их оценка уже не может быть оправдана, теория в этих случаях определяет только тенденцию к увеличению флуктуаций при определенных условиях.

При возрастании величин флуктуаций нарушаются многие из сделанных нами физических предположений, флуктуации уже не могут считаться независимыми друг от друга, аддитивными, квазистатическими и т. д., для их описания помимо членов типа $\xi^2$, дающих гауссово распределение, существенны будут члены более высоких порядков (пример такой ситуации рассмотрен в задаче 21), а также вклады, пропорциональные градиентам этих величин, т. е. потокам между отдельными областями (см. задачу 44), возникают пространственные корреляции флуктуаций и т. д. Мы не будем затрагивать всех этих проблем, существенно выходящих за рамки общего курса.

Раздел «Задачи и дополнительные вопросы к главе 1» включает 44 задачи, часть из которых действительно является задачами, использующими предложенный в основном тексте формализм. Из дополнительных вопросов отметим примеры, связанные с использованием методов формальной теории вероятностей (1–5), в разделе «Канонические распределения и теория флуктуаций» — исследование общего вопроса о гауссовости распределения по энергии и числу частиц в рамках канонического распределения Гиббса, в разделе «Классические системы» — задачи 24, 25, а также 44, связанные с использованием величин $\rho_k$ — фурье-компонент плотности числа частиц и их связи с парной корреляционной функцией и флуктуациями плотности, в задачах 28, 29 участвуют системы из гармонических осцилляторов (резонатор, струна; равновесному электромагнитному излучению посвящен самостоятельный раздел), и, наконец, задача 43 — традиционная проблема рассеяния света на флуктуациях плотности.

# Задачи и дополнительные вопросы

## § 1. Биномиальное распределение, или распределение Бернулли, в теории флуктуаций

Пусть вероятность свершения какого-либо события при однократном эксперименте над системой равна $p$. Тогда вероятность того, что при $N$ пробах это событие произойдет $n$ раз и не произойдет $(N-n)$ раз в случае, когда каждая из проб независима от других, определяется формулой Бернулли (D. Bernoulli, середина XVIII в.)

$$w_n(N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\, p^n (1-p)^{N-n},$$

где первый множитель — комбинаторного происхождения (число способов выбрать $n$ элементов из $N$) появляется вследствие того, что мы не фиксируем порядка выпадения каждого из $n$ событий, так как он у нас любой, второй представляет вероятность $n$-кратного свершения события, а третий — вероятность $(N-n)$-кратного его несвершения (каждое из этих событий независимо друг от друга).

Легко показать, используя формулу бинома Ньютона, что

$$\sum_{n=0}^{N} w_n(N) = 1, \quad \bar{n} = \sum_{n=0}^{N} n w_n(N) = Np \sum_{m=0}^{N-1} w_m(N-1) = Np,$$

$$\overline{n^2} = \overline{n(n-1)} + \bar{n} = N(N-1)p^2 \sum_{m=0}^{N-2} w_m(N-2) + Np = Np(1-p) + N^2p^2,$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = Np(1-p)$$

и т. д.

В тех случаях, когда какое-либо из чисел, стоящих под знаком факториала, велико по сравнению с единицей, можно воспользоваться асимптотической формулой Стирлинга

$$K! \overset{\text{as}}{=} \sqrt{2\pi K} \cdot \left(\frac{K}{e}\right)^K \quad \text{при} \quad K \gg 1.$$

Тогда биномиальное распределение допускает следующие видоизменения.

1) Случай Пуассона (S. Poisson): $N \gg 1$, $n$ — любое, $\bar{n} = N \cdot p$ не растет с ростом $N$ (т. е. при $N \to \infty$ вероятность $p \to 0$).

Используя формулу Стирлинга и учитывая, что $(1 - n/N)_{N\to\infty} \to e^{-n}$, получим из закона Бернулли в этом случае распределение

$$w_n(N) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} = \frac{(Np)^n}{n!} e^{-Np}$$

(нормировка и значения для $\bar{n}$ и $\overline{(\Delta n)^2}$, имеющие, естественно, те же значения, что и в общем случае, проверяются непосредственно), которое называют распределением Пуассона.

2) Случай Гаусса (C. Gauss) (или случай Лапласа (P. Laplace): $N \gg 1$, $n \gg 1$, $N \gg n$.

В этом случае из распределения Бернулли или распределения Пуассона с помощью формулы Стирлинга и разложения для логарифма

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \ldots, \quad x \ll 1,$$

получаем в случае, когда $x = \Delta n/\bar{n} \ll 1$, распределение Гаусса:

$$w_n(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta n)^2}}} \exp\left\{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\overline{(\Delta n)^2}}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} \exp\left\{-\frac{(n-Np)^2}{2Np(1-p)}\right\}.$$

**Задача 1.** В поле зрения микроскопа наблюдатель через основной окуляр видит 200 броуновских частиц. Более «точный», второй окуляр таков, что его поле зрения составляет 1/100 часть первого. Какова вероятность не обнаружить в этом поле зрения ни одной частицы, обнаружить одну частицу... и т. д.?

*Решение.* В данной ситуации для второго эксперимента реализуется случай Пуассона со средним числом частиц в поле зрения второго окуляра $\bar{n} = 200/100 = 2$. Поэтому сразу имеем

$$w_n = \frac{2^n}{n!}e^{-2}; \quad w_0 = e^{-2} \sim \frac{1}{9}; \quad w_1 = 2w_0 \quad \text{и т. д.}$$

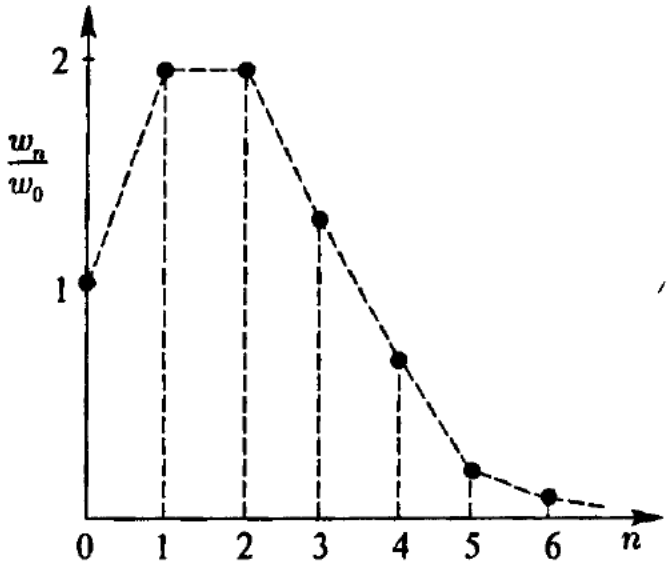



**Рис. 12.** Распределение Пуассона $w_n/w_0$ в случае $\bar{n} = 2$

Рис. 12 показывает, что ошибка в определении плотности числа броуновских частиц с помощью «точного» прибора может быть значительной. ▷

**Задача 2.** Идеальный равновесный пространственно однородный классический газ из $N$ частиц находится в объеме $V$ (рис. 13). Найти абсолютную и относительную флуктуации числа частиц в некоторой части сосуда $V_1$ ($V_1 < V$).

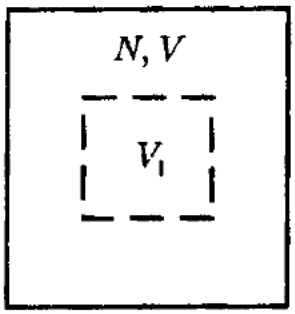



**Рис. 13.** Схема системы, рассматриваемой в задаче 2

*Решение.* Введем вспомогательную функцию

$$f(\mathbf{r}_i) \equiv f_i = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{r}_i \text{ попадает в } V_1, \\ 0, & \text{если } \mathbf{r}_i \text{ вне } V_1. \end{cases}$$

Тогда число частиц, находящихся в объеме $V_1$, можно записать в виде

$$N_1 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} f_i.$$

Так как $\bar{f}_i$ не зависит от номера частиц, то

$$\bar{N}_1 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \bar{f}_i = N\bar{f}_i.$$

Для пространственно однородной системы $\bar{N}_1 = nV_1$, где плотность числа частиц $n = N/V$. Поэтому $\bar{f}_i = V_1/V$. Далее учитывая, что частицы некоррелированы друг с другом, т. е. $\overline{f_i f_j} = \bar{f}_i \cdot \bar{f}_j$ при $i \neq j$, и что $f_i^2 = f_i$, мы получим для $0 \leqslant V_1 \leqslant V$ выражения для дисперсии и относительной флуктуации числа частиц, попадающих в объем $V_1$,

$$\overline{(\Delta N_1)^2} = N \cdot \frac{V_1}{V}\left(1 - \frac{V_1}{V}\right),$$

$$\delta_{N_1} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{\left(1 - \frac{V_1}{V}\right)\Big/\frac{V_1}{V}}.$$

Графики этих функций изображены на рис. 14.

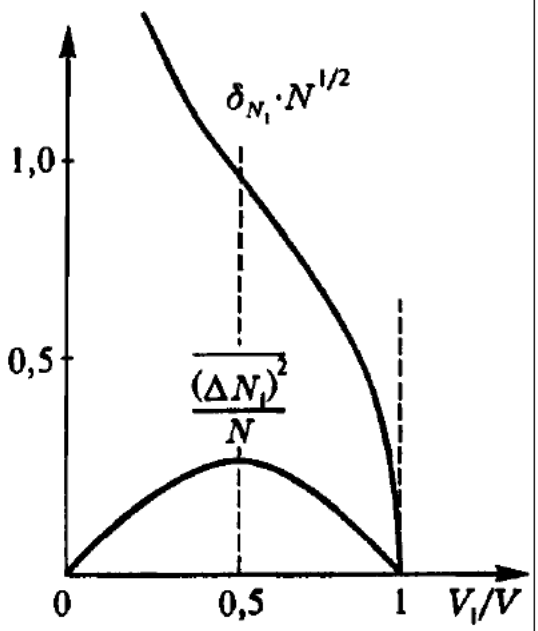



**Рис. 14.** Графики зависимостей относительной дисперсии $\overline{(\Delta N_1)^2}/N$ и флуктуации $\delta_{N_1} \cdot N^{1/2}$ числа частиц $N_1$ от размера области $V_1$, в которую они попадают

Если $V_1 = 1$ см$^3$, то для флуктуаций плотности числа частиц n идеального газа при $V \to \infty$ получаем

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{v}\left(1 - \frac{1}{V}\right) \cong \frac{1}{v},$$

$$\delta_n = \sqrt{v}\left(1 - \frac{1}{V}\right)^{1/2} \cong \sqrt{v}. \quad \triangleright$$

**Задача 3.** В условиях предыдущей задачи определить вероятность обнаружить $N_1$ частиц в объеме $V_1$ и с помощью этой функции распределения, получить результаты задачи 1. Исследовать выражения для вероятности в предельных случаях $N_1 \ll N$ и $1 \ll N_1 \ll N$.

*Решение.* Так как частицы системы некоррелированы, то вероятность попадания для каждой из них в область $V_1$, равна $p = V_1/V$. Искомое распределение является биномиальным ($n = N_1$; $p = V_1/V$), в частных случаях — распределением Пуассона и Гаусса. В последнем случае в пределе $V \to \infty$, $n = N/V = \text{const}$ можно положить $1 - p \cong 1$, и тогда

$$w_{N_1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}_1}} \exp\left\{-\frac{(N_1 - \bar{N}_1)^2}{2\bar{N}_1}\right\}, \quad \overline{(\Delta N_1)^2} = \bar{N}_1 = nV_1. \quad \triangleright$$

**Задача 4.** В большом сосуде, содержащем классический идеальный газ с заданной плотностью $n = 1/v = N/V$ выделены две одинаковые сферические области радиуса $R$, центры которых расположены на расстоянии $r$ друг от друга (см. рис. 15). Определить зависимость от $r$ величины корреляции $\overline{\Delta N_1 \Delta N_2}$, где $N_1$ и $N_2$ — число частиц в каждой из этих сфер.

*Решение.* Так как корреляционный эффект связан только с областью пересечения двух сфер, имеющей объем $\bar{V}(r)$, то, воспользовавшись решением задачи 2, в котором надо положить $V_1 = \bar{V}(r)$, сразу получаем

$$\overline{\Delta N_1 \Delta N_2} = \overline{(\Delta N_{\bar{V}})^2} = \frac{1}{v}\bar{V}(r),$$

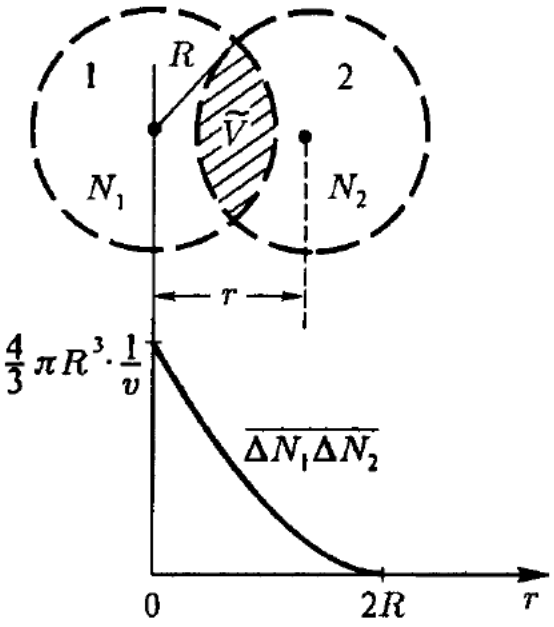



**Рис. 15.** Зависимость корреляции чисел частиц, попадающих внутрь сферических областей 1 и 2, от расстояния между их центрами

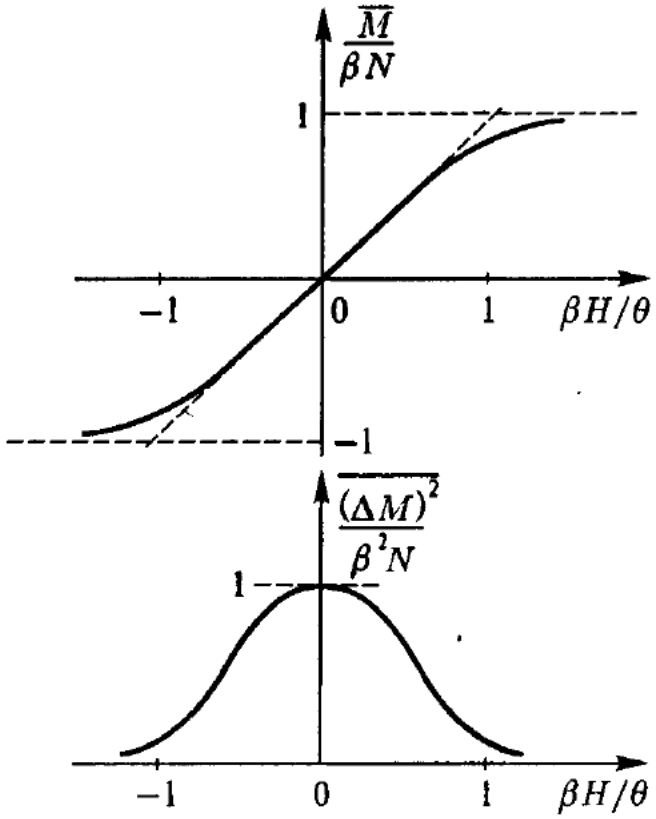



**Рис. 16.** Зависимость намагничения $M$ и дисперсии магнитного момента системы невзаимодействующих спинов от величины внешнего поля и температуры

где объем сферической линзы, образующейся в результате пересечения сфер, рассчитываемый с помощью стандартных математических приемов, равен

$$\tilde{V}(r) = \frac{2}{3}\pi\left(R - \frac{r}{2}\right)^2 \cdot \left(2R + \frac{r}{2}\right).$$

График зависимости $\overline{\Delta N_1 \Delta N_2}$ от $r$ приведен на рис. 15. ▷

**Задача 5.** Для систем $N$ не взаимодействующих друг с другом частиц со спином $1/2$, обладающих магнитным моментом $\beta = e\hbar/(2mc)$ (магнетон Бора), определить распределение вероятности того, что система имеет намагниченность $M = (N_+ - N_-)\beta$, где $N_+$ и $N_-$ — числа спинов в «прямом» и «обратном» направлениях. Рассчитать среднее значение, дисперсию и относительную флуктуацию величины $M$. Рассмотреть предельный случай $N_+ - N_- \ll N$.

*Решение.* Для отдельного магнитного момента, обозначая $h = \beta H/\theta$, где $H$ — внешнее магнитное поле, имеем в соответствии с больцмановским распределением

$$p_+ \equiv p = \frac{e^h}{2\operatorname{ch} h}; \quad p_- \equiv 1 - p = \frac{e^{-h}}{2\operatorname{ch} h}.$$

В случае $h = 0$ (поле выключено) $p = 1 - p = 1/2$.

Так как намагничение системы $M = \beta(2N_+ - N)$ выражается через $N_+$, то распределение Бернулли и соответствующие средние для $N_+$

$$w_{N_+} = \frac{N!}{N_+!\,(N - N_+)!} p^{N_+}(1-p)^{N-N_+} = \frac{N!}{N_+!\,(N - N_+)!} \cdot \frac{e^{h(2N_+ - N)}}{(2\operatorname{ch} h)^N},$$

$$\overline{N}_+ = Np, \quad \overline{(\Delta N_+)^2} = Np\,(1-p),$$

пересчитываются с помощью подстановки

$$N_+ = \frac{N}{2} + \frac{M}{2\beta}.$$

В частности, получаем (рис. 16)

$$\overline{M} = \beta N(2p - 1) = \beta N \operatorname{th} \frac{\beta H}{\theta},$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = 4\beta^2 Np\,(1 - p) = \frac{\beta^2 N}{\operatorname{ch}^2 \dfrac{\beta H}{\theta}}.$$

Предельный случай Пуассона с физической точки зрения соответствует упорядоченному состоянию системы, на фоне которого имеется некоторое число обратных по отношению к направлению общего упорядочения спинов. Этот случай реализуется при очень сильных магнитных полях ($h \to \infty$). В случае слабых полей и не очень низких температур ($h \ll 1$, реалистический случай), когда $p \sim 1/2$, эта возможность не реализуется вследствие требования отсутствия роста величины $\overline{N}_+ = Np$ с ростом $N$.

Случай Лапласа приводит к распределению Гаусса величины $M$ около среднего значения $\overline{M}$:

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\beta^2 \cdot 4p(1-p)}} \exp\left\{ - \frac{(M - \overline{M})^2}{2N\beta^2 \cdot 4p\,(1-p)} \right\} =$$

$$= \sqrt{\frac{\operatorname{ch}^2 \dfrac{\beta H}{\theta}}{2\pi N\beta^2}} \exp\left\{ - \frac{\left(M - N\beta \operatorname{th} \dfrac{\beta H}{\theta}\right)^2}{2N\beta^2} \operatorname{ch}^2 \frac{\beta H}{\theta} \right\}$$

(мы учли, что $dN_+ = dM/(2\beta)$).

В случае $h = 0$ соответствующие результаты имеют вид

$$w(N_+) = \frac{N!}{N_+!\,(N - N_+)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N,$$

$$\overline{N}_+ = \frac{1}{2}N, \quad \overline{(\Delta N_+)^2} = \frac{1}{4}N, \quad \overline{M} = 0, \quad \overline{(\Delta M)^2} = \beta^2 N$$

и

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta^2 N}} \exp\left\{ - \frac{M^2}{2N\beta^2} \right\}. \quad \triangleright$$

**Задача 6.** Оценить флуктуации тока термоэмиссии за время $t$, если известно его среднее значение $I = ej$. Вылеты электронов из катода можно считать независимыми друг от друга, а вероятность отдельного вылета за время $\tau \to 0$ — пропорциональным этому интервалу времени.

*Решение.* Разобьем интервал $t$ на большое число $N \gg 1$ малых интервалов $\tau = t/N$. Обозначим вероятность того, что за время $\tau$ из катода вылетит электрон, буквой $p$. Если вылеты отдельных электронов независимы, то вероятность того, что за время $t$ из катода вылетят $n$ электронов, будет определяться распределением Бернулли $w_n(N) = w_n(t/\tau)$.

Записывая среднюю величину плотности тока в виде

$$I = ej = \frac{\bar{n}e}{t} = \frac{Npe}{t} = e\frac{p}{\tau},$$

мы получаем, что $p = j\tau$. Так как у нас $N \gg 1$, $n$ — любое, а $\bar{n} = Np = jt$ не растет с ростом $N$, то реализуется схема Пуассона:

$$w_n(t) = \frac{(Np)^n}{n!} e^{-Np} = \frac{(jt)^n}{n!} e^{-jt}.$$

Для дисперсии и флуктуаций плотности тока (в пределе $\tau \to 0$, $j = \text{const}$) имеем

$$\overline{(\Delta I)^2} = \frac{e^2}{t^2}\overline{(\Delta n)^2} = \frac{e^2}{t^2} Np(1-p) = \frac{e^2}{t} j,$$

$$\delta_I = \frac{1}{\sqrt{tj}}. \qquad \triangleright$$

## § 2. Канонические распределения в теории флуктуаций

В этом цикле задач для расчета флуктуаций мы будем использовать канонические распределения Гиббса, некоторые следствия общего формализма равновесной статистической механики, а также результаты рассмотрения некоторых простых равновесных систем.

**Задача 7.** Исходя из канонического распределения Гиббса, показать, что распределение по полной энергии в равновесной системе, характеризуемой термодинамическими параметрами $\theta$, $V$, $N$, в предельном статистическом случае становится гауссовым.

*Решение.* Обозначая $x = -1/\theta$ и $u = x \cdot \mathcal{F}$, где $\mathcal{F}(\theta, V, N) = Nf(\theta, v)$ — свободная энергия системы, мы можем записать статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_n e^{xE_n} = e^{-\mathcal{F}/\theta} = e^u,$$

причем асимптотическое поведение функции $u$ в предельном статистическом случае по $N$ характеризуется первой степенью роста

$$u = \ln Z \sim N^1.$$

Средняя энергия системы равна

$$\mathscr{E} \equiv \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{xE_n} = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x},$$

а средние более высокого порядка рассчитываются по формуле

$$\overline{E^k} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^k e^{xE_n} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^k Z}{\partial x^k}.$$

Непосредственный расчет с помощью этой формулы дисперсии и следующего, третьего момента дает результаты, тоже пропорциональные $N^1$,

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \sim N^1,$$

$$\overline{(\Delta E)^3} = \overline{(E - \bar{E})^3} = \frac{\partial^3 \ln Z}{\partial x^3} = \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \sim N^1,$$

в то время как более высокие моменты уже более сложно зависят от $N$ (т. е. уже не являются аддитивными величинами).

Обозначая $\Delta_k = \overline{(E - \bar{E})^k}$, мы можем написать, что

$$\Delta_k = \sum_n \left(E_n - \frac{\partial u}{\partial x}\right)^k e^{xE_n - u},$$

откуда, дифференцируя эту формулу по $x$ и переставляя получающиеся слагаемые, получаем рекуррентное соотношение, которое позволяет с помощью последовательного его использования легко рассчитать любое из $\Delta_k$, выразив его через $\Delta_2$ и $\Delta_3$ и высшие производные функции $u$:

$$\Delta_{k+1} = \frac{\partial}{\partial x}\Delta_k + k\Delta_2\Delta_{k-1};$$

$$\Delta_0 = 1, \quad \Delta_1 = 0, \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad \Delta_3 = \frac{\partial^3 u}{\partial x^3},$$

например,

$$\Delta_4 = \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + 3\Delta_2^2,$$

$$\Delta_5 = \frac{\partial^5 u}{\partial x^5} + 10\Delta_3 \cdot \Delta_2,$$

$$\Delta_6 = \frac{\partial^6 u}{\partial x^6} + 15\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} \cdot \Delta_2 + 10\Delta_3^2 + 15\Delta_2^3.$$

Более того, с помощью этого рекуррентного соотношения, зная, что $\Delta_2 \sim N$ и $\Delta_3 \sim N$, легко усмотреть степень максимального асимптотического роста моментов четного и нечетного порядков:

$$\Delta_{2n} = \frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n+1} + (2n-1)\Delta_2 \cdot \Delta_{2(n-1)} \sim N^n,$$

$$\Delta_{2n+1} = \frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n} + 2n \cdot \Delta_2 \cdot \Delta_{2n-1} \sim N^n, \quad n \geqslant 1.$$

Коэффициент при $N^n$ в величине $\Delta_{2n}$ можно определить, если последовательно подставлять в левую часть формулы для $\Delta_{2n}$ рекуррентную формулу для $\Delta_{2(n-1)}$ и т. д., пока не дойдем до $\Delta_2$:

$$\Delta_{2n} = \frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n-1} + (2n-1)\Delta_2\frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n-3} + (2n-1)(2n-3)\Delta_2^2\Delta_{2n-4} = \ldots =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n-1} + (2n-1)\Delta_2\frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n-3} + (2n-1)(2n-3)\Delta_2^2\frac{\partial}{\partial x}\Delta_{2n-5} + \ldots$$

$$\ldots + (2n-1)(2n-3)\ldots 3 \cdot 1 \cdot \Delta_2^n.$$

Этот коэффициент, таким образом, равен $1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (2n-1)$.

Перейдем теперь к безразмерной переменной

$$\xi = \frac{E - \overline{E}}{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}.$$

Тогда мы получим

$$\overline{\xi} = 0, \quad \overline{\xi^2} = 1, \quad \overline{\xi^3} = \frac{N}{N^{3/2}} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right), \quad \overline{\xi^4} = 3 + O\left(\frac{1}{N}\right),$$

а в пределе $N \to \infty$

$$\overline{\xi^{2n+1}} = 0, \quad \overline{\xi^{2n}} = 1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1).$$

Совокупность всех этих моментов определяет гауссову функцию распределения с единичной дисперсией

$$w_\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\xi^2\right\}.$$

Внешний вид этой функции (рис. 17) всем хорошо знаком.

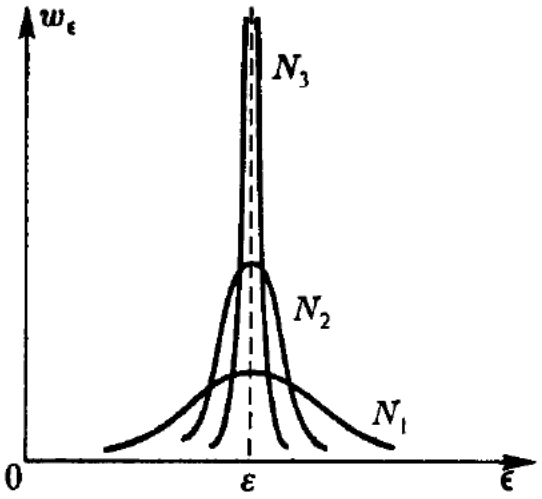



**Рис. 17.** Деформация распределения по удельной энергии равновесной системы с ростом числа частиц в ней ($N_1 < N_2 < N_3$)

В иллюстративных целях удобно ввести энергетические удельные единицы

$$\epsilon = \frac{E}{N} \quad \text{и} \quad \epsilon = \frac{\mathscr{E}}{N} = \frac{\overline{E}}{N}.$$

Тогда гауссово распределение по энергии становится при больших значениях $N$ остро сосредоточенным около значения $\epsilon = \varepsilon$ распределением с шириной $\sqrt{\overline{(\Delta\epsilon)^2}} \sim N^{-1/2}$,

$$w_\epsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta\epsilon)^2}}} \exp\left\{ -\frac{1}{2}\frac{(\epsilon-\varepsilon)^2}{\overline{(\Delta\epsilon)^2}} \right\}$$

и стремится к $\delta(\epsilon - \varepsilon)$ при $N \to \infty$ (рис. 17).

Здесь

$$\varepsilon = \frac{1}{N}\theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta},$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = \theta^2 \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta} = \theta^2 C_{VN}, \quad \overline{(\Delta\epsilon)^2} = \frac{1}{N}\theta^2 c_{VN},$$

где $c_{VN}$ — удельная (в расчете на одну частицу) теплоемкость системы при фиксированных $N$ и $V$. ▷

**Задача 8.** Исходя из большого канонического распределения Гиббса показать, что распределение по числу частиц в системе, выделенной воображаемыми стенками (переменные $\theta$, $V$, $\mu$), в предельном статистическом случае стремится к гауссовому распределению.

*Решение.* Записывая большую статистическую сумму в виде

$$\zeta = \sum_{Nn} e^{xE_n(N)+\alpha N} = \sum_N e^{u(N)+\alpha N}; \quad x = -\frac{1}{\theta}, \quad \alpha = \frac{\mu}{\theta},$$

и проводя расчеты, аналогичные проделанным в задаче 7 (только теперь дифференцирование проводится по $\alpha$, а величина $x$ — фиксирована), мы получим и аналогичный же результат для средних

$$\overline{N} = \mathscr{N} = \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \alpha} \sim V^1,$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{\partial^2 \ln \zeta}{\partial \alpha^2} = \frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \alpha} = V\frac{\partial n}{\partial \alpha} \sim V^1$$

и т. д. (в качестве аддитивного параметра естественно использовать объем системы $V$ или среднее число частиц $\mathscr{N} = nV$), а для функции распределения по относительной величине $n = N/V$ (числу частиц в единице объема) мы придем к асимптотическому распределению

$$w_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta n)^2}}} \exp\left\{ -\frac{1}{2}\frac{(n-n)^2}{\overline{(\Delta n)^2}} \right\},$$

которое имеет ширину $\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} \sim 1/\sqrt{V}$ и становится $\delta$-образным при $V \to \infty$. Здесь

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{V}\frac{\partial n}{\partial \alpha} = \frac{1}{V}\theta\frac{\partial n}{\partial \mu}.$$

Заметим, что полученный вывод о гауссовости предельного распределения по числу частиц существенно основывался на предположении о том, что величины $\frac{1}{V}\overline{(\Delta N)^2}$, $\frac{1}{V}\overline{(\Delta N)^3}$ и т. д.

конечны, что дисперсия $\frac{1}{V}\overline{(\Delta N)^2}$ не обращается в нуль и т. п. О возможных нарушениях этих условий см. задачи 15, 21. ▷

**Задача 9.** Выразить через большую статистическую сумму состояний $\zeta$ дисперсии $\overline{(\Delta N)^2}$, $\overline{(\Delta E)^2}$ и корреляцию отклонений $\overline{\Delta E \Delta N}$. Считая распределение по энергии системы и числу частиц к ней гауссовым, определить условие устойчивости системы, характеризуемой термодинамическими параметрами $(\theta, V, \mu)$.

*Решение.* Запишем большую статистическую сумму $\zeta$ в виде

$$\zeta = \sum_{Nn} e^{xE_n + \alpha N} = e^v; \quad x = -\frac{1}{\theta}, \quad \alpha = \frac{\mu}{\theta}, \quad v = x\Omega,$$

где $\Omega = \Omega(\theta, V, \mu)$ — термодинамический потенциал $\Omega = \mathscr{F} - \mu\mathscr{N}$. Тогда

$$\overline{N} = \mathscr{N} = \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \alpha} = v_\alpha, \quad \overline{E} = \mathscr{E} = \frac{\partial \ln \zeta}{\partial x} = v_x;$$

здесь $v_\alpha = \partial v/\partial \alpha$, $v_x = \partial v/\partial x$. Как легко показать,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = v_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \alpha}\right)_x = \theta\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_\theta,$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = v_{xx} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial x}\right)_\alpha = \theta^2\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_\alpha,$$

$$\overline{\Delta E \Delta N} = \overline{EN} - \overline{E}\cdot\overline{N} = v_{\alpha x} = \left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial x}\right)_\alpha = \theta^2\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \theta}\right)_\alpha.$$

Поэтому двумерное нормированное распределение Гаусса будет иметь вид

$$w_{EN}(\theta, V, \mu) = \left(2\pi\sqrt{v_{xx}v_{\alpha\alpha} - v_{\alpha x}^2}\right)^{-1} \exp\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{v_{\alpha\alpha}(\Delta E)^2 - 2v_{\alpha x}\Delta E \Delta N + v_{xx}(\Delta N)^2}{v_{\alpha\alpha}v_{xx} - v_{\alpha x}^2}\right\},$$

где $\Delta E = E - \mathscr{E}$, $\Delta N = N - \mathscr{N}$. Условие положительной определенности квадратичной формы, стоящей в экспоненте (физически — условие устойчивости системы по отношению к флуктуациям энергии и числа частиц), запишется как строгие неравенства $v_{xx}v_{\alpha\alpha} - v_{\alpha x}^2 > 0$, $v_{xx} > 0$, $v_{\alpha\alpha} > 0$. ▷

**Задача 10.** Показать, что полученные в предыдущей задаче общие выражения для дисперсий $\overline{(\Delta E)^2}$, $\overline{(\Delta N)^2}$ и корреляции $\overline{\Delta E \Delta N}$ в системе с фиксированными параметрами $\theta$, $V$, $\mu$ можно рассчитать до явных зависимостей от $\theta$, $v$ и $\mathscr{N}$, если заданы уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ и $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$. Определить требования к этим уравнениям, налагаемые на них полученным выше условием устойчивости системы.

*Решение.* Заметим, что так как $\mathscr{N} \equiv \overline{N} = \mathscr{N}(x, \alpha)$, то

$$\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial x}\right)_\alpha = -\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \alpha}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{\mathscr{N}} = \overline{(\Delta N)^2} \cdot \left(-\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{\mathscr{N}}.$$

Приравнивая смешанные производные энтропии в выражении второго начала термодинамики при $V = \text{const}$

$$dS = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_N d\theta + \frac{1}{\theta}\left[\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_\theta - \mu\right] d\mathscr{N},$$

мы получим, что (объем $V$ всюду фиксирован и поэтому его обозначение пока опущено)

$$\left(-\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{\mathscr{N}} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_\theta.$$

Считая $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta, \mathscr{N})$, можем написать

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial x}\right)_\alpha = \theta^2 \frac{\partial \mathscr{E}(\theta, \mathscr{N})}{\partial \theta} + \frac{\partial \mathscr{E}(\theta, \mathscr{N})}{\partial \mathscr{N}} \left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial x}\right)_\alpha = \theta^2 C_{VN} + \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)^2_{\theta V} \cdot \overline{(\Delta N)^2}.$$

Заметим, кстати, что первое слагаемое в полученном выражении — это дисперсия полной энергии в условиях, когда фиксированы переменные $\theta$, $V$, $N$,

$$\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta VN} = \theta^2 C_{VN} = N\theta^2 c_{VN}.$$

Таким образом, получаем:

$$\begin{cases} \overline{(\Delta N)^2_{\theta V\mu}} = \theta \left(\dfrac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta V}, \\ \overline{(\Delta E)^2_{\theta V\mu}} = \theta^2 C_{VN} + \left(\dfrac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)^2_{\theta V} \cdot \overline{(\Delta N)^2}, \\ \overline{\Delta E \Delta N}_{\theta V\mu} = \left(\dfrac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta V} \cdot \overline{(\Delta N)^2}. \end{cases} \qquad (*)$$

Внутренняя энергия $\mathscr{E}(\theta, V, \mathscr{N}) = \mathscr{N}\varepsilon(\theta, v)$ может быть определена с точностью до аддитивной константы $\mathscr{N}\varepsilon_0$ из системы уравнений

$$\frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = c_{VN}; \quad \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta} - p.$$

Поэтому величина $(\partial \mathscr{E}/\partial \mathscr{N})_{\theta V}$ также определяется через заданные уравнения состояния

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta V} = \varepsilon + pv - v\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V.$$

Наконец, полагая $\mu = \mu(\theta, v) = f(\theta, v) + pv$, получим

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathscr{N}}\right)_{\theta V} = -\frac{V}{N^2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_\theta = -\frac{V}{N^2} v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

откуда

$$\overline{(\Delta N)^2}\big|_{\theta V\mu} = \theta \frac{N}{v^2} \frac{1}{\left(-\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}.$$

Полученное ранее условие устойчивости $v_{xx}v_{aa} - v_{ax}^2 > 0$ запишется с учетом формул (*) в виде

$$\theta^2 C_{VN} \cdot \overline{(\Delta N)^2} > 0,$$

откуда в сочетании с условием $v_{aa} > 0$ получаем известные требования

$$C_{VN} > 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta < 0$$

(условие $v_{xx} > 0$ удовлетворяется автоматически). ▷

**Задача 11.** Показать, что изотермические флуктуации плотности энтропии $s = s(\theta, v)$ связаны с дисперсией плотности числа частиц $\overline{(\Delta n)^2}$ соотношением

$$\overline{(\Delta s)^2}\big|_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)^2_v \cdot v^4 \overline{(\Delta n)^2}\big|_\theta.$$

*Решение.* Приведенный результат сразу следует из замечания, сделанного в начале § 2 основного текста. Если воспользоваться формулой для $\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{V^2}\overline{(\Delta N)^2}$, полученной в предыдущей задаче, то мы получим чисто термодинамическое соотношение

$$\overline{(\Delta s)^2}\big|_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \cdot \frac{\theta}{N},$$

совпадающее, кстати, с результатом расчета этой дисперсии в рамках полуфеноменологической теории (см. § 6 Задач). ▷

**Задача 12.** С помощью полученного в задаче 10 выражения для дисперсии числа частиц оценить флуктуации плотности числа электронов в металле при комнатной температуре.

*Решение.* Плотность числа электронов в металле можно оценить, позаимствовав из физических таблиц величину плотности металла $\rho$, а из таблицы Менделеева — его атомный вес $M$. Например, для меди

$$\rho_{Cu} \cong 9{,}1\ \text{г/см}^2, \quad M \cong 63{,}5; \quad m_{Cu} \cong 63{,}5 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-24}\ \text{г},$$

и плотность числа свободных электронов (по одному электрону на атом меди)

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\rho_{Cu}}{m_{Cu}} \cong 8 \cdot 10^{22}\ \text{см}^{-3}.$$

Оценка граничной энергии Ферми дает

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \cong 9 \cdot 10^{-12}\ \text{эрг} \cong 6{,}5 \cdot 10^4\ \text{K}$$

(мы учли, что $\hbar \cong 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, постоянная Больцмана $k \cong 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К). При $\theta \ll \varepsilon_F$ можно считать, что химический потенциал $\mu$ совпадает с граничной энергией Ферми,

$$\mu \cong \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right) \cong \varepsilon_F,$$

откуда получаем для дисперсии числа электронов оценку:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \theta\left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta V} \cong \frac{3}{2} N \frac{\theta}{\varepsilon_F}.$$

Для комнатных температур $T \sim 300$ К имеем $\theta/\varepsilon_F \sim 1/200$, поэтому, полагая $V = 1\ \text{см}^3$, $N = n$, получаем

$$\overline{(\Delta n)^2} \sim 6 \cdot 10^{20}, \quad \delta_n \sim 0{,}4 \cdot 10^{-12}. \quad ▷$$

**Задача 13.** Оценить с помощью формулы для $\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta V \mu}$ (см. формулу (*) в задаче 10) флуктуации энергии электронов в единице объема металла при комнатной температуре.

*Решение.* При $\theta \ll \varepsilon_F$ главные члены для внутренней энергии $\mathscr{E}$ и теплоемкости $C_{VN}$ имеют вид

$$\mathscr{E} \cong \frac{3}{5} N \varepsilon_F, \quad C_{VN} \cong N \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F}.$$

Поэтому, учитывая зависимость энергии Ферми $\varepsilon_F$ от $N$ и $\partial \mathscr{E}/\partial N = \varepsilon_F$, получаем

$$\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta V \mu} \cong \theta^2 N \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F} + \varepsilon_F^2 \cdot \frac{3}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F} N \cong \varepsilon_F^2 \cdot \frac{3}{2} N \frac{\theta}{\varepsilon_F}.$$

Характерно, что при $\theta \ll \varepsilon_F$ член, пропорциональный $\overline{(\Delta N)^2}$, оказывается главным, в то время как первое слагаемое, равное $\overline{(\Delta E)^2}\big|_{\theta V N}$, имеет порядок температурной поправки. Используя данные, приведенные в предыдущей задаче, получаем

$$\mathscr{E} \cong 5 \cdot 10^{22} \varepsilon_F, \quad \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} \cong 2{,}4 \cdot 10^{10} \varepsilon_F, \quad \delta_E \cong 0{,}5 \cdot 10^{-12}. \quad ▷$$

**Задача 14.** Определить дисперсию и относительную флуктуацию для чисел заполнения идеальных бозе- (выше температуры бозе-эйнштейновской конденсации) и ферми-газов, а также больцмановского идеального газа.

*Решение.* Обозначим

$$x_p = \frac{1}{\theta}\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right), \quad z_p = \sum_{N_p} \exp\{-x_p N_p\},$$

где в бозе-случае $N_p = 0, 1, 2, \ldots$, а для ферми-газа $N_p = 0, 1$. Тогда будем иметь (верхний знак — бозе-, нижний — ферми-случай)

$$\ln z_p = \mp \ln(1 \mp e^{-x_p}), \quad n_p \equiv \overline{N}_p = -\frac{\partial \ln z_p}{\partial x_p} = \frac{1}{e^{x_p} \mp 1},$$

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = \overline{N_p^2} - n_p^2 = \frac{\partial^2 \ln z_p}{\partial x_p^2} = n_p(1 \pm n_p),$$

$$\delta_{N_p} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N_p)^2}}}{n_p} = \exp\left\{\frac{x_p}{2}\right\} = \exp\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}\right)\right\}.$$

В больцмановском случае, когда $\exp\{-\mu/\theta\} \gg 1$ и $n_p \ll 1$, получаем

$$\overline{(\Delta N_p)^2} \cong n_p \cong \exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\} = \frac{n(2\pi\hbar)^3}{g(2\pi m\theta)^{3/2}} \cdot \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\},$$

где для исключения химического потенциала мы воспользовались условием $N = \sum_p n_p$ и обозначили $n = N/V$, $g = 2s + 1$.

Для читателей, уже знакомых с представлением вторичного квантования, подобные задачи решаются практически сразу. Напомним некоторые сведения из этой области (в значительно большем объеме, чем это необходимо для решения данного примера).

В этом формализме квантовой теории используются так называемые операторы рождения $a_p^+$ и уничтожения $a_p$, которые соответственно названию изменяют число заполнения $N_p$ на единицу (в пределах, допустимых для $N_p$ значений) и удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$a_p a_{p'}^+ \mp a_{p'}^+ a_p = \Delta(p - p'), \quad a_p a_{p'} \mp a_{p'} a_p = a_p^+ a_{p'}^+ \mp a_{p'}^+ a_p^+ = 0,$$

где $\Delta(p - p')$ — кронекеровская $\Delta$-функция. С помощью этих операторов можно записать квантовые операторы любых динамических величин. В нашей частной задаче это только само число заполнения и его степени:

$$N_p = a_p^+ a_p, \quad N_p^2 = a_p^+ a_p a_p^+ a_p.$$

Определяются так называемые «спаривания» операторов как средние по большому каноническому распределению для идеального бозе- или ферми-газа от написанной пары операторов:

$$\overline{a_p^+ a_{p'}} \equiv \overline{a_p^+ a_{p'}} = \Delta(p - p')\,\overline{a_p^+ a_p} = \Delta(p - p') n_p,$$

$$\overline{a_{p'} a_p^+} \equiv \overline{a_{p'} a_p^+} = \Delta(p - p')(1 \pm \overline{a_p^+ a_p}) = \Delta(p - p')(1 \pm n_p),$$

$$\overline{a_p a_{p'}} = \overline{a_p^+ a_{p'}^+} = 0$$

(вторая строчка — следствие перестановочных соотношений для операторов $a_p$ и $a_p^+$).

Тогда среднее по большому каноническому распределению для соответствующего идеального газа от произведения, содержащего $k$ операторов рождения и столько же операторов уничтожения (в иных случаях это среднее обращается в нуль), равно сумме всех возможных полных систем спариваний (каждая полная система спариваний состоит из произведения $k$

спариваний указанного выше типа, умноженного в ферми-случае на $(-1)$ в степени числа пересечений линий спариваний). Эта теорема о спариваниях, восходящая к известной квантово-полевой теореме Вика, была впервые доказана К. Блохом и С. де Доминисисом (C. Bloch, S. de Dominicis, 1958) и носит их имена. Ее доказательство, в целом несложное, относится к статистической механике равновесных систем, и мы его приводить здесь не будем. Пример расстановки линий спариваний (оставлены сразу только ненулевые спаривания, а индексы у операторов опущены):

$$\overline{a^+a\,a^+a^+a\,a} = \overbrace{a^+a}\overbrace{a^+\overbrace{a^+a}a} + \overbrace{a^+a}\overbrace{a^+a^+a}a +$$

$$+ a^+\overbrace{a\overbrace{a^+a^+}a}a + a^+\overbrace{a\overbrace{a^+a^+}a}a + a^+\overbrace{a\overbrace{a^+}\overbrace{a^+}a}a + a^+a\,\overbrace{a^+\overbrace{a^+a}}.$$

Во 2-м, 3-м и 6-м слагаемых имеется по одному пересечению линий спариваний, поэтому в ферми-случае эти системы спариваний умножаются на $(-1)$.

В нашей задаче

$$\overline{N}_p = \overbrace{a_p^+a_p} = n_p,$$

$$\overline{N_p^2} = \overbrace{a_p^+a_p}\,\overbrace{a_p^+a_p} + \overbrace{a_p^+\overbrace{a_pa_p^+}a_p} = n_p^2 + n_p(1 \pm n_p),$$

поэтому

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = \overline{N_p^2} - n_p^2 = n_p(1 \pm n_p).$$

При небольшом навыке каждая из систем спариваний отдельно не выписывается, а сразу пишется соответствующая комбинация из средних чисел заполнения $n_p$. Необходимо отметить, что приведенное выше решение поставленной в условии задачи прямым способом все же необходимо, так как используемый для доказательства теоремы о спариваниях метод математической индукции нуждается в исходном (или «отправном») результате, продвигающем доказательство теоремы на случай все возрастающего числа пар операторов $a^+$ и $a$. ▷

## § 3. Флуктуации равновесного излучения

Приведем некоторые общие формулы, встречающиеся в задачах, в которых в качестве статистической системы рассматривается равновесное электромагнитное излучение (равновесный газ фотонов). Так как энергия фотона линейно связана с модулем его импульса, $E_p = \hbar\omega = pc$, то формула для числа фотонов (или «равновесных независимых осцилляторов» электромагнитного поля), приходящегося на интервал частот $(\omega, \omega + d\omega)$, которая позволяет перейти от «суммирования» по импульсу $\mathbf{p}$ к интегралу по частоте, имеет вид

$$d\Gamma(\omega) = V\frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2c^3}, \quad \sum_{\mathbf{p}} f(E_p) = V\int_0^\infty f(\hbar\omega)\frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2c^3}.$$

Функция $f(\hbar\omega)$ обычно включает в себя бозе-распределение, поэтому в приложениях встречаются интегралы, которые, собственно, являются определением $\zeta$-функции Римана:

$$\int_0^\infty \frac{x^{k-1}}{e^x - 1}\,dx = \Gamma(k)\zeta(k).$$

Выпишем некоторые значения Γ-функции и ζ-функции, встречающиеся в наших задачах:

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \cong 2{,}612, \qquad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \cong 1{,}341,$$

$$\zeta(3) \cong 1{,}202, \qquad \zeta(5) \cong 1{,}037,$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma(n) = (n-1)!.$$

В частном случае $k = 2n$ этот интеграл можно взять, используя технику вычетов (см. математическое приложение к задачам 11, 12 в гл. 3):

$$\int_0^\infty \frac{x^{2n-1}}{e^x - 1}\, dx = \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n},$$

где определяемые этим соотношением числа Бернулли $B_n$ равны

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}, \quad \text{и т. д.}$$

**Задача 15.** Показать, что все моменты $\overline{(N - \bar{N})^k}$ для равновесного излучения, рассчитанные по приведенным выше формулам, расходятся, начиная с $k = 3$, и решить вопрос о гауссовости распределения по числу фотонов в системе $(\theta, V)$, заполненной равновесным электромагнитным излучением.

*Решение.* Среднее число фотонов

$$\mathcal{N} \equiv \bar{N} = \sum_p n_p = \sum_p \frac{1}{e^{pc/\theta} - 1} = V \frac{2\zeta(3)\theta^3}{\hbar^3 \pi^2 c^3}.$$

Обозначая $\Delta N_p = N_p - n_p$ и замечая, что $\overline{\Delta N_p} = 0$ и

$$\overline{(\Delta N_p)^2} = n_p(1 + n_p) = -\frac{\partial n_p}{\partial (pc/\theta)};$$

$$\overline{\Delta N_{p_1} \Delta N_{p_2}} = \overline{\Delta N_{p_1}} \cdot \overline{\Delta N_{p_2}} = 0 \quad \text{для} \quad p_1 \neq p_2,$$

получим

$$\overline{(\Delta N)^2} = \sum_{p_1 p_2} \overline{\Delta N_{p_1} \Delta N_{p_2}} = \sum_p \overline{(\Delta N_p)^2} = V \frac{\theta}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{e^x - 1}\right) x^2\, dx = V \frac{\theta^3}{3c^3\hbar^3}.$$

Далее, с помощью теоремы о спариваниях (см. задачу 14) или непосредственным образом легко получить, что

$$\overline{N_p^3} = \overline{a_p^+ a_p a_p^+ a_p a_p^+ a_p} = 6n_p^3 + 6n_p^2 + n_p,$$

откуда, вследствие $\overline{\Delta N_p} = 0$,

$$\overline{(N - \mathcal{N})^3} = \sum_p \overline{(\Delta N_p)^3} = \sum_p (2n_p^3 + 3n_p^2 + n_p) = V \frac{\theta^3}{\hbar^2 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{e^x - 1}\right) x^2\, dx.$$

Последняя формула нам фактически уже не нужна, так как сразу видно, что величина $\overline{(N-\mathcal{N})^3}$ расходится на нижнем пределе («инфракрасная» расходимость) благодаря члену $\sum_p n_p^3$:

$$\sum_p n_p^3 \sim \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{(e^{pc/\theta}-1)^3} \sim \int_0^\infty \frac{dp}{p}.$$

Величина четвертого момента

$$\overline{(\Delta N)^4} = \sum_{p_1 p_2 p_3 p_4} \overline{\Delta N_{p_1} \Delta N_{p_2} \Delta N_{p_3} \Delta N_{p_4}} = \sum_p \overline{(\Delta N_p)^4} + 3\left(\sum_p \overline{(\Delta N_p)^2}\right)^2$$

расходится еще сильнее, так как в первом слагаемом есть члены

$$\sum_p n_p^4 \sim \int_0^\infty \frac{dp}{p^2} \quad \text{и} \quad \sum_p n_p^3 \sim \int_0^\infty \frac{dp}{p}$$

и так далее. Таким образом, с откровенно поверхностной точки зрения функция распределения по числу фотонов $w_N$ не является гауссовой, так как при $k \geqslant 3$ все $\overline{(\Delta N)^k} = \infty$, а имеет, например, вид

$$w_N \sim \frac{1}{(N-\mathcal{N})^4 + \text{const}}$$

(или еще какой-либо в этом же роде), что неправдоподобно.

Положим для удобства $V = L^3$ и обратим внимание, что стандартная формула перехода

$$\sum_{\mathbf{p}} \ldots \to L^3 \int_0^\infty \ldots 4\pi p^2 dp$$

является предельной в смысле $L \to \infty$ и что, обращая главное внимание на множитель $L^3$, мы забываем, что интегрирование по $p$ начинается не с нуля, а с определенного минимального значения $p_{\min} \sim \hbar/L$. Учет этого обстоятельства сразу превращает «математические» абстрактные бесконечности в реальную асимптотическую при $L \to \infty$ зависимость от $L$, которая, начиная с $k = 3$, становится более сильной, чем $L^3 = V$.

Действительно, обозначая буквами $A_k$ числовые коэффициенты, имеем, выписывая наиболее сильные асимптотические члены:

$$\overline{N} = \mathcal{N} = A\left(\frac{\theta L}{\hbar c}\right)^3,$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = A_2\left(\frac{\theta L}{\hbar c}\right)^3,$$

$$\overline{(\Delta N)^3} = A_3\left(\frac{\theta L}{\hbar c}\right)^3 \cdot \left(\ln\frac{\theta L}{\hbar c} + \ldots\right),$$

$$\overline{(\Delta N)^4} = A_4\left(\frac{\theta L}{\hbar c}\right)^3 \cdot \left(\frac{\theta L}{\hbar c} + \ldots\right) + 3\left(\overline{(\Delta N)^2}\right)^2$$

и т. д. Если теперь ввести безразмерную величину

$$\xi = \frac{N-\mathcal{N}}{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}},$$

то, обозначая новые коэффициенты $A_k/A_2^{k/2} = a_k$, получим

$$\bar{\xi} = 0, \quad \overline{\xi^3} = a_3 \left(\frac{\theta L}{\hbar c}\right)^{-3/2} \left(\ln \frac{\theta L}{\hbar c} + \dots\right),$$

$$\overline{\xi^2} = 1, \quad \overline{\xi^4} = a_4 \left(\frac{\theta L}{\hbar c}\right)^{-3} \left(\frac{\theta L}{\hbar c} + \dots\right) + 3\overline{(\xi^2)^2}.$$

В пределе $\theta L/(\hbar c) \to \infty$ эти средние имеют значения

$$\lim_{\theta L/(\hbar c)\to\infty} \overline{\xi^{2n+1}} = 0, \qquad \lim_{\theta L/(\hbar c)\to\infty} \overline{\xi^{2n}} = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1),$$

что соответствует нормальному гауссову распределению с единичной дисперсией

$$w_\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\xi^2\right\}.$$

Таким образом, в предельном смысле $\theta L/(\hbar c) \to \infty$ распределение по числу фотонов равновесного излучения имеет вид распределения Гаусса

$$w_N(\theta, V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta N)^2}}} \exp\left\{-\frac{(N-\mathcal{N})^2}{2\overline{(\Delta N)^2}}\right\}$$

(величины $\mathcal{N} = \overline{N}$ и $\overline{(\Delta N)^2}$ нами уже были рассчитаны).

Заметим, что при исследовании вопроса о виде распределения по энергии равновесного излучения «инфракрасной» трудности не возникает, так как соответствующий интеграл

$$\sum_p (cp)^k n_p^k \sim L^3 \int_0 \frac{p^k p^2\, dp}{p^k}$$

не расходится на нижнем пределе $p = 0$, и гауссовость распределения $w_E$ устанавливается так же, как в задаче 7. ▷

**Задача 16.** Получить формулу Эйнштейна для дисперсии энергии равновесного излучения в спектральном интервале частот $\Delta\omega$.

*Решение.* Запишем среднюю энергию $\mathscr{E}$ и дисперсию $\overline{(\Delta E)^2}$, обращая внимание на представление этих величин в виде интегралов по частоте

$$\mathscr{E} = \sum_p pcn_p = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} \frac{V\omega^2\, d\omega}{\pi^2 c^3} = \frac{V\theta^4}{\hbar^3\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = V\frac{\pi^2\theta^4}{15\hbar^3 c^3},$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta}\mathscr{E}(\theta, V) = \int_0^\infty \frac{e^{\hbar\omega/\theta}}{(e^{\hbar\omega/\theta} - 1)^2} \cdot (\hbar\omega)^2 \frac{V\omega^2\, d\omega}{\pi^2 c^3} = V\frac{4\pi^2\theta^5}{15\hbar^3 c^3}.$$

Если теперь предположить, что значения частот ограничены небольшим интервалом $\Delta\omega$ (полоса «фильтра» прибора), то, обозначая

$$\Delta\Gamma(\omega) = V\frac{\omega^2\Delta\omega}{\pi^2 c^3}; \quad \overline{E_{\Delta\omega}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}\Delta\Gamma(\omega),$$

получим искомую формулу Эйнштейна (1909):

$$\overline{(\Delta E)^2_{\Delta\omega}} = \hbar\omega\overline{E_{\Delta\omega}} + \frac{(\overline{E_{\Delta\omega}})^2}{\Delta\Gamma(\omega)}.$$

Эта формула в свое время довольно широко обсуждалась в связи с проявлением у равновесного излучения волновых (в смысле электромагнитной классической теории Максвелла)

и корпускулярных флуктуационных свойств. Если не пользоваться архаическими методами рассмотрения, то этот эффект довольно просто выявить. Действительно, используя методику задачи 14, запишем

$$\overline{E^2} = \sum_{p_1 p_2} \hbar\omega_{p_1} \cdot \hbar\omega_{p_2} \overline{\left(a_{p_1}^+ \overline{a_{p_1} a_{p_2}^+} a_{p_2} + \overline{a_{p_1}^+ a_{p_1}}\, \overline{a_{p_2}^+ a_{p_2}}\right)} = \overline{(\Delta E)^2} + \mathscr{E}^2,$$

откуда

$$\overline{(\Delta E)^2} = \sum_p (\hbar\omega_p)^2 n_p (1 + n_p).$$

Если излучение «классично», т. е. представляет собой суперпозицию электромагнитных волн классической максвелловской теории, то величины $a_p$ — не операторы, а классические амплитуды электромагнитного поля, т. е. они всегда коммутируют ($a_p a_p^+ = a_p^+ a_p$), и нет разницы между «спариваниями» $\overline{a_p a_p^+} = \overline{a_p^+ a_p} = n_p$. Это «приближение» дает

$$\overline{(\Delta E)^2}_{\text{волновое}} = \sum_p (\hbar\omega_p)^2 n_p^2,$$

т. е. второе слагаемое формулы Эйнштейна (если вырезать $\Delta\omega$-область интегрирования по частотам). Исходя из максвелловской теории, этот результат для дисперсии энергии электромагнитного свободного поля, связанной с интерференцией волн, получил Х. Лоренц (H. Lorentz) в 1913 г.

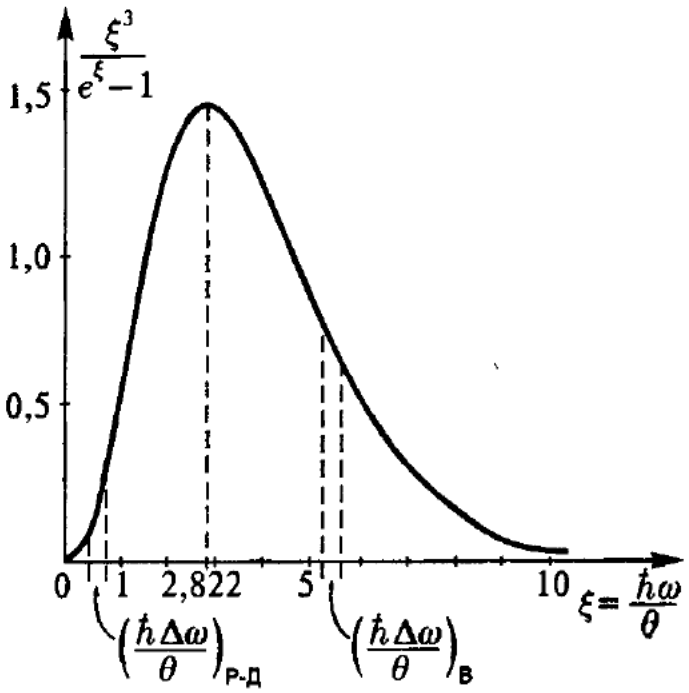



**Рис. 18.** Расположение областей частот Релея—Джинса и Вина (по отношению к распределению Планка), в которых флуктуации энергии равновесного излучения имеют характер флуктуаций в системе волн и в системе частиц

Если же к равновесному излучению отнестись как к больцмановскому газу «частиц» (понятия о квантовых газах и квантовой механике в те годы еще не существовали), для которого $n_p = e^{-E_p/\theta}$, где (в отличие от $E_p = p^2/(2m)$ для частиц) $E_p = pc = \hbar\omega$, то мы получим

$$\overline{E_{\Delta\omega}} = E_p e^{-E_p/\theta} \Delta\Gamma(p) = \hbar\omega e^{-\hbar\omega/\theta} \Delta\Gamma(\omega)$$

и

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta} \overline{E_{\Delta\omega}} = (\hbar\omega)^2 e^{-\hbar\omega/\theta} \Delta\Gamma(\omega) = \hbar\omega \overline{E_{\Delta\omega}},$$

что соответствует первому слагаемому в формуле Эйнштейна. Заметим, что выявление отдельно «волновых» и «корпускулярных» свойств электромагнитного излучения сыграло определенную роль в подходе к идеям квантовой теории в период ее становления, но в настоящее время представляется совершенно искусственным.

С точки зрения планковского распределения для спектральной плотности равновесного излучения (рис. 18) решение вопроса о преобладании одного из слагаемых в формуле Эйнштейна над другим связано с выбором интервала $\Delta\omega$ в области низких частот (область Релея—Джинса) $\omega \ll \theta/\hbar$, в которой преобладают «волновые» свойства излучения, или в области высоких частот (область Вина) $\omega \gg \theta/\hbar$, в которой преобладающими оказываются «корпускулярные» его свойства. ▷

**Задача 17.** Оценить относительную флуктуацию давления $p$ равновесного излучения на стенку полости объема $V$ при температуре $\theta$.

*Решение.* Имеем

$$p = \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{V}\bar{E}, \quad \overline{(\Delta p)^2} = \frac{1}{9}\cdot\frac{1}{V^2}\overline{(\Delta E)^2},$$

поэтому

$$\delta_p = \delta_E = \sqrt{\frac{120\zeta(3)}{\pi^4 \mathcal{N}(\theta, V)}}. \quad \triangleright$$

**Задача 18.** Используя большое каноническое распределение, найти выражение для корреляции $\overline{\Delta E \Delta N}$ и оценить ее величину для системы типа газа и равновесного излучения.

*Решение.* Для газа с заданными уравнениями состояния, используя результат задачи 10, имеем

$$\overline{(\Delta E \Delta N)}\big|_{\theta V \mu} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathcal{N}}\right)_{\theta V} \overline{(\Delta N)^2} = \mathcal{N}\cdot\theta\,\frac{\varepsilon + \left(p - \theta\dfrac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta}\right)\cdot v}{v^2\left(-\dfrac{\partial p(\theta, v)}{\partial v}\right)}.$$

Для равновесного излучения, вспоминая, что в этом случае $\mu \equiv 0$, $\alpha = \mu/\theta = 0$, получаем сразу согласно результату задачи 9

$$\overline{\Delta E\,\Delta N} = \theta^2\left(\frac{\partial N}{\partial \theta}\right)_{\alpha=0} = 3N\theta = V\frac{6\zeta(3)\,\theta^4}{\hbar^3\pi^2c^3}. \quad \triangleright$$

**Задача 19.** Считая электромагнитное излучение в полости объема $V$ равновесным (с температурой $\theta$), определить флуктуации потока числа фотонов и потока выносимой ими энергии через маленькое отверстие в стенке.

*Решение.* Число фотонов с частотой $\omega$, падающих на 1 см$^2$ стенки в секунду под углом $\vartheta$

$$j_\omega = c\cos\vartheta\cdot\frac{N_\omega}{V}.$$

Учтем, что число независимых колебаний в диапазоне $(\omega, \omega + d\omega)$, распространяющихся в направлениях внутри телесного угла $2\pi\sin\vartheta\,d\vartheta$, равно

$$d\Gamma(\omega, \vartheta) = V\frac{\omega^2\,d\omega}{2\pi^2c^3}\,d(-\cos\vartheta), \quad 0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi, \quad 0 \leqslant \omega < \infty,$$

что среднее значение и дисперсия числа $N_\omega$ равны

$$\bar{N}_\omega = n_\omega = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}, \quad \overline{(\Delta N_\omega)^2} = n_\omega^2 + n_\omega = \frac{\theta^2}{\hbar\omega}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}n_\omega,$$

получим для полного среднего потока числа фотонов

$$j = \sum_\omega \bar{j}_\omega = c\cdot\frac{1}{2}\,\frac{1}{2\pi^2c^3}\,\frac{\theta^3}{\hbar^3}\int_0^\infty \frac{x^2dx}{e^x - 1} = \frac{c\,\theta^3}{4\pi^2c^3}\Gamma(3)\cdot\zeta(3),$$

где $\Gamma(3)\cdot\zeta(3) = 2\cdot 1{,}202\ldots$, и для дисперсии этого потока

$$\overline{(\Delta j)^2} = \sum_\omega \overline{(\Delta j_\omega)^2} = \frac{c^2}{V}\cdot\frac{1}{3}\,\frac{\theta^2}{\hbar}\,\frac{\partial}{\partial\theta}\int_0^\infty \frac{n_\omega\omega\,d\omega}{2\pi^2c^3} = \frac{\theta^3}{V3\pi^2c\hbar^3}\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x - 1},$$

где последний интеграл равен $\Gamma(2)\cdot\zeta(2) = \pi^2/6$, откуда

$$\delta_j = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta j)^2}}}{\bar{j}} \cong 6{,}9\sqrt{\frac{c^3\hbar^3}{V\theta^3}}.$$

Для среднего потока энергии (вместо $j_\omega$ надо в предыдущих выражениях подставить $q_\omega = \hbar\omega \cdot j_\omega$) и дисперсии этого потока получаем

$$q = \sum_\omega \bar{q}_\omega = c \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2\pi^2 c^3} \cdot \frac{\theta^4}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{\theta^4}{4\pi^2 c^2 \hbar^3} \cdot \frac{\pi^4}{15},$$

$$\overline{(\Delta q)^2} = \sum_\omega (\hbar\omega)^2 \overline{(\Delta j_\omega)^2} = \frac{c^2}{V} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2\pi^2 c^3} \cdot \frac{4\theta^5}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{2\theta^5}{V 3\pi^2 c\hbar^3} \cdot \frac{\pi^4}{15},$$

откуда для относительной флуктуации

$$\delta_q = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta q)^2}}}{\bar{q}} = \sqrt{\frac{160}{\pi^2} \frac{c^3\hbar^3}{V\theta^3}} \cong 4\sqrt{\frac{c^3\hbar^3}{V\theta^3}}.$$

Безразмерная величина, стоящая под корнем, имеет порядок куба отношения средней длины волны равновесного излучения (или длины волны, соответствующей максимуму в планковском распределении) к линейному размеру полости. ▷

## § 4. Флуктуации в классических системах

**Задача 20.** Определить зависимость от $p$ и $z$ относительной флуктуации числа частиц в небольшом объеме фазового пространства $\Delta\mathbf{p} \ll (2\pi m\theta)^{3/2}$ и $\Delta\mathbf{r} \ll V$, для идеального классического газа, находящегося в однородном силовом поле $U = mgz$ в сосуде высотой $h$ (рис. 19).

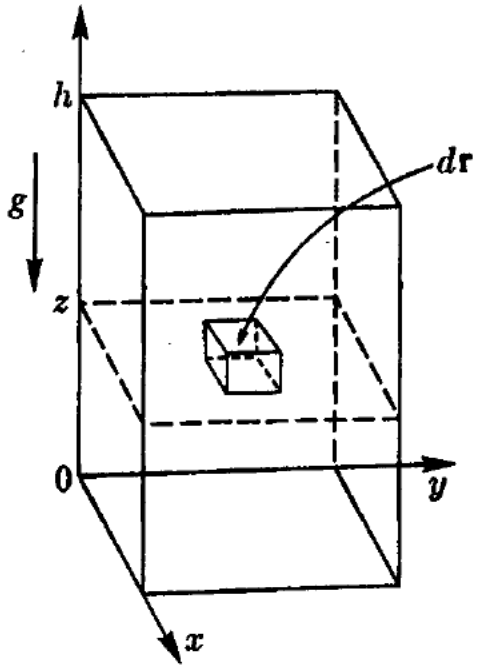



**Рис. 19.** Система в однородном поле силы тяжести, в которой исследуется зависимость интенсивности флуктуаций плотности числа частиц в пространстве $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ от высоты $z$

*Решение.* Введем вспомогательные функции

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если точка } \mathbf{r} \text{ внутри } \Delta\mathbf{r}, \\ 0, & \text{если точка } \mathbf{r} \text{ вне } \Delta\mathbf{r}; \end{cases}$$

$$f(\mathbf{p}) = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{p} \text{ внутри } \Delta\mathbf{p}, \\ 0, & \text{если } \mathbf{p} \text{ вне } \Delta\mathbf{p}. \end{cases}$$

Тогда для каждого микроскопического состояния системы $(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N;\ \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ число частиц, попадающих в $\Delta\mathbf{p}\Delta\mathbf{r}$, равно

$$N(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} f(\mathbf{r}_i) f(\mathbf{p}_i).$$

Среднее число частиц в области $\Delta\mathbf{p}\Delta\mathbf{r}$ и дисперсия

$$\overline{N(\mathbf{p}, \mathbf{r})} = N f_\mathbf{p} f_\mathbf{r},$$

$$\overline{(\Delta N(\mathbf{p}, \mathbf{r}))^2} = N f_\mathbf{p} \cdot f_\mathbf{r} \cdot (1 - f_\mathbf{p} f_\mathbf{r})$$

выражаются через средние от функций $f(\mathbf{p})$ и $f(\mathbf{r})$, рассчитанные с помощью максвелловского и барометрического распределений:

$$f_\mathbf{p} = \overline{f(\mathbf{p})} = \frac{\Delta\mathbf{p}}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}, \qquad f_\mathbf{r} = \overline{f(\mathbf{r})} = \frac{\frac{\Delta\mathbf{r}}{V} \exp\left\{-\frac{mgz}{\theta}\right\}}{\frac{\theta}{mgh}\left(1 - \exp\left\{-\frac{mgh}{\theta}\right\}\right)}.$$

Учитывая относительную малость шестимерного объема $\Delta\mathbf{p}\Delta\mathbf{r}$, получаем оценку искомой относительной флуктуации

$$\delta_{N(\mathbf{p},\mathbf{r})} \cong \frac{1}{\sqrt{N(\mathbf{p},\mathbf{r})}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{\Delta\mathbf{p}} \cdot \frac{V}{\Delta\mathbf{r}} \frac{\theta}{mgh} \left(1 - \exp\left\{-\frac{mgh}{\theta}\right\}\right)} \cdot \exp\left\{\frac{p^2}{4m\theta}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{mgz}{2\theta}\right\}.$$

Характерно, что эта величина экспоненциально возрастает с увеличением высоты $z$ и энергии $p^2/(2m)$. ▷

**Задача 21.** Исследовать изотермические флуктуации объема $V$ (а также удельного объема $v = V/N$) классического газа в условиях $p = \text{const}$, $N = \text{const}$.

*Решение.* Рассмотрим модель, обеспечивающую условия задачи: газ находится в цилиндре сечения $S$ под поршнем массы $M$, все вместе — в контакте с термостатом (рис. 20).

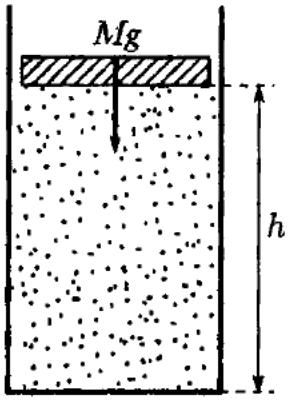



**Рис. 20.** Схема системы, в которой учет теплового движения поршня, обеспечивающего постоянное давление в цилиндре, упрощает решение вопроса об изотермических флуктуациях объема находящегося под поршнем газа

Рассмотрим поршень как одну из «частиц» равновесной системы и запишем его энергию в виде

$$H_{\text{поршня}} = Mgh + \frac{M}{2}\dot{h}^2 = pV + \frac{P^2}{2M},$$

где объем $V = Sh$ выбран в качестве обобщенной координаты, канонически сопряженный по отношению к величине $V$ импульс определяется как

$$P = \frac{\partial H_{\text{поршня}}}{\partial \dot{V}} = \frac{p}{gS}\dot{V},$$

а $p = Mg/S$ — давление на рассматриваемую систему. Гамильтониан всей системы запишется как

$$H' = H(x, V) + pV + \frac{P^2}{2M},$$

где $x = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N;\ \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. Если теперь каноническое распределение Гиббса $w_{xVP}(\theta, p, N)$ проинтегрировать по всем значениям $x$ и $P$ и учесть, что

$$\int \exp\left\{-\frac{H(x,V)}{\theta}\right\} \frac{dx}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} = \exp\left\{-\frac{\mathscr{F}(\theta,V)}{\theta}\right\},$$

где $\mathscr{F}(\theta, V)$ — свободная энергия системы, находящейся под поршнем, то мы получим функцию распределения по «координате» $V$ в виде

$$w_V(\theta, p, N) = \exp\left\{-\frac{\mathscr{F}(\theta,V) + pV}{\theta}\right\} \Big/ \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\mathscr{F}(\theta,V) + pV}{\theta}\right\} dV.$$

Это выражение позволяет продолжить исследование целиком в духе задачи 9. Однако мы воспользуемся случаем и проведем это исследование иным способом.

Чтобы пользоваться полученным распределением $w_V$, необходимо знать явную его зависимость от величины $V$. Пусть $\bar{V} = \mathscr{V}$ — равновесное значение объема, для которого имеет место термодинамическое соотношение

$$-\frac{\partial \mathscr{F}(\theta, \mathscr{V})}{\partial \mathscr{V}} = p,$$

и $\Delta V = V - \mathscr{V}$. Тогда, разлагая в ряд Тейлора по $\Delta V/\mathscr{V}$, получим в экспоненте

$$\mathscr{F}(\theta, V) + pV = \mathscr{F}(\theta, \mathscr{V}) + p\mathscr{V} - \frac{1}{2}\frac{\partial p}{\partial \mathscr{V}}(\Delta V)^2 - \frac{1}{6}\frac{\partial^2 p}{\partial \mathscr{V}^2}(\Delta V)^3 - \frac{1}{24}\frac{\partial^3 p}{\partial \mathscr{V}^3}(\Delta V)^4 - \ldots.$$

Если $(\partial p/\partial \mathcal{V})_{\theta N} < 0$, то мы получаем гауссово распределение

$$W_V = \exp\left\{\frac{1}{2\theta}\frac{\partial p}{\partial V}(V-\mathcal{V})^2\right\} \Big/ \sqrt{\frac{1}{2\pi\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial \mathcal{V}}\right)}$$

и дисперсию объема ($\mathfrak{v} = V/N$; $v = \mathcal{V}/N$)

$$\overline{(\Delta V)^2} = \overline{(V-\mathcal{V})^2} = \frac{N\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta}, \quad \overline{(\mathfrak{v}-v)^2} = \frac{1}{N}\frac{\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta}.$$

В критической точке, когда $(\partial p/\partial \mathcal{V})_{\theta N} = 0$ мы должны иметь одновременно (условия устойчивости критического состояния)

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mathcal{V}^2}\right)_{\theta N} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \mathcal{V}^3}\right)_{\theta N} < 0.$$

Поэтому распределение $w_V$ уже не имеет вида гауссова распределения:

$$w_V = \exp\left\{\frac{1}{24\theta}\frac{\partial^3 p}{\partial \mathcal{V}^3}(V-\mathcal{V})^4\right\} \Big/ \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{24\theta}\frac{\partial^3 p}{\partial \mathcal{V}^3}(V-\mathcal{V})^4\right\} dV.$$

Учитывая, что Г-функция имеет интегральное представление

$$\int_0^\infty e^{-x}x^{k-1}\,dx = \Gamma(x),$$

получаем в этом случае

$$\overline{(\Delta V)^2} = \sqrt{\frac{24\theta}{-\partial^3 p/\partial \mathcal{V}^3}}\cdot\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \cong N^{3/2}\cdot 1{,}66\sqrt{\frac{\theta}{-\dfrac{\partial^3 p(\theta, v)}{\partial v^3}}},$$

$$\overline{(\Delta \mathfrak{v})^2} \cong \frac{1}{N^{1/4}}\cdot 1{,}66\sqrt{\frac{\theta}{-\dfrac{\partial^3 p(\theta, v)}{\partial v^3}}}.$$

Для газа Ван дер Ваальса, например,

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \theta, \quad v_{\text{кр}} = 3b, \quad \theta_{\text{кр}} = \frac{8a}{27b},$$

обозначая $\varphi = v/v_{\text{кр}}$ и $\tau = \theta/\theta_{\text{кр}}$, легко получить

$$\overline{(\Delta V)^2} = N\frac{b^2(3\varphi-1)}{\sqrt[3]{3(1-\tau)}}\Bigg|_{\tau\neq 1}, \quad \overline{(\Delta V)^2}_{\text{кр}} \cong 8{,}1\cdot b^2 N^{3/2}.$$

Таким образом, в рамках модели, в которой флуктуирующим объектом является макроскопическая порция газа при однородных и фиксированных значениях температуры и давления, мы получили всюду конечную величину флуктуации объема (в следовательно, и плотности), включая критическую точку. Однако впечатление благополучия обманчиво, так как формально «конечные» результаты для $\overline{(\Delta V)^2}$ в критической точке имеют нетермодинамическую асимптотику по $N$. Вопрос, как сопоставить величины флуктуаций в области $\partial p/\partial v < 0$ с критическими, остается нерешенным, так как в предельном статистическом случае величина $\frac{1}{N}\overline{(\Delta V)^2}$ в критической точке все равно расходится как $N^{1/2}$. ▷

**Задача 22.** Выразить дисперсию плотности числа частиц $\overline{(\Delta n)^2}$ газа малой плотности с короткодействием через первый неприводимый интеграл Майера $\beta_1(\theta)$. Полагая, что потенциал взаимодействия $\Phi(R)$ вне сферы бесконечного отталкивания $2r_0$ мал по сравнению со средней кинетической энергией частицы, выразить $\overline{(\Delta n)^2}$ через постоянные Ван дер Ваальса.

*Решение.* Используя формулу для $\overline{(\Delta n)^2}$ из § 2, выражение для парной корреляционной функции в нулевом приближении по плотности $1/v$,

$$F_2(R) \cong F_2^{(0)}(R) = e^{-\Phi(R)/\theta},$$

и определение интеграла

$$\beta_1(\theta) = \int (e^{-\Phi(R)/\theta} - 1)\, d\mathbf{R},$$

получаем для дисперсии плотности числа частиц

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{v}\left(1 + \frac{1}{v}\beta_1 + \dots\right).$$

Заметим, что в том же приближении по $1/v$ этот результат следует из уравнения состояния с первой вириальной поправкой

$$p = \frac{\theta}{v}\left(1 - \frac{1}{2v}\beta_1(\theta) + \dots\right)$$

и формулы

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{\theta/v^3}{(-\partial p/\partial v)_\theta}.$$

Полагая далее $\Phi(R) = +\infty$ для $0 < R < 2r_0 = d$ и $|\Phi(R)| \ll \theta$ для $R > d$, получим

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{v}\left(1 - \frac{2b}{v} + \frac{2a}{\theta v}\right),$$

где постоянные Ван дер Ваальса

$$b = \frac{2}{3}\pi d^3, \quad a = \int_d^\infty |\Phi(R)| 2\pi R^2\, dR. \qquad \triangleright$$

**Задача 23.** Получить формулу для флуктуаций плотности числа частиц $\overline{(\Delta n)^2}$ газа, состоящего из равного числа противоположно заряженных частиц, и рассчитать эту величину в случае, когда корреляционные функции $F_{++}(R) = F_{--}(R)$ и $F_{+-}(R)$ вне сферы бесконечного отталкивания учитывают дебаевскую экранировку.

*Решение.* Используя методику § 2 получения формулы для $\overline{(\Delta n)^2}$ в случае однокомпонентной системы, получим для нашего случая

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{v}\left[1 + \frac{1}{v}\int_0^\infty \left(\frac{F_{++}(R) + F_{+-}(R)}{2} - 1\right) 4\pi R^2\, dR\right].$$

Для парных корреляционных функций заряженных частиц (рис. 21) можно использовать аппроксимацию (см. т. 2, гл. 3, § 1-д)):

$$F_{ab}(R) = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad R < 2r_0 = d, \\ 1 - \dfrac{e_a e_b}{\theta R} e^{-\varkappa R} & \text{при} \quad R > 2r_0, \end{cases}$$

где $\varkappa^2 = 4\pi e^2/(\theta v)$. Поэтому в случае $e^2/(\theta d) \ll 1$, в котором справедлива написанная выше формула для $F_{ab}$, получим с точностью до членов, пропорциональных заряду $e$ в третьей степени:

$$\overline{(\Delta n)^2} \cong \frac{1}{v}\left(1 - \frac{1}{v}\frac{4}{3}\pi d^3 + \frac{\sqrt{\pi}e^3}{2\theta\sqrt{\theta v}}\right).$$

Этот же результат можно получить из уравнения состояния системы (в том же приближении),

$$p \cong \frac{\theta}{v} - \frac{e^3}{v}\sqrt{\frac{\pi}{\theta}}\,\frac{1}{v^{3/2}},$$

с помощью формулы, использованной с той же целью в предыдущей задаче. ▷

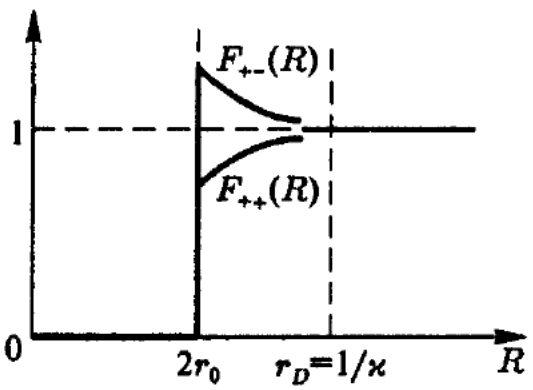



**Рис. 21.** Вид парных корреляционных функций для противоположно и одноименно заряженных ионов конечного радиуса

**Задача 24.** Выразить через корреляционную функцию $F_2(R)$ корреляцию отклонений плотностей числа частиц от их средних значений $\overline{\Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2)}$, где $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}$, а «оператор» плотности числа частиц

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{1\leqslant i\leqslant N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

*Решение.* Согласно общим формулам для среднего от квадрата аддитивной динамической величины в пространственно однородном случае $F_1(\mathbf{r}) = 1$, $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, получаем

$$\overline{\rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{v}\,\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{v^2}F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Так как $\overline{\rho(\mathbf{r})} = 1/v$, то искомая корреляция равна

$$\overline{\Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{v}\,\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{v^2}\left(F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1\right).$$

Из этой формулы следует сразу полученная в § 2 формула для дисперсии числа частиц в некотором объеме $V_0$, мысленно выделенном внутри рассматриваемой системы: так как

$$N_0 = \int\limits_{(V_0)} \rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \quad \Delta N_0 = \int\limits_{(V_0)} \Delta\rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r},$$

то

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \iint\limits_{(V_0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,\overline{\Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2)} = V_0 \cdot \frac{1}{v}\left(1 + \frac{1}{v}\int (F_2(R) - 1)\,d\mathbf{R}\right). \quad ▷$$

**Задача 25.** Выразить через корреляционную функцию $F_2(R)$ среднее $|\rho_{\mathbf{k}}|^2$, где $\rho_{\mathbf{k}}$ — фурье-компонента плотности числа частиц $\rho(\mathbf{r})$. Найти также обратную формулу.

*Решение.* Имеем

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int\limits_{(V)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \sum_{1\leqslant i\leqslant N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}, \quad \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,d\mathbf{k}.$$

Поэтому отклонение плотности (так как $\rho_0 = N$)

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho} = \frac{1}{V}\sum_{(\mathbf{k}\neq 0)} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

и мы имеем, учитывая, что $\rho_{\mathbf{k}}^* = \rho_{-\mathbf{k}}$,

$$\overline{|\rho_{\mathbf{k}}|^2} = \iint\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}\Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2) = N\left(1 + \frac{1}{v}\int d\mathbf{R}\, e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}(F_2(R)-1)\right).$$

Обратное соотношение представляет собой обратное преобразование Фурье:

$$F_2(R) - 1 = v\cdot\frac{1}{V}\sum_{(\mathbf{k}\neq 0)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\left(\frac{\overline{|\rho_{\mathbf{k}}|^2}}{N} - 1\right) = \frac{v}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\left(\frac{\overline{|\rho_{\mathbf{k}}|^2}}{N} - 1\right) d\mathbf{k}.$$

Отсюда, в частности, следует (см. предыдущую задачу), что дисперсия числа частиц в области $V_0$

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \overline{N}_0\left(\frac{\overline{|\rho_{\mathbf{k}}|^2}}{N}\right)_{\mathbf{k}\to 0},$$

где $\overline{N}_0 = V_0/v$ (заметим, что в этой формуле стоит значение $\overline{|\rho_{\mathbf{k}}|^2}$ при $\mathbf{k}\to 0$, а не само значение $\rho_0^2 = N^2$). ▷

**Задача 26.** Зеркальца гальванометров подвешены на тонких нитях с коэффициентами крутильной жесткости $D_1 = 10$ эрг и $D_2 = 0{,}9\cdot 10^{-6}$ эрг на расстоянии $L = 5$ м от шкалы. Оценить амплитуды дрожания (связанного с тепловыми флуктуациями) световых зайчиков на шкале.

*Решение.* Средняя потенциальная энергия классического осциллятора, находящегося в равновесии с термостатом,

$$\overline{U} = \frac{1}{2}D\overline{\varphi^2} = \frac{\theta}{2}.$$

Учитывая, что при повороте зеркальца на угол $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$ отраженный луч поворачивается на удвоенный угол, получим, что при комнатной температуре $T \sim 300$ К в зависимости от качества нитей

$$\Delta x_1 \sim 0{,}64\cdot 10^{-4}\text{ см}, \quad \Delta x_2 \sim 0{,}2\text{ см} = 2\text{ мм}.$$ ▷

**Задача 27.** Определить флуктуации потока числа частиц идеального классического газа, вылетающих через маленькое отверстие в стенке сосуда в вакуум. Газ в сосуде считать равновесным.

*Решение.* Поток, создаваемый одной частицей, падающей на стенку с нормальной составляющей скорости $(v_x)_i$, равен

$$(j_x)_i = \frac{1}{V}(v_x)_i.$$

Полный поток, усредненный по состояниям со скоростями $0 \leqslant (v_x)_i < \infty$ и любыми скоростями $(v_y)_i$ и $(v_z)_i$, оказывается равным

$$\overline{j}_x = \sum_{i=1}^{N}\overline{(j_x)_i} = \frac{N}{V}\int\limits_0^\infty v_x\sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}}\exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\} dv_x = n\sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}}.$$

Дисперсия полного потока частиц

$$\overline{(\Delta j_x)^2} = \sum_{ij}\frac{1}{V^2}\left(\overline{(v_x)_i(v_x)_j} - \overline{(v_x)_i}\cdot\overline{(v_x)_j}\right) = \sum_i\frac{1}{V^2}\overline{(\Delta v_x)_i^2}.$$

Произведя усреднение с помощью максвелловского распределения по области $v_x > 0$, получим окончательно для искомой дисперсии потока

$$\overline{(\Delta j_x)^2} = \frac{1}{N}n^2\frac{\theta}{2\pi m}(\pi - 1).$$

Для относительной флуктуации потока имеем

$$\delta_j = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta j_x)^2}}}{\bar{j}_x} = \frac{\sqrt{\pi - 1}}{\sqrt{N}} \cong \frac{1{,}42}{\sqrt{N}}. \quad \triangleright$$

## § 5. Формула Найквиста. Тепловой шум системы гармонических осцилляторов

**Задача 28.** Оценить мощность теплового шума, испускаемого электрическим сопротивлением $R$ в находящуюся в состоянии термодинамического равновесия с ним согласованную длинную линию, и получить формулу Найквиста для среднего квадрата ЭДС теплового шума этого сопротивления в полосе частот $\Delta\nu$.

*Решение.* Подключим сопротивление $R$ к резонатору, в который оно может «шуметь», испуская электромагнитные колебания. Так как свойства самого сопротивления не зависят от того, какие еще термодинамические системы находятся с ним в состоянии термодинамического равновесия, то распорядимся этим произволом так, чтобы максимально упростить решение поставленной задачи.

Пусть сопротивление $R$ подключено (рис. 22) к очень длинной (длины $l$) двухпроводной линии без потерь, которая согласована с $R$, т. е. электромагнитные волны, падающие из линии на сопротивление, поглощаются им без отражения (например, $R = l\sqrt{L/C}$, где $L$ и $C$ — индуктивность и емкость единицы длины линии).

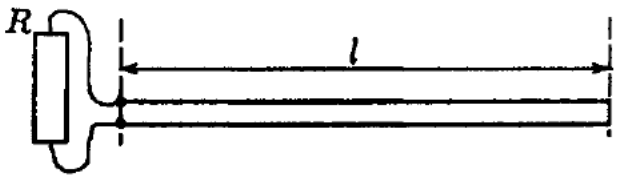



**Рис. 22.** Схема подключения резонатора (двухпроводной линии) к сопротивлению $R$, являющемуся генератором случайной ЭДС

Таким образом, мы рассматриваем равновесную термодинамическую систему, состоящую из генератора шума $R$, являющегося одновременно его же поглотителем, и «резервуара» (длинной линии), заполненного электромагнитными волнами. Эта система практически полностью аналогична модели, используемой при рассмотрении термодинамики равновесного излучения, — полости, заполненной электромагнитным излучением и ограниченной абсолютно черными стенками (роль черной стенки в данном случае играет само сопротивление $R$). Мы используем поэтому те же методы исследования.

Так как собственные частоты линии (при $l \to \infty$ образующие непрерывный спектр)

$$\nu_n = \frac{\tilde{c}}{2l} n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \quad \tilde{c} = \frac{c}{\sqrt{LC}},$$

отделены друг от друга на величину $\Delta\nu_n = \tilde{c}/(2l)$, то, полагая, что на каждый независимый осциллятор равновесной системы приходится в релей-джинсовском диапазоне частот средняя энергия, равная температуре системы,

$$\varepsilon_\omega = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} \cong \theta,$$

получим для энергии линии, приходящейся на интервал частот $(\nu, \nu + \Delta\nu)$

$$\bar{\mathcal{E}}_{\Delta\nu} = \varepsilon_\omega \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_n} \cong \theta \frac{2l}{\tilde{c}} \Delta\nu.$$

Предположим теперь, что по необъясимым причинам сопротивление перестало «шуметь», но не перестало поглощать падающие на него волны. Тогда за время $t = 2l/\tilde{c}$ линия станет

пустой. Так как сопротивление замолчать в принципе не может, то за это же время оно вновь «нашумит» в линию энергию в количестве $\bar{\mathscr{E}}_{\Delta\nu}$. Мощность этого шума, таким образом, равна

$$P_{\Delta\nu} = \frac{\bar{\mathscr{E}}_{\Delta\nu}}{t} = \theta \cdot \Delta\nu.$$

Учтем теперь, что в нашей модели $R_{\text{генератора}} = R_{\text{нагрузки}}$, а мощность, «теряемая» на нагрузке,

$$P_{\text{нагр}} = \frac{\mathscr{E}^2}{(R_{\text{ген}} + R_{\text{нагр}})^2} \cdot R_{\text{нагр}} = \frac{\mathscr{E}^2}{4R},$$

поэтому средний квадрат ЭДС шума сопротивления в полосе $\Delta\nu$ равен

$$\overline{\mathscr{E}^2}\big|_{\Delta\nu} = 4\theta R \Delta\nu,$$

или в расчете на единичный интервал круговой частоты $\omega = 2\pi\nu$,

$$\overline{\mathscr{E}_\omega^2} = \frac{2\theta R}{\pi}.$$

Это и есть известная формула Найквиста (H. Nyquist, 1928), связывающая дисперсию ЭДС теплового шума с величиной активного сопротивления $R$, температурой и частотой (в частном случае, когда величина сопротивления $R$ не зависит от частоты в рассматриваемом «классическом» ее диапазоне $\hbar\omega \ll \theta$). ▷

**Задача 29.** Оценить амплитуду малых поперечных тепловых колебаний тонкой натянутой струны длиной $l$ с натяжением $T$ (рис. 23).

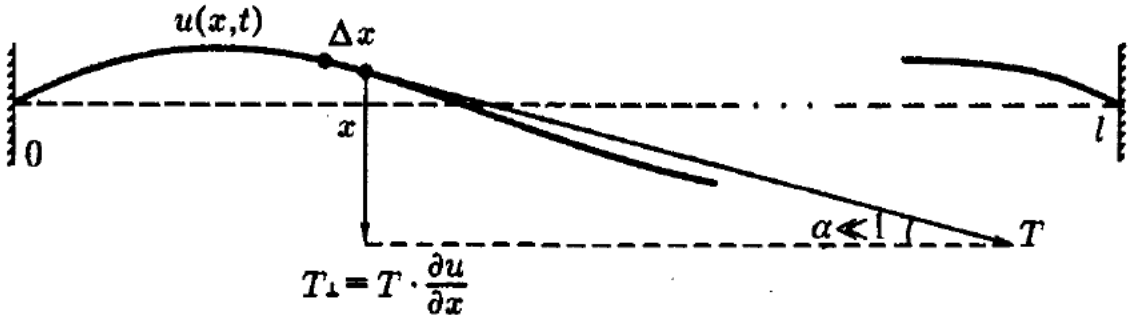



**Рис. 23.** Мгновенное положение отклонений от равновесия натянутой струны, описываемое функцией $u(x, t)$, и действующие на ее элемент $\Delta x$ силы

*Решение.* Так как поперечная составляющая силы, действующей на элемент струны $\Delta x$, равна $\Delta T_\perp = T(\partial^2 u/\partial x^2) \cdot \Delta x$, а его перемещение равно $du|_x = (\partial u/\partial t) \cdot dt$, то потенциальная энергия всей струны, характеризуемой данным отклонением $u(x, t)$, равна

$$U(t) = -\int_{t_0}^{t} dt \int_0^l dx\, T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial u}{\partial t},$$

где интегрирование по $t$ ведется от условного времени $t_0$, для которого $u(x, t_0) = 0$. Беря интеграл в отношении переменной $x$ по частям и учитывая, что $\partial u/\partial t|_{x=0} = \partial u/\partial t|_{x=l} = 0$, получаем

$$U(t) = \frac{1}{2} T \int_0^t \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx.$$

Если представить теперь отклонение $u(x, t)$ в виде суперпозиции стоячих волн

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l},$$

то

$$U = \frac{1}{2}T\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 = \sum_{n=1}^{\infty} U_n.$$

Так как струна находится «в термостате», то, как и в задаче 26, для каждого независимого гармонического колебания

$$\overline{U}_n = \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}T\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2\overline{A_n^2},$$

откуда

$$\overline{A_n^2} = \frac{\theta}{T}\left(\frac{l}{\pi n}\right)^2 \quad \text{и} \quad \overline{A}_n = 0.$$

Учитывая, что $\overline{A_{n_1}\cdot A_{n_2}} = \overline{A}_{n_1}\cdot\overline{A}_{n_2} = 0$ для $n_1 \neq n_2$, получаем для среднего от квадрата отклонения струны от положения равновесия

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{u^2(x,t)} = \frac{\theta}{Tl}\cdot 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin^2(n\pi x/l)}{(n\pi/l)^2} = \frac{\theta}{Tl}\cdot f(x).$$

Сумма по $n$ берется точно. Если мы заметим, что

$$\left(\frac{\sin(n\pi x/l)}{n\pi x/l}\right)^2 = \int_0^x dt_1\int_0^x dt_2\,\exp\left\{-i\frac{2\pi n}{l}(t_1 - t_2)\right\},$$

то без труда выполняя суммирование по $n$ и последующее интегрирование по $t_1$, мы после несложной замены переменной интегрирования получим, что

$$f(x) = -4\,\mathrm{Re}\int_1^{\exp\left\{i\frac{2\pi}{l}x\right\}}\left(\frac{l}{2\pi}\right)^2\frac{du}{u}\ln(1-u),$$

где интегрирование проводится по внутренней стороне единичной окружности на комплексной плоскости $u$. Делая замену $u = e^{i\varphi}$ и замечая, что мнимая часть

$$\mathrm{Im}\,\ln(1-u) = \frac{\varphi}{2} - \frac{\pi}{2},$$

получаем окончательно довольно простой по форме ответ:

$$\overline{u^2(x,t)} = \frac{\theta}{Tl}x(l-x).$$

Совершенно аналогично можно исследовать проблему тепловых продольных колебаний в упругом стержне или органной трубе. ▷

## § 6. Квазитермодинамическая теория флуктуаций

**Задача 30.** Для системы с фиксированным числом частиц $N$ получить оценки для дисперсии температуры при $V = \mathrm{const}$ и при $p = \mathrm{const}$, а также давления и объема при $\theta = \mathrm{const}$.

*Решение.* Исходя из основной формулы (см. § 3) для вероятности флуктуационного отклонения в неизолированной системе

$$w_\Delta \sim \exp\left\{\frac{1}{2\theta}(\Delta p\Delta V - \Delta\theta\Delta S - \Delta\mu\Delta N)\right\}$$

и учитывая, что

$$(\Delta S)_{VN} = \frac{C_{VN}}{\theta}\Delta\theta, \qquad (\Delta S)_{pN} = \frac{C_{pN}}{\theta}\Delta\theta,$$

$$(\Delta V)_{\theta N} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\theta N}\Delta p, \qquad (\Delta p)_{\theta N} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N}\Delta V,$$

для каждого случая получаем одномерные распределения Гаусса, характеризуемые дисперсиями

$$\overline{(\Delta\theta)^2}\big|_{VN} = \frac{1}{N}\frac{\theta^2}{c_{VN}}, \qquad \overline{(\Delta p)^2}\big|_{\theta N} = \frac{\theta}{N}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

$$\overline{(\Delta\theta)^2}\big|_{pN} = \frac{1}{N}\frac{\theta^2}{c_{pN}}, \qquad \overline{(\Delta V)^2}\big|_{\theta N} = \frac{N\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta}. \qquad \triangleright$$

**Задача 31.** Считая, что флуктуируют $V$ и $\theta$, найти корреляции флуктуаций $\overline{\Delta V\Delta\theta}$, $\overline{\Delta p\Delta\theta}$, $\overline{\Delta p\Delta V}$ и т. д. при условии $N = \text{const}$.

*Решение.* Учитывая, что в указанных «переменных» $\Delta V$ и $\Delta\theta$ линейная часть отклонения давлеиия равна

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta$$

и что

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \Delta V + \frac{C_{VN}}{\theta}\Delta\theta,$$

получаем из общей формулы для $w_\Delta$ произведение независимых гауссовых распределений по $\Delta\theta$ и $\Delta V$:

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{C_{VN}}{\theta^2}(\Delta\theta)^2 - \frac{1}{2}\frac{1}{N\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta (\Delta V)^2\right\},$$

откуда уже сразу следуют значения для искомых корреляций термодинамических отклонений:

$$\overline{\Delta V\Delta\theta} = \overline{\Delta V}\cdot\overline{\Delta\theta} = 0, \qquad \overline{\Delta S\Delta\theta} = \frac{C_{VN}}{\theta}\overline{(\Delta\theta)^2} = \theta,$$

$$\overline{\Delta p\Delta V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta \overline{(\Delta V)^2} = -\theta, \qquad \overline{\Delta S\Delta V} = \theta\left(\frac{\partial V}{\partial\theta}\right)_p,$$

$$\overline{\Delta p\Delta\theta} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \overline{(\Delta\theta)^2} = \frac{\theta^2}{C_{VN}}\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v, \qquad \overline{\Delta S\Delta p} = 0,$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v^2 \overline{(\Delta V)^2} + \frac{C_{VN}^2}{\theta^2}\overline{(\Delta\theta)^2} = N\left[\theta\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p + c_{VN}\right]$$

и т. д. $\triangleright$

**Задача 32.** Пользуясь переменными $N$ и $\theta$, найти корреляцию флуктуаций $\overline{\Delta N\Delta\theta}$ для системы с $V = \text{const}$.

*Решение.* Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_{VN} = \frac{C_{VN}}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{\theta V} = \frac{v^2}{N}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V\theta} = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_{VN},$$

получим при $\Delta V = 0$

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{\Delta\theta\Delta S + \Delta\mu\Delta N}{2\theta}\right\} = \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{C_{VN}}{\theta^2}(\Delta\theta)^2 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{N\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta (\Delta N)^2\right\},$$

откуда

$$\overline{(\Delta\theta)^2_{VN}} = \frac{\theta^2}{C_{VN}}, \quad \overline{(\Delta N)^2_{\theta V}} = \frac{N\theta}{v^2\,(-\partial p/\partial v)_\theta}, \quad \overline{(\Delta\theta\Delta N)}_V = 0, \quad \overline{(\Delta\theta\Delta S)}_V = \theta$$

и т. д. ▷

**Задача 33.** Найти корреляции флуктуации энергии с флуктуациями температуры и объема $\overline{(\Delta E\Delta\theta)}_N$, $\overline{(\Delta E\Delta\theta)}_V$ и $\overline{(\Delta E\Delta V)}_N$.

*Решение.* Используя результаты задач 31, 32 $\overline{(\Delta\theta\Delta N)}_V = \overline{(\Delta\theta\Delta V)}_N = 0$, получим

$$\overline{(\Delta E\Delta V)}_N = \overline{(\Delta E\Delta V)}_{\theta N} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} \overline{(\Delta V)^2}_{\theta N} = \theta\left[p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\theta N} + \theta\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{pN}\right],$$

$$\overline{(\Delta E\Delta\theta)}_N = \overline{(\Delta E\Delta\theta)}_V = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} \overline{(\Delta\theta)^2}_{NV} = \theta^2. \quad ▷$$

**Задача 34.** Получить формулу для флуктуации свободной энергии в единице объема системы, считая, что флуктуируют $N$ и $\theta$, и оценить относительную флуктуацию свободной энергии электронов в единице объема металла при комнатной температуре.

*Решение.* Так как согласно задаче 31

$$\overline{(\Delta\theta\Delta N)}_V = 0, \quad \overline{(\Delta\theta)^2}_{VN} = \frac{\theta^2}{C_{VN}} \quad \text{и} \quad \overline{(\Delta N)^2}_{\theta V} = \theta\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta V},$$

то

$$\overline{(\Delta \mathscr{F})^2} = \overline{(-S\Delta\theta + \mu\Delta N)^2_V} = \frac{S^2\theta^2}{C_{VN}} + \mu^2\theta\left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta V}.$$

Для электронного газа при $\theta \ll \varepsilon_F$ (см. задачи 12, 13)

$$C_{VN} \cong S \cong \frac{\pi^2}{2} N\frac{\theta}{\varepsilon_F}, \quad \left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \mu}\right)_{\theta V} \cong \left(\frac{\partial \mathscr{N}}{\partial \varepsilon_F}\right)_{\theta=0} = \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F},$$

$$\mathscr{F} \cong \mathscr{E} \cong N \cdot \frac{3}{5}\varepsilon_F,$$

откуда, опуская члены порядка температурной поправки,

$$\overline{(\Delta \mathscr{F})^2_V} \cong \frac{3}{2} N\theta\varepsilon_F, \quad \delta_{\mathscr{F}} \cong \sqrt{\frac{1}{N}\cdot\frac{25}{6}\cdot\frac{\theta}{\varepsilon_F}} \sim 10^{-20}. \quad ▷$$

**Задача 35.** Оценить дисперсию химического потенциала идеального ферми-газа в случаях $\theta \ll \varepsilon_F$ и $\theta \gg \varepsilon_F$.

*Решение.* В вырожденном случае (см. т. 2, гл. 2, § 2-в))

$$\mu = \varepsilon_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right], \quad \text{где} \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Пренебрегая температурными поправками, для дисперсии числа частиц в системе, выделяемой воображаемыми стенками ($V = \text{const}$), имеем

$$\overline{(\Delta N)^2} = \theta\frac{\partial N}{\partial \mu} \cong \theta\left(\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial N}\right)^{-1} = N\cdot\frac{3}{2}\frac{\theta}{\varepsilon_F},$$

поэтому в области $\theta \ll \varepsilon_F$

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = \overline{(\Delta\varepsilon_F)^2}\,(1+\ldots) \cong \left(\frac{\partial\varepsilon_F}{\partial N}\right)^2 \overline{(\Delta N)^2} = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon_F^2}{N}\frac{\theta}{\varepsilon_F}.$$

В невырожденном случае

$$N = \sum_p n_p \cong e^{\mu/\theta} \sum_p e^{-p^2/(2m\theta)}$$

и

$$\mu = \theta \ln \frac{(2\pi\hbar)^3}{g(2\pi m\theta)^{3/2}} \frac{N}{V},$$

откуда

$$\Delta\mu = \frac{\theta\Delta N}{N} \quad \text{и} \quad \frac{\partial N}{\partial\mu} = \frac{N}{\theta},$$

поэтому для дисперсии химического потеициала в области $\theta \gg \varepsilon_F$ получаем (см. рис. 24)

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = \frac{\theta^2}{N^2}\overline{(\Delta N)^2} = \frac{\theta^2}{N^2}\theta\frac{\partial N}{\partial\mu} = \frac{\varepsilon_F^2}{N}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2. \quad \triangleright$$

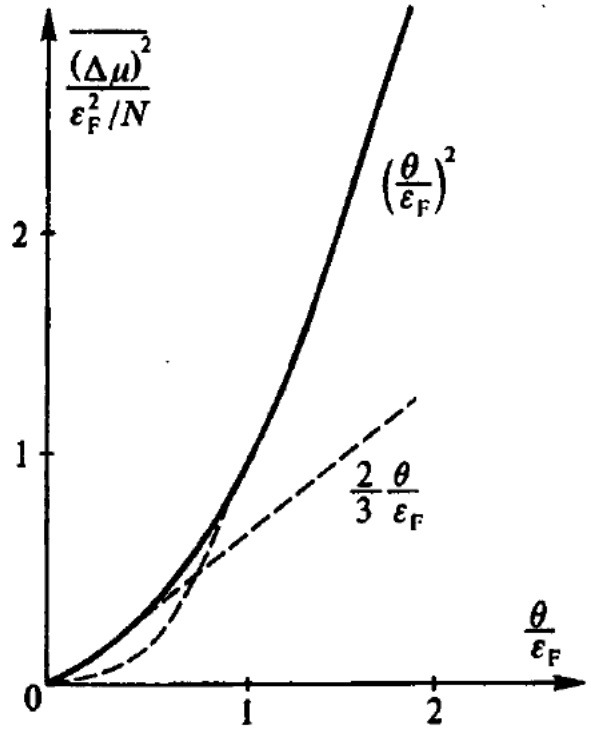



**Рис. 24.** Температурная зависимость дисперсии химического потенциала идеального ферми-газа

**Задача 36.** Получить формулы для флуктуаций теплоемкости $C_{VN}$ с учетом флуктуаций $\theta$ и $V$. Оценить их для электронного газа при комнатных температурах и твердого тела ниже дебаевской температуры. Оценить значение температуры, при которой для образцов объемом 1 см$^3$ и $10^{-6}$ см$^3$ относительные флуктуации теплоемкости достигают 1 %.

*Решение.* Так как согласно задаче 31 $\overline{(\Delta\theta\Delta V)}_N = 0$, то

$$\overline{(\Delta C_{VN})^2} = \left(\frac{\partial C_{VN}}{\partial\theta}\right)^2 \overline{(\Delta\theta)^2}_{VN} + \left(\frac{\partial C_{VN}}{\partial V}\right)^2 \overline{(\Delta V)^2}_{\theta N} =$$

$$= \left(\frac{\partial C_{VN}}{\partial\theta}\right)^2 \frac{\theta^2}{C_{VN}} + \left(\frac{\partial C_{VN}}{\partial V}\right)^2 \frac{\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta}.$$

Для вырожденного электронного газа (см. задачу 12)

$$C_{VN} \cong N\cdot\frac{\pi^2}{2}\frac{\theta}{\varepsilon_F}, \quad \mathscr{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad \frac{2}{3}pV = \mathscr{E} \cong \frac{3}{5}N\varepsilon_F.$$

Поэтому, сохраняя главный при $\theta/\varepsilon_F \ll 1$ член, получаем

$$\overline{(\Delta C_{VN})_N^2} \cong C_{VN}, \quad \delta_{C_{VN}} \cong \frac{1}{\sqrt{C_{VN}}}.$$

Определяя температуру $\tilde{T}$, при которой $\delta_{C_{VN}} = 0{,}01$,

$$\tilde{T} = \frac{1}{k}\frac{1}{V}\frac{2\varepsilon_F}{\pi^2 n}10^4,$$

получаем после подстановки численных данных (см. задачу 12) абсолютно нереализуемые значения

$$\tilde{T} \sim 10^{-14}\,\text{K} \quad \text{для} \quad V = 1\,\text{см}^3; \qquad \tilde{T} \sim 10^{-8}\,\text{K} \quad \text{для} \quad V = 10^{-6}\,\text{см}^3.$$

Для твердого тела прн $\theta \ll \theta_D$ (см. т. 2, гл. 2, § 4-б)) теплоемкость равна

$$C_V = Nbv\theta^3, \quad b = \frac{2\pi^2}{5\hbar^3 c^3},$$

а внутренняя и свободная энергия определяются выражениями

$$\mathscr{E} = \frac{1}{4}Nbv\theta^4 + N\varepsilon_0(v), \quad \mathscr{F} = -\frac{1}{12}Nbv\theta^4 + N\varepsilon_0(v),$$

поэтому, пренебрегая членами $\sim \theta^7$ по сравнению с $\theta^3$, имеем

$$\overline{(\Delta C_V)^2_N} = \left(\frac{3C_V}{\theta}\right)^2 \cdot \frac{\theta^2}{C_V} + \left(\frac{C_V}{V}\right)^2 \frac{\theta}{\left(\frac{\partial^2 \mathscr{F}}{\partial V^2}\right)_{\theta N}} \cong 9C_V.$$

Полагая $\delta_{C_V} = 0{,}01$ и подставляя выраженне для $b$, получим

$$\tilde{T} \cong \frac{1}{V^{1/3}} \cdot \frac{\hbar c}{k} \left(\frac{450}{2\pi^2}\right)^{1/3} \cdot 10, \quad c = c_{\text{звука}} \sim 1{,}5 \cdot 10^5 \text{ см/с},$$

откуда для $V = 1$ см$^3$ $\tilde{T} \sim 3 \cdot 10^{-5}$ К; для $V = 10^{-6}$ см$^3$ $\tilde{T} \sim 3 \cdot 10^{-3}$ К. ▷

**Задача 37.** Показать (полагая, например, что флуктуируют величины $\theta$, $V$, $N$), что основная формула для вероятности флуктуационного отклонения в неизолированной системе $w_\Delta$ (см. § 3) сводится для систем типа газа к двухмерному гауссову распределению по независимым отклонениям температуры $\Delta\theta$ и удельного объема $\Delta v$.

*Решение.* Сохраняя в отклонениях $\Delta S$, $\Delta p$ и $\Delta\mu$ линейные по $\Delta\theta$, $\Delta V$ и $\Delta N$ члены и учитывая, что согласно $d\mathscr{F} = S\,d\theta - p\,dV + \mu\,dN$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta N} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VN}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{VN}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\theta V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\theta N},$$

получнм, что в квадратнчной форме $-\Delta\theta\Delta S + \Delta p\Delta V - \Delta\mu\Delta N$ нсчезнут члены, содержащне $\Delta\theta\Delta V$ и $\Delta\theta\Delta N$:

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{C_{VN}}{\theta^2}(\Delta\theta)^2 + \frac{1}{2\theta}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N}(\Delta V)^2 + 2\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\theta V}\Delta V\Delta N - \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\theta V}(\Delta N)^2\right]\right\}.$$

Учитывая далее, что

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\theta V} = -v\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\theta V} = \frac{V^2}{N^3}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\theta V} = -\frac{V}{N^2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

и что приращенне удельного объема $\Delta v$ с точностью до линейных членов

$$\Delta v = \frac{1}{N}\left(\Delta V - \frac{V}{N}\Delta N\right),$$

получим окончательно

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{C_{VN}}{\theta^2}(\Delta\theta)^2 - \frac{1}{2}\frac{N}{\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta (\Delta v)^2\right\}.$$

Полагая в этой формуле $N = \text{const}$, мы получнм результат задачи 31, а в случае $V = \text{const}$ — результат задачи 32.

Если предположить, что флуктуируют переменные $\theta$, $p$ и $N$, то, поступая аналогичным образом, мы получнм, нспользуя термодинамические тождества, связанные с формулой

$dG = -S\,d\theta + V\,dp + \mu\,dN$, что в выражении для $w_\Delta$ сохранятся члены с $(\Delta\theta)^2$, $(\Delta p)^2$ и $\Delta\theta\Delta p$ (коэффициент при $(\Delta N)^2$ равен $(\partial\mu/\partial N)_{\theta p} = 0$, т. е. величина $\overline{(\Delta N)^2}_{\theta p}$ может быть любой в случае, когда не фиксирован размер системы). Приводя эту форму к диагональному виду, учитывая связь теплоемкостей $C_{pN}$ и $C_{VN}$, а также соотношение $\Delta p - (\partial p/\partial\theta)_v\,\Delta\theta = (\partial p/\partial v)_\theta\,\Delta v$, мы вновь придем к полученному выше результату для $w_\Delta$. ▷

**Задача 38.** В изолированной системе, разделенной на две части неподвижной теплопроводящей стенкой, определить термодинамические флуктуации температуры в каждой из частей, а также флуктуацию разности температур между ними (теплоемкость перегородки считать равной нулю).

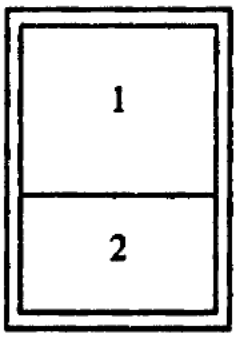



**Рис. 25.** Схема системы, рассматриваемой в задаче 38 о флуктуациях температуры в соизмеримых друг с другом ее частях 1 и 2

*Решение.* Рассмотрим изолированную систему, разделенную на две части (рис. 25), каждая из которых представляет равновесную термодинамическую подсистему с фиксированными значениями чисел частиц и объемов. Вместо термодинамических параметров $\mathscr{E}_i$ для равновесных $(i = 1, 2)$ и $\mathscr{E}_i' = \mathscr{E}_i + \Delta\mathscr{E}_i$ для неравновесных состояний введем температуры в соответствии с термодинамическим соотношением $\partial S(\mathscr{E})/\partial\mathscr{E} = 1/\theta$. Тогда из постоянства значения полной энергии

$$\mathscr{E}_1(\theta + \Delta\theta_1) + \mathscr{E}_2(\theta + \Delta\theta_2) = \mathscr{E}_1(\theta) + \mathscr{E}_2(\theta)$$

следует, что

$$(C_V)_1\Delta\theta_1 + \frac{1}{2}\,\frac{\partial(C_V)_1}{\partial\theta}(\Delta\theta_1)^2 + \ldots + (C_V)_2\Delta\theta_2 + \frac{1}{2}\,\frac{\partial(C_V)_2}{\partial\theta}(\Delta\theta_2)^2 + \ldots = 0,$$

где $(C_V)_i = \partial\mathscr{E}_i(\theta)/\partial\theta$ — теплоемкость $i$-й подсистемы. Разлагая в ряд по $\Delta\theta_1$ и $\Delta\theta_2$ до второго порядка включительно выражение для $S' = S_1(\theta + \Delta\theta_1) + S_2(\theta + \Delta\theta_2)$ и учитывая, что $\partial S_i(\theta)/\partial\theta = (C_V)_i/\theta$, получаем после приведения подобных членов, что

$$\Delta S = S' - S = -\frac{1}{2}\,\frac{1}{\theta^2}(C_V)_1(\Delta\theta_1)^2 - \frac{1}{2}\,\frac{1}{\theta^2}(C_V)_2(\Delta\theta_2)^2.$$

Так как изменения $\Delta\theta_1$ и $\Delta\theta_2$ не независимы, а связаны (в первом порядке) соотношением

$$(C_V)_1\Delta\theta_1 = -(C_V)_2\Delta\theta_2,$$

то для вероятности отклонения температуры, например, первой подсистемы от равновесного значения будем иметь в соответствии с формулой Эйнштейна

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{(C_V)_1}{\theta^2}\left(1 + \frac{(C_V)_1}{(C_V)_2}\right)(\Delta\theta_1)^2\right\},$$

а для вероятности разности температур $\Delta\theta = \theta_1' - \theta_2' = \Delta\theta_1 - \Delta\theta_2$

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{(C_V)_1}{\theta^2}\,\frac{(C_V)_2}{(C_V)_1 + (C_V)_2}(\Delta\theta)^2\right\}.$$

Дисперсии соответствующих отклонений (рис. 26)

$$\overline{(\Delta\theta_1)^2} = \frac{\theta^2}{(C_V)_1}\,\frac{(C_V)_2}{(C_V)_1 + (C_V)_2},$$

$$\overline{(\Delta\theta)^2} = \frac{\theta^2}{(C_V)_1}\,\frac{(C_V)_1 + (C_V)_2}{(C_V)_2}$$

при увеличении размера системы 2 (т. е. при $(C_V)_2 \to \infty$), берущей на себя по отношению к системе 1 роль «термостата» или «термометра» (см. т. 1, § 1), стремятся к стандартной

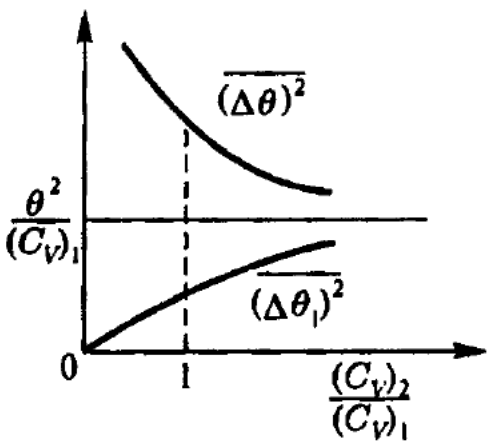



**Рис. 26.** Зависимость дисперсий температуры $\theta_1$ системы 1 и разности между температурами систем 1 и 2 от отношения теплоемкостей этих подсистем

величине $\theta^2/(C_V)_1$ (см. задачу 30). Если же систему 2 сделать маленькой, т. е. в случае $(C_V)_2 \to 0$, то возмущение системы 1 таким «термометром» уменьшается, $\overline{(\Delta\theta_1)^2} \to 0$, однако для относительной разности температур $\theta = \theta_1 - \theta_2$ получаем обратный эффект, $\overline{(\Delta\theta)^2} \to \infty$ за счет увеличения флуктуаций температуры самого термометра, так что при выборе подсистемы в качестве прибора, измеряющего температуру, необходимо остановиться на каком-либо оптимальном варианте. ▷

**Задача 39.** Система, помещенная в термостат с температурой $\theta$, разделена подвижной перегородкой (рис. 27) на две соизмеримые части по $N_1$ и $N_2$ частиц в каждой. Определить флуктуации объема этих частей и плотностей числа частиц в них.

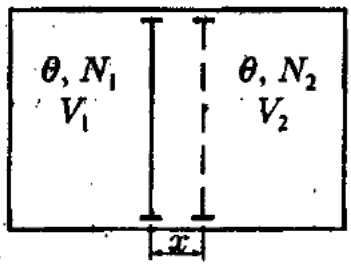



**Рис. 27.** Схема системы, рассматриваемой в задаче 39 об изотермических флуктуациях объема в конечных областях системы

*Решение.* В соответствии с принципом термодинамической аддитивности свободные энергии равновесной и отклоненной от равновесного состояния системы запишутся как суммы

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}(\theta, V_1, N_1) + \mathscr{F}(\theta, V_2, N_2),$$
$$\mathscr{F}' = \mathscr{F}(\theta, V_1 + \Delta V, N_1) + \mathscr{F}(\theta, V_2 - \Delta V, N_2).$$

Разлагая величину $\mathscr{F}'$ в ряд по отклонению $\Delta V$ (в данном случае это единственная степень свободы, допускающая флуктуации), получаем, что

$$\Delta\mathscr{F} = \mathscr{F}' - \mathscr{F} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mathscr{F}}{\partial V_1^2}\right)_{\theta N_1}(\Delta V)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mathscr{F}}{\partial V_2^2}\right)_{\theta N_2}(\Delta V)^2 + \ldots =$$
$$= \frac{1}{2}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)(\Delta V)^2 + \ldots,$$

откуда в соответствии с формулой для вероятности изотермического $\Delta$-отклонения (см. § 3, п. 6)) $w_\Delta \sim \exp\{-\Delta\mathscr{F}/\theta\}$ имеем для дисперсии объема

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\theta}{\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)}.$$

Обращает на себя внимание точно та же характерная зависимость этого результата от чисел $N_1$ и $N_2$, что и полученная в предыдущей задаче для дисперсии температуры $\overline{(\Delta\theta_1)^2}$. Пересчет этого результата на дисперсию плотности числа частиц в каждой из подсистем элементарен. Так как плотности $n_i = N_i/V_i$ $(i = 1, 2)$, то для их дисперсий имеем

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = \frac{\theta}{v^4\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta} \cdot \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{1}{N_1 + N_2}, \quad \overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{\theta}{v^4\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta} \cdot \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{1}{N_1 + N_2}.$$

Для решения этой задачи можно использовать и иной подход, не связанный с формулой для $w_\Delta$. Обозначим буквой $x$ отклонение поршня от положения равновесия, обозначенного на рис. 27 сплошной линией. Тогда $\Delta V_1 = -\Delta V_2 = Sx$, где $S$ — площадь этого поршня. Избыточное давление на него, возникающее в результате отклонения $x$, равно

$$\Delta p = p_1' - p_2' = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \frac{1}{N_1} Sx - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \frac{1}{N_2}(-Sx) = \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot S\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)x,$$

откуда для «упругой» силы, действующей на весь поршень, имеем

$$F = -\Delta p \cdot S = \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)S^2 x = -kx,$$

Так как согласно классической теореме о равнораспределении на каждую колебательную степень свободы приходится в среднем потенциальная энергия

$$\overline{\frac{kx^2}{2}} = \frac{\theta}{2},$$

то $\overline{x^2} = \theta/k$, откуда сразу следует полученный выше с помощью распределения $w_\Delta$ результат для $\overline{(\Delta V)^2}$. ▷

**Задача 40.** Определить дисперсии относительных концентраций фаз $x_1 \equiv x = N_1/N$ и $x_2 = 1 - x = N_2/N$ в двухфазной системе при $\Delta p = 0$, $\Delta\theta = 0$, а также найти точку $x_M$, в которой эти дисперсии максимальны.

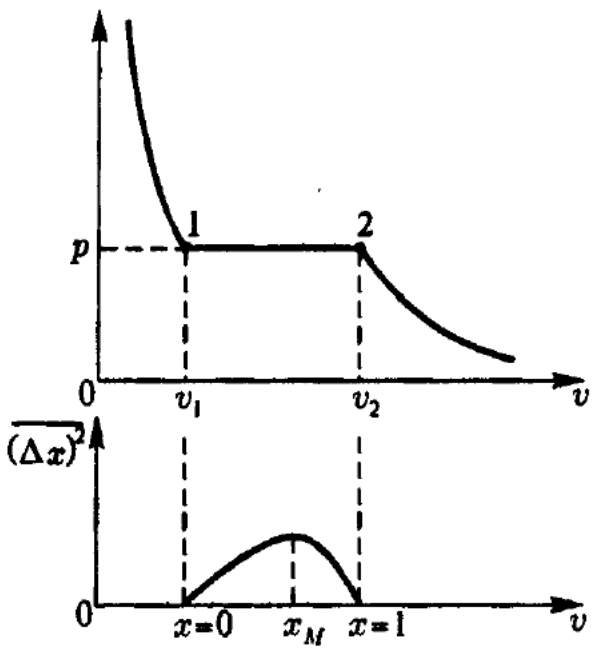



**Рис. 28.** Изотерма системы, в которой реализуется двухфазное состояние, и зависимость дисперсии относительных концентраций фаз от положения точки на этой изотерме

*Решение.* Так как в рассматриваемом случае $N = N_1 + N_2$, то единственной «степенью свободы», допускающей отклонения от равновесия, является $\Delta N_1 = -\Delta N_2$. Поэтому

$$w_\Delta \sim \exp\left\{-\frac{1}{2\theta}(\Delta\mu_1\Delta N_1 - \Delta\mu_2\Delta N_1)\right\}.$$

Учитывая, что вследствие $d\mu = -s\,d\theta + v\,dp$ в случае $d\theta = 0$ для каждой из фаз

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_i}\right)_\theta = -\frac{V_i^2}{N_i^3}\,\frac{\partial p_i(v,\theta)}{\partial v}, \quad i = 1, 2,$$

получаем по отношению к $\Delta N_1$ гауссово распределение, из которого следует, что

$$\overline{(\Delta N_1)^2} = \overline{(\Delta N_2)^2} = \frac{\theta}{\dfrac{v_1^2}{N_1}\left(-\dfrac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_\theta + \dfrac{v_2^2}{N_2}\left(-\dfrac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_\theta},$$

где производные $(\partial p_1/\partial v_1)_\theta$ и $(\partial p_2/\partial v_2)_\theta$ берутся для чистых фаз в точках 1 и 2 (рис. 28). Отсюда

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{1}{N}\,\frac{\theta x(1-x)}{(1-x)v_1^2\left(-\dfrac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_\theta + xv_2^2\left(-\dfrac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_\theta}.$$

Приравняв нулю производную от этого выражения по $x$, получаем для относительной концентрации фаз $x_M$, при которой дисперсия $\overline{(\Delta x)^2}$ имеет максимальное значение,

$$x_M = \frac{1}{1 + \sqrt{v_2^2\left(\dfrac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_\theta \Big/ v_1^2\left(\dfrac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_\theta}}.$$ ▷

**Задача 41.** Оценить оптимальный размер и предел точности показаний газового термометра (рис. 29), работающего в условиях $p = \text{const}$, с помощью которого измеряется температура системы с теплоемкостью $C = Nc$.

*Решение.* Рабочим телом в газовом термометре является идеальный классический газ $pv = \theta$, поэтому присущие ему флуктуации объема, а следовательно, и показаний прибора $\theta_T$ (при $p = \text{const}$, $\Delta V_T = N_T \cdot \Delta\theta_T/p$) будут уменьшаться с увеличением размеров самого термометра:

$$\frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta\theta_T}{\theta_T} \cong \delta_{V_T} = \frac{1}{\sqrt{N_T}}.$$

С другой стороны, находясь в равновесии с системой, термометр вызывает искажения ее температуры

$$C\Delta\theta = N_T c_p \Delta\theta_T, \quad \frac{\Delta\theta}{\theta} \cong \frac{N_T c_p}{C} \cdot \frac{\Delta\theta_T}{\theta_T} \cong \frac{c_p\sqrt{N_T}}{C},$$

которые тем больше, чем больше газовый термометр. Оценивая общую точность измерения температуры газовым термометром, мы можем учесть оба флуктуационных эффекта как независимые, тогда

$$\left(\frac{\Delta\theta}{\theta}\right)_{\text{общ}} \cong \frac{1}{\sqrt{N_T}} + \frac{c_p}{C}\sqrt{N_T}.$$

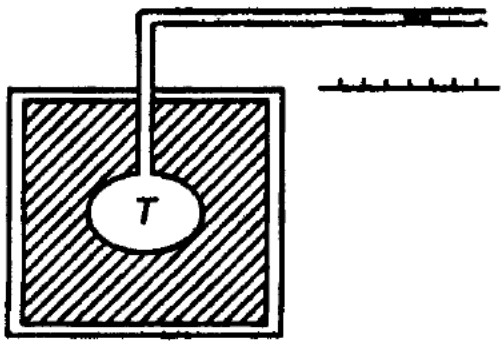



**Рис. 29.** Схема установки с газовым термометром, рассматриваемым в задаче 41

Для оптимальных размеров газового термометра и его «лучших» показаний отсюда находим

$$(\sqrt{N_T})_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{C}{c_p}} = \sqrt{N}\sqrt{\frac{c}{c_p}}, \quad \left(\frac{\Delta\theta}{\theta}\right)_{\text{опт}} \cong \frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{\frac{c_p}{c}}. \quad \triangleright$$

**Задача 42.** Оценить реальный характер флуктуаций плотности в газах и жидкостях при комнатных температурах.

*Решение.* Рассмотрим внутри однокомпонентной системы некоторую область с линейными размерами $L$. Время выравнивания давления в этой области (т. е. время существования в ней флуктуации давления) порядка времени распространения в ней волны плотности, т. е.

$$\tau_p \sim \frac{L}{c_{\text{зв}}},$$

где $c_{\text{зв}}$ — скорость распространения акустической волны в данной системе.

Выравнивание температуры (в приближении, в котором справедливо уравнение теплопроводности, см., например, задачу 17 к гл. 2) происходит в трехмерной системе за время порядка

$$\tau_\theta \sim \frac{L^2}{6K},$$

где $K = \varkappa/(c\rho)$ — коэффициент температуропроводности ($\varkappa$ — коэффициент теплопроводности, $\rho$ — плотность системы, $c$ — удельная теплоемкость). С точки зрения этих величин условие изотермичности флуктуаций плотности записывается как требование $\tau_\theta \ll \tau_p$, а условие их адиабатичности, когда тепловые потоки за время существования флуктуации практически несущественны, как условие $\tau_\theta \gg \tau_p$. Определяя критический размер области из условия $\tau_\theta \sim \tau_p$, оценим эту величину для ряда простых систем при комнатных температурах (см. таблицу, в которой для перевода в систему СГС коэффициент теплопроводности $\varkappa$ надо умножить на $10^8$, а теплоемкость $c$ — на $4{,}18 \cdot 10^7$). Интересуясь в реальных задачах

| | $\varkappa$, $\frac{\text{кДж}}{\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К}}$ | $c$, $\frac{\text{кал}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ | $\rho$, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ | $K = \frac{\varkappa}{c\rho}$, $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ | $c_{\text{зв}}$, $\frac{\text{см}}{\text{с}}$ | $L_{\text{кр}} \sim \frac{6K}{c_{\text{зв}}}$, см |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Воздух | $2{,}23 \cdot 10^{-5}$ | 0,24 | 0,0013 | 0,22 | $3{,}30 \cdot 10^4$ | $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ |
| Вода | $59{,}00 \cdot 10^{-5}$ | 1,00 | 1,00 | $1{,}40 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}45 \cdot 10^5$ | $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ |
| Керосин | $59{,}00 \cdot 10^{-5}$ | 0,51 | 0,95 | $0{,}75 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}33 \cdot 10^5$ | $3{,}4 \cdot 10^{-8}$ |
| Спирт | $18{,}00 \cdot 10^{-5}$ | 0,58 | 0,79 | $0{,}94 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}27 \cdot 10^5$ | $4{,}4 \cdot 10^{-8}$ |

флуктуациями плотности в областях, превышающих $10^{-4}$ см, мы убеждаемся в их адиабатичности, т. е. изотермическая аппроксимация для дисперсии плотности (какими бы красивыми

формулами она не описывалась) просто не имеет смысла. Таким образом, для дисперсии плотности в реалистическом случае получаем, учитывая $(\partial p/\partial v)_s = \gamma(\partial p/\partial v)_\theta$,

$$\overline{(\Delta n)^2}_{VS} = \frac{\theta}{Vv^3\gamma\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta} = \frac{\theta}{Vv^3\left[\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta + \frac{\theta}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2\right]}.$$

Это выражение конечно даже в критической точке, когда $(\partial p/\partial v)_\theta = 0$, однако впечатление, что мы преодолели трудность с расходимостью критических флуктуаций, обманчиво, так как при приближении к критической области существенно меняются коэффициенты переноса и условиям адиабатичности флуктуаций в этой области удоалетворить не удается. ▷

## § 7. Рассеяние света на флуктуациях плотности

**Задача 43.** Считая флуктуации плотности в системе малыми и некогерентными, оценить поток рассеянного света на такой системе, если каждая ее область излучает как колеблющийся с заданной внешней частотой электрический диполь.

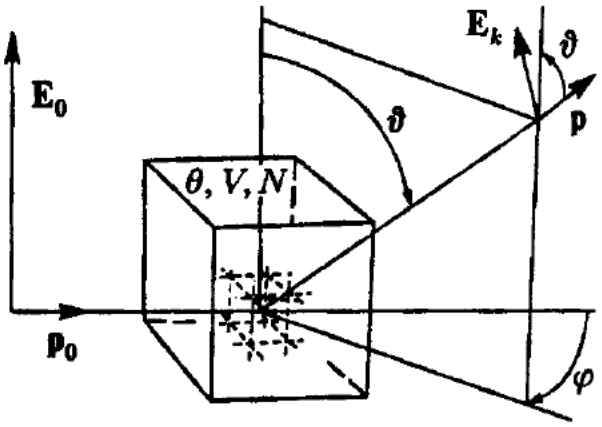



**Рис. 30.** Схема рассеяния электромагнитного излучения на отдельном элементе статистической системы

*Решение.* Так как вектор поляризации связан с внешним полем $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\cos(\omega t)$ соотношением $\mathbf{P} = \frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathbf{E}_0\cos(\omega t)$, то дипольный момент $k$-й области системы (рис. 30) равен

$$\pi_k = V_k\Delta\mathbf{P}_k = V_k\frac{\Delta\varepsilon_k}{4\pi}\mathbf{E}_0\cos(\omega t) = \pi_0\cos\omega t,$$

где $V_k$ — объем этой области. В волиовой зоне этот электрический диполь на расстоянии $R_k$ от него создает поле

$$|\mathbf{E}_k| = |\pi_0|\frac{\omega^2\sin\vartheta}{c^2R_k}\cos\left(t - \frac{R_k}{c}\right)\omega.$$

Так как среднее по времени $\widetilde{\cos^2\omega t} = 1/2$, то для плотности энергии рассеиваемого $k$-й областью электромагнитного излучения получаем

$$\widetilde{J_k} = \frac{c}{4\pi}\widetilde{[\mathbf{E}_k\cdot\mathbf{H}_k]} = \frac{c}{4\pi}\widetilde{E_k^2} = J_0\frac{(\Delta\varepsilon_k)^2V_k^2}{(4\pi)^2}\cdot\frac{\omega^4\sin^2\vartheta}{c^4R_k^2},$$

где

$$J_0 = \widetilde{J_0} = \frac{1}{2}\frac{c}{4\pi}\widetilde{E_0^2}$$

— средняя плотность энергии падающего излучения. Будем считать, что для всех $k$ расстояние до прибора $R_k \gg \sqrt[3]{V}$ и поэтому $R_k \cong R$, что $\Delta\varepsilon_k = \frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\Delta n_k$ и что флуктуация плотности числа частиц в области $k$ определяется стандартной изотермической формулой

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \frac{n^3}{V_k}\frac{\theta}{(-\partial p/\partial v)_\theta}, \quad n = \frac{N}{V}.$$

Тогда, считая флуктуации в отдельных областях системы и создаваемое ими излучение некогерентными, получим, суммируя по всем рассеивающим $k$-кусочкам системы, для среднего потока рассеянной в единицу телесного угла энергии оценку:

$$J_{\text{расс}} = \overline{\sum_k \widetilde{J_k}} = J_0\frac{\omega^4\sin^2\vartheta}{(4\pi)^2c^4R^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\right)^2\sum_k\frac{V_k^2n^3\theta}{V_k(-\partial p/\partial v)_\theta} = J_0\frac{\omega^4\sin^2\vartheta}{(4\pi)^2c^4R^2}N\frac{\theta n^2(\partial\varepsilon/\partial n)^2}{(-\partial p/\partial v)_\theta}.$$

Для газа, близкого к идеальному, когда

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cong \theta n^2, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \cong \frac{\partial}{\partial n}(1+\alpha n) \cong \frac{\varepsilon - 1}{n},$$

получим для интенсивности рассеяния монохроматического поляризованного света на статистической системе более простую формулу с физически понятной зависимостью от угла $\vartheta$ и характерной зависимостью от частоты падающего излучения (как утверждают, объясняющую голубой цвет нашего дневного неба)

$$J_{\text{расс}} \cong J_0 \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi)^2 c^4 R^2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{n}\right)^2 N. \quad \triangleright$$

## § 8. Учет градиентных (потоковых) членов

**Задача 44.** Исследовать вопрос о флуктуациях плотности в системе и о связанной с ними структуре парной корреляционной функции, полагая, что флуктуационные отклонения термодинамического потенциала обязаны не только отклонениям плотности числа частиц, но и ее градиентам.

*Решение.* Для определенности рассмотрим систему с фиксированными значениями $\theta$ и $N$. Тогда согласно § 3, п. 6)

$$w_\Delta \sim e^{-\Delta \mathscr{F}/\theta}.$$

Напомним стандартную задачу об определении условий устойчивости системы в этих условиях:

$$\mathscr{F} = \int\limits_{(V)} f(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \min, \quad N = \int\limits_{(V)} \rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \text{const},$$

где $f(\mathbf{r})$ — локальное значение свободной энергии в расчете на частицу системы, $\rho(\mathbf{r})$ — плотность числа частиц (см. задачу 24). Условие экстремума вспомогательного функционала $\delta\mathscr{F}' = \delta(\mathscr{F} - \mu N) = 0$ в пространственно однородном случае определяло однородность значения химического потенциала $pv + f = \mu(\mathbf{r}) = \mu$, а условие

$$\delta^2 \mathscr{F} = \int\limits_{(V)} v^3 \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \frac{1}{2}(\delta\rho(\mathbf{r}))^2\,d\mathbf{r} > 0$$

приводило к стандартному условию устойчивости

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta > 0.$$

Если теперь, следуя задаче 25, мы представим отклонение в виде «суперпозиции» плоских волн,

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{(\mathbf{k}\neq 0)} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

то получим для «отклонения» свободной энергии

$$\Delta\mathscr{F} = \delta^2\mathscr{F} = \int\limits_{(V)} \frac{1}{2} v^3 \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_1}\rho_{\mathbf{k}_2} e^{i\mathbf{r}(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2)}\,d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{V} v^3 \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot |\rho_{\mathbf{k}}|^2,$$

где мы учли, что

$$\int\limits_{(V)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,d\mathbf{r} = V\Delta(\mathbf{k}).$$

Таким образом, распределение $w_\Delta$ представится как произведение независимых гауссовых распределений по амплитудам $|\rho_\mathbf{k}|^2$, причем средние от них значения

$$\frac{\overline{|\rho_\mathbf{k}|^2}}{N} = \frac{\theta}{v^2\,(-\partial p/\partial v)_\theta}$$

от волнового вектора $\mathbf{k}$ вообще не зависят. Согласно задаче 25 это среднее определяет дисперсию числа частиц

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N}\cdot\frac{\overline{|\rho_\mathbf{k}|^2}}{N}\bigg|_{\mathbf{k}\to 0} = \overline{N}\cdot\frac{\theta}{v^2\,(-\partial p/\partial v)_\theta},$$

как и следовало ожидать, это — стандартная формула.

Если теперь мы предположим, что в разложение $\delta^2\mathscr{F}$ входят не только плотности $(\delta\rho(\mathbf{r}))^2$, но также и произведение их градиентов $(\nabla\delta\rho(\mathbf{r}))^2$ (в случае «слабой» неравновесности — только первого порядка) с такими коэффициентами, которые обеспечивают положительную определенность новой квадратичной формы для $\delta^2\mathscr{F}$, то, переходя к $\mathbf{k}$-представлению, мы получим, что

$$\Delta\mathscr{F} = Na\frac{\theta}{2V}\sum_\mathbf{k}(k^2+\varkappa^2)\frac{|\rho_\mathbf{k}|^2}{N},$$

где $a\varkappa^2 = (v^3/\theta)(-\partial p/\partial v)_\theta$. Поэтому теперь будем иметь

$$\frac{\overline{|\rho_\mathbf{k}|^2}}{N} = \frac{v}{a}\cdot\frac{1}{k^2+\varkappa^2}.$$

Это выражение (как приближение низших градиентов) справедливо только при малых значениях волнового вектора $\mathbf{k}$. Согласно задаче 25 полученная величина связана с фурье-образом корреляционной функции $F_2(R)-1$. Располагая выражением для $\overline{|\rho_\mathbf{k}|^2}$ в области малых $\mathbf{k}$, мы для больших $R$ получаем оценку Орнштейна и Цернике (K. S. Ornstein, F. Zernike, 1918):

$$F_2(R) - 1 \sim \frac{v}{a}\cdot\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{1}{R}e^{-\varkappa R}.$$

В критической точке, когда $\varkappa \to 0$, корреляционная функция перестает быть «короткодействующей», $F_2(R)-1 \sim 1/R$, радиус корреляции увеличивается до бесконечности и флуктуации плотности перестают быть аддитивными (см. § 2). Заметим, что учет в выражении для $\Delta\mathscr{F}$ градиентных членов, которые в $\mathbf{k}$-представлении приводят к появлению слагаемых, пропорциональных $k^2$ и более высоким степеням $\mathbf{k}$, не изменяет стандартного результата для термодинамических (аддитивных) флуктуаций $\overline{(\Delta N)^2}_{\theta V}$, так как эта величина определяется значением $\overline{|\rho_\mathbf{k}|^2}$ в точке $\mathbf{k}\to 0$. ▷

# Глава 2

# Броуновское движение

В этой главе мы рассмотрим физическое явление, основой эволюционного процесса которого является воздействие на систему случайной силы. Частный, хотя и достаточно распространенный случай такого процесса — броуновское движение, экспериментально открытое Робертом Брауном (R. Brown) в 1827 г., — с описательной точки зрения достаточно хорошо известен. На основе рассмотрения простейшей реализации этого физического процесса — трансляционного броуновского движения — мы не только произведем конкретные количественные оценки, но и постараемся понять с физической точки зрения многие стороны и особенности процессов подобного типа, более формальное рассмотрение которых отложим до следующей главы. Заметим только, что, несмотря на высокий уровень развития теоретической механики, а во второй половине XIX в. и кинетических представлений, характер броуновского движения был окончательно понят и количественно описан только в начале XX в. Эта «задержка» в понимании явления была связана с осознанием природы и особенностей случайных процессов, одним из которых, причем наиболее характерным и наглядным, является броуновское движение.

Итак, рассмотрим движение крупных частиц в термически однородной среде типа газа или жидкости. Термин «крупные частицы» в данном случае означает, что частицы макроскопически наблюдаемы (например, в микроскоп), т. е. минимальный размер их порядка $R \sim 10^{-4}$ см (напомним, что для зеленого света $\lambda \sim 5 \cdot 10^3$ Å $= 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ см). Этот размер и с молекулярной точки зрения является большим, так, например, для воздуха при нормальных условиях среднее расстояние между частицами $(V_0/N_0)^{1/3} \cong 3{,}3 \cdot 10^{-7}$ см (что соответствует его плотности $\rho_{\text{возд}} \sim 1{,}29 \cdot 10^{-3}$ г/см$^3$ ), а для среды типа жидкости это расстояние еще на порядок меньше.

Сами броуновские частицы (например, размельченные в ступке частицы китайской туши) могут быть самой различной формы, среда, в которой они находятся — тоже самой разной и даже неоднородной, так что вопрос об определении поведения какой-либо определенной частицы в этих условиях представляется довольно сложным делом.

Задача нашей теории — установить общие закономерности поведения большого числа броуновских частиц (так сказать, их «облака») в данной среде, не чувствительные к отдельным их индивидуальным особенностям. Так как, по традиции начиная с механических представлений об этом движении, мы в конце концов перейдем к вероятностному их описанию, то это дает нам право отказаться в нашем исследовании от многих частностей с самого начала. В предстоящем рассмотрении мы используем следующие (не всегда, впрочем, обязательные) упрощающие положения.

1. Рассматривая «облако» броуновских частиц, мы полагаем, что они образуют достаточно разреженный «газ» из частиц, всегда разделенных частицами низкомолекулярной среды, так что отдельные броуновские частицы непосредственно друг с другом не взаимодействуют (фактическая реализация идеальной системы: идеальный классический газ из броуновских частиц в термостате — однородной системе из более легких частиц).

2. Так как движение каждой из частиц осуществляется независимо от других, мы вправе рассматривать особенности движения какой-либо одной из них, а затем, перейдя к вероятностному описанию этого движения, распространить выявленные закономерности на всю совокупность броуновских частиц, рассматривая ее как уже «размазанное» непрерывное «облако» подобных же частиц.

3. Будем считать, что окружающая броуновские частицы среда представляет собой равновесную пространственно однородную систему с заданной температурой и всеми другими необходимыми для рассмотрения заданными параметрами (плотность, вязкость и т. д.).

4. В облаке броуновских частиц не найти даже двух одинаковых по форме. «Усреднение» по геометрическим параметрам всех этих уродливых многогранников, плавающих в пространственно однородной и изотропной среде, естественно приводит нас к сферической их форме, характеризуемой только одним параметром — величиной эффективного радиуса $R$.

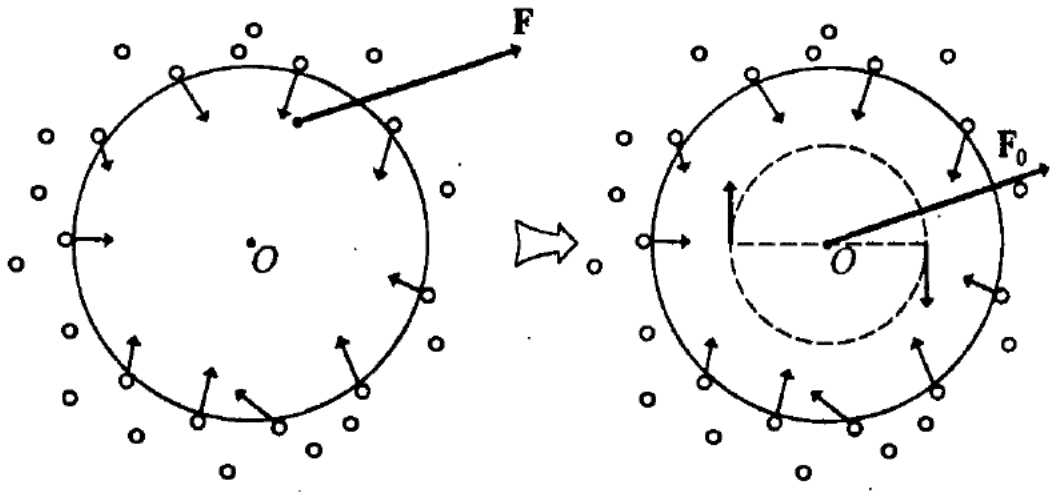



**Рис. 31.** Выделение из общей равнодействующей **F** сил взаимодействия частиц среды с броуновской частицей силы $\mathbf{F_0}$, приложенной к центру инерции $O$, и вращательного момента сил

5. Рассматриваемая теперь уже в среднем сферическая крупная ($R \sim 10^{-4}$ см $\gg \sqrt{N_0/V_0} \sim 10^{-7}$ см) частица (см. рис. 31) двигается в среде не в результате столкновений с отдельными частицами среды, отскакивая от них наподобие биллиардного шара (как это представлялось первоначально), а в результате непрекращающегося взаимодействия сразу с большим числом молекул среды, так что никакого «свободного» пробега у броуновских частиц нет. Под действием возникающей в результате множественных столкновений с частицами среды общей равнодействующей силы, флуктуирующей как по величине, так и по направлению и по точке приложения, броуновская частица вынужденно совершает два типа «случайных блужданий»:

а) флуктуации общей величины и направления равнодействующей силы — к трансляционному броуновскому движению;

б) флуктуации момента равнодействующей силы — к вращательному броуновскому движению.

В смысле математического описания эти процессы во многом эквивалентны. Однако мы ограничимся в основном тексте рассмотрением только первого типа броуновского движения как наиболее простого в изложении.

# § 1. Характер движения броуновской частицы

Рассмотрим равновесную пространственно однородную систему (потенциал внешней силы $U(\mathbf{r}) = 0$) и в ней — одну броуновскую частицу. Так как в этом случае направления $x$, $y$, $z$ совершенно эквивалентны и движения вдоль них независимы, то, не уменьшая общности рассмотрения, исследуем броуновское движение только в направлении оси $x$ (одномерное броуновское движение).

Выделим из силы $\mathscr{F}$, действующей на броуновскую частицу, ту ее часть $\overline{\mathscr{F}}$, которая существовала бы в отсутствие флуктуаций воздействия среды на частицу. Эта «регулярная» часть силы $\mathscr{F}$ представляет собой не что иное, как силу вязкого трения, а так как мы считаем, что соответствующими решениями задач гидродинамики о движении частицы заданной формы и массы в заданной вязкой среде мы располагаем, то эта сила нам просто известна. Фактор формы частицы скажется лишь в коэффициенте при скорости ее безвихревого движения $\gamma = m\Gamma$. В частности, для сферических частиц радиуса $R$ — это известная задача о стоксовском движении шарика в вязкой среде. Ее решение (G. Stokes, 1851) дает

$$\overline{\mathscr{F}} = -\gamma v = -\Gamma p, \quad \gamma = 6\pi R\eta, \quad \Gamma = \frac{\gamma}{m},$$

где $\eta$ — коэффициент вязкости среды, $m$ — масса частицы, $v$ и $p$ — ее скорость и импульс. В иных случаях (другая форма, размер и пр.) вместо формулы Стокса для $\gamma$ будет что-то другое, но для нашего рассмотрения это уже не будет столь важным. Выделив «регулярную» часть силового воздействия на броуновскую частицу, мы можем записать «точное», т. е. соответствующее механике Ньютона, уравнение ее движения в виде

$$\dot{p} + \Gamma p = F(t), \quad p(0) = p_0.$$

Это уравнение, про правую часть которого пока известно только то, что там стоит случайная часть силы $F(t) = \mathscr{F} - \overline{\mathscr{F}}$, действующей на броуновскую частицу (в среднем это случайное воздействие равно нулю), обычно называют уравнением Ланжевена (P. Langevin, 1908; напомним, кстати, что «Начала» Ньютона вышли в 1687 году) или «стохастическим» дифференциальным уравнением. Запишем его формальное решение

$$p = p_0 e^{-\Gamma t} + \int_0^t e^{-\Gamma(t-t_1)} F(t_1)\, dt_1$$

и рассмотрим структуру зависимости от $t$ функции $F(t)$. Взаимодействие броуновской частицы размером $R \sim 10^{-4}$ см со средой типа жидкости или газа (см. задачу 1) характеризуется следующими временными интервалами:

- время соударения частицы с частицей среды $\tau \sim 10^{-12}$ с,
- время «между» отдельными взаимодействиями $\tau' \sim 10^{-16}$–$10^{-17}$ с,
- время исчезновения информации о начальном состоянии $\tau_M \cong 1/\Gamma \sim 10^{-10}$ с.

При сравнении величин этих масштабных интервалов обращают на себя внимание характерные соотношения $\tau' \ll \tau$ и $\tau \ll 1/\Gamma$. Функция $F(t)$ условно изображена на рис. 32 *а* как сумма $x$-составляющих от каждого отдельного силового воздействия на броуновскую частицу (со средним временем столкновения порядка $\tau$), на рис. 32 *б* представлена сумма этих вкладов, дрожания которой характеризуются временным масштабом $\sim \tau'$.

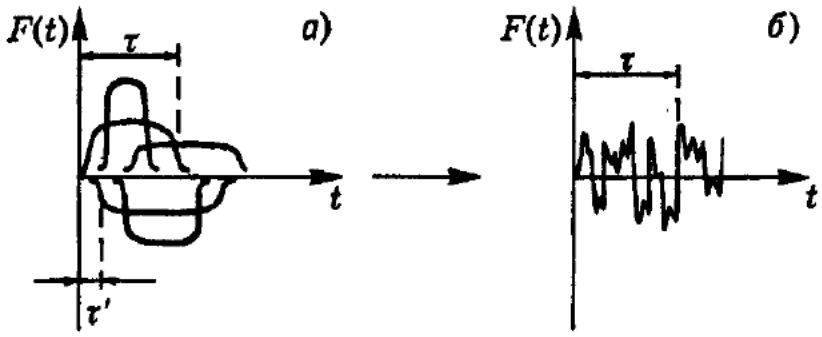



**Рис. 32.** Представление равнодействующей силы $F(t)$ в виде суммы сил, действующих на броуновскую частицу со стороны частиц среды

Введем теперь более грубую шкалу времени (см. рис. 33) такую, которая «смажет» эту порядка $\tau'$ структуру «случайной» функции $F(t)$: усредним все рассматриваемые нами величины по некоторому малому интервалу $\Delta t \ll t$, но достаточно большому по сравнению с временем $\tau$, $\Delta t \gg \tau$, т. е. по интервалу, значительно превышающему тот интервал времени, на котором значения $F(t)$ могут считаться каким-то образом коррелированными друг с другом (например, через взаимодействие с какой-либо одной частицей среды, длящееся время $\tau$). Таким образом, сила $F(t)$, являющаяся изначально строго детерминированной как всякая механическая величина, в грубой шкале $t$ приобретает характер случайной величины не только потому, что ее значение в этой шкале равно нулю, но главным образом вследствие обращения в нуль временной корреляции ее значений $\overline{F(t)F(t+\Delta t)}$, если различие временных аргументов $\Delta t$ таково, оно может быть зафиксировано по этой грубой шкале (т. е. $\Delta t \gg \tau$).

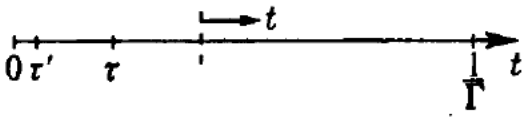



**Рис. 33.** Взаимоотношение характерных временных масштабов $\tau'$, $\tau$, $1/\Gamma$ и границы грубой шкалы времени $t$

Учитывая, что $\overline{F}(t_1) = 0$, введем отклонение величины импульса $p$ от его значения по грубой шкале $\bar{p}$ как

$$\Delta p = p - \bar{p} = \int_0^t e^{-\Gamma(t-t_1)} F(t_1)\, dt_1, \quad \bar{p} = p_0 e^{-\Gamma t}.$$

Рассмотрим теперь среднее квадратичное отклонение

$$\overline{(\Delta p)^2} = \overline{(p-\bar{p})^2} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2\, e^{-\Gamma(t-t_1)} e^{-\Gamma(t-t_2)}\, \overline{F(t_1)F(t_2)}.$$

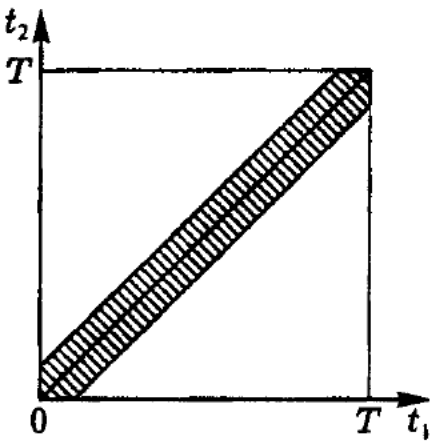



**Рис. 34.** Область, в которой подынтегральная функция в выражении для $\overline{(\Delta p)^2}$ отлична от нуля

Согласно сказанному выше

$$\overline{F(t_1)F(t_2)}\big|_{|t_1-t_2|>\tau} = \overline{F(t_1)} \cdot \overline{F(t_2)} = 0,$$

поэтому подынтегральная функция отлична от нуля только в узкой полосе (ширины $\tau$ вдоль диагонали $t_1 = t_2$ (рис. 34)).

Далее, так как в нашей системе моменты времени $t_1$ и $t_2$ ничем не выделены (так называемый стационарный или однородный во времени случайный процесс), то мы будем считать, что при $|t_1 - t_2| < \tau$ среднее $\overline{F(t_1)F(t_2)}$ зависит не отдельно от $t_1$ и $t_2$, а только от их разности,

$$\overline{F(t_1)F(t_2)} = \varphi(t_1 - t_2).$$

Функция корреляции $\varphi(t_1 - t_2)$ силы $F(t)$ нам заранее не известна. Известно только, что она конечна и со-

средоточена в области вблизи $t_1 - t_2 = 0$. Аппроксимируем ее пока самым грубым образом:

$$\varphi(t') = \begin{cases} \frac{1}{2}\varphi & \text{при} \quad |t'| \leqslant \tau, \\ 0 & \text{при} \quad |t'| > \tau, \end{cases}$$

т. е. заменим некоторую плавную функцию $\varphi(t')$ (рис. 35) прямоугольником, ограничивающим над осью $t'$ ту же площадь, что и кривая $\varphi(t')$.

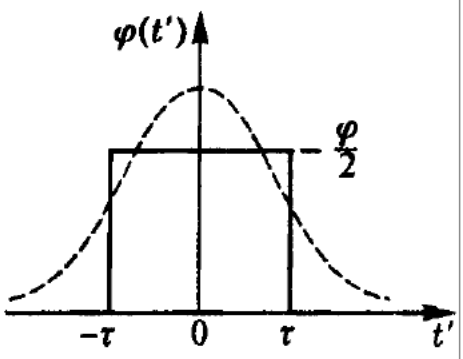



**Рис. 35.** Примерный вид корреляционной функции $\varphi(t')$ и ее аппроксимация ступенчатой функцией

Тогда, введя переменную интегрирования $t_1 - t_2 = t'$, получим

$$\overline{(\vec{p} - \bar{\vec{p}})^2} = \int_0^t dt_2\, e^{-2\Gamma(t-t_2)} \int_{-t_2}^{t-t_2} dt'\, \varphi(t')\, e^{\Gamma t'},$$

откуда, учитывая, что у нас $\tau \ll 1/\Gamma$ и $e^{\Gamma\tau} \cong 1$, и беря интеграл по $t_2$, получаем с точностью до членов порядка $\tau^2$ и выше

$$\overline{(\vec{p} - \bar{\vec{p}})^2} = \left(1 - e^{-2\Gamma t}\right) \frac{\varphi\tau}{2\Gamma} + O(\tau^2),$$

где поправка $O(\tau^2)$ связана не только с аппроксимацией экспоненты $e^{\Gamma t'}$ единицей, но и вкладами от треугольных концов заштрихованной на рис. 34 реальной области интегрирования. Заметим теперь, что «спецификация» функции $\varphi(t')$ для получения этого результата для дисперсии $\overline{(\Delta p)^2}$ не так уж важна: в оценку входит некоторая эффективная величина $\varphi$, которая определяется с помощью соотношения

$$\int_{-t_2}^{t-t_2} dt'\, \varphi(t') e^{\Gamma t'} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, \varphi(t') + O(\tau^2) \cong \varphi\tau.$$

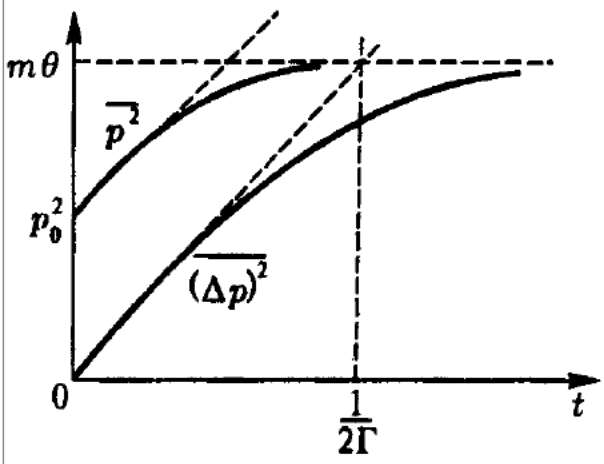



**Рис. 36.** Зависимость от времеии дисперсии импульса $\overline{(\Delta p)^2}$ и средиего от квадрата импульса $\overline{p^2}$ по грубой шкале времени $t$

Полученная зависимость дисперсии $\overline{(\Delta p)^2}$ от времени $t$ носит ярко выраженный релаксационный характер:

$$\overline{(\vec{p} - \bar{\vec{p}})^2} \to \overline{p^2} \to \frac{\varphi\tau}{2\Gamma} \quad \text{при} \quad t \to \infty.$$

Считая, что при $t \to \infty$ броуновская частица приходит в состояние термодинамического равновесия со средой, отождествим это предельное значение $\overline{p^2}$ с тем, которое вычисляется с помощью распределения Максвелла:

$$\overline{p^2} = m\theta.$$

Тогда получим окончательную формулу, определяющую эволюцию величины $\overline{(\Delta p)^2}$ в грубой шкале времени $t \gg \tau$ (рис. 36):

$$\overline{(\Delta p)^2} = \overline{(\vec{p} - \bar{\vec{p}})^2} = \overline{p^2} - \bar{\vec{p}}^2 = m\theta\left(1 - e^{-2\Gamma t}\right).$$

Время $t \sim \tau_M = 1/(2\Gamma)$ является для броуновской частицы временем установления максвелловского распределения по скоростям, по прошествии $t \sim 1/(2\Gamma)$ начальное

значение импульса частицы $p_0$ уже не определяет ее дальнейшего движения. При малых временах $t \ll 1/(2\Gamma)$ (но $t \gg \tau$) мы получаем характерное для броуновского движения линейное по $t$ поведение дисперсии:

$$\overline{(\Delta p)^2} \cong \overline{(p - p_0)^2} \cong 2\Gamma m\theta \cdot t = 2\gamma\theta t \quad \text{или} \quad \overline{p^2} = p_0^2 + 2\Gamma m\theta t.$$

Это так называемая формула Эйнштейна для дисперсии импульсов $\overline{(\Delta p)^2}$. Этот результат является существенным во всей теории броуновского движения. Он показывает, что уже при выходе на грубую шкалу времени $t \gg \tau$ (напомним, что $\tau \sim 10^{-12}$ с) мы получаем результат для $\overline{(\Delta p)^2}$, непредсказуемый с точки зрения примитивных представлений о механическом движении броуновской частицы. Действительно, согласно механике, которая в рассматриваемой нами ситуации «работает» и эффективна на интервалах времени $t \lesssim \tau'$, имеем

$$\dot{p} = F(t) = F(0) + F'(0)t + \ldots, \quad p - p_0 = F(0)t + \frac{1}{2}F'(0)t^2 + \ldots,$$

откуда

$$(p - p_0)^2 = F^2(0)t^2 + \ldots \sim t^2 \quad \text{при} \quad t \lesssim \tau',$$

т. е. зависимости от первой степени $t$ просто неоткуда взяться.

Рассмотрим теперь в тех же приближениях, как ведут себя средние более высокого порядка. Имеем

$$\overline{(p - \bar{p})^3} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int_0^t dt_3\, e^{-\Gamma(t-t_1)} e^{-\Gamma(t-t_2)} e^{-\Gamma(t-t_3)} \overline{F(t_1)F(t_2)F(t_3)}.$$

Подынтегральная функция может быть отлична от нуля только в том случае, если все три аргумента $(t_1, t_2, t_3)$ попадают в общую окрестность типа шнура вдоль главной диагонали куба, представляющего область интегрирования по $t_1, t_2, t_3$ (если какое-либо из $t_i$ выйдет за пределы этой области, то мы получим $\overline{F(t_1)F(t_2)F(t_3)} = \overline{F(t_1)} \cdot \overline{F(t_2)F(t_3)} = 0$). Поэтому величина $\overline{(p - \bar{p})^3}$ имеет вид

$$\overline{(p - \bar{p})^3} = \int_0^t dt_1\, e^{-3\Gamma(t-t_1)} c_3 + O(\tau^3) = \frac{1 - e^{-3\Gamma t}}{3\Gamma} \varphi_3 \tau^2 + O(\tau^3),$$

где результат интегрирования по $t_2$ и $t_3$ вдоль главной диагонали, который мы назовем «строением» (от слова «три») и в котором мы явно выделили основную зависимость от $\tau$, $c_3 = \tau^2 \varphi_3$, есть некоторая пока не известная величина. Но так как при $t \to \infty$

$$\overline{(p - \bar{p})^3} \to \overline{p^3} \to \frac{\varphi_3 \tau^2}{3\Gamma} + O(\tau^3) \cong \frac{\varphi_3 \tau^2}{3\Gamma},$$

а этот результат мы сопоставляем со средним $\overline{p^3}$, рассчитанным по распределению Максвелла,

$$\overline{p^3} = 0,$$

то в нашем огрубленном рассмотрении $c_3 = 0$, т. е. результат «строения» должен быть опущен, и

$$\overline{(p - \bar{p})^3} = 0.$$

Наконец, рассмотрим дисперсию 4-го порядка

$$\overline{(p-\bar{p})^4} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int_0^t dt_3 \int_0^t dt_4 \exp\left\{-\Gamma \sum_{i=1}^{4}(t-t_i)\right\} \overline{F(t_1)F(t_2)F(t_3)F(t_4)}.$$

Среднее $\overline{F(t_1)\,F(t_2)\,F(t_3)\,F(t_4)}$ отлично от нуля только в тех случаях, когда четное число временных аргументов разделены интервалами, не превышающими время корреляции $\tau$. Таким образом, интегрирование по 4-мерному кубику $t_1, t_2, t_3, t_4$ фактически осуществляется только по его «диагоналям». При этом помимо случая, когда все четыре времени близки друг к другу, возможны случаи распадения на пары близких времен, когда, например,

$$\overline{F(t_1)\,F(t_2)\,F(t_3)\,F(t_4)} = \overline{F(t_1)\,F(t_2)} \cdot \overline{F(t_3)\,F(t_4)}$$

$$\text{при} \quad |t_1 - t_2| < \tau, \quad |t_3 - t_4| < \tau, \quad \text{но} \quad |t_1 - t_3| > \tau.$$

Назовем такую ситуацию «спариванием» аргументов $t_1, t_2$ и $t_3, t_4$. Таким образом, в области интегрирования по $t_1, t_2, t_3$ и $t_4$ имеется одно «счетверение» $\overline{t_1\,t_2\,t_3\,t_4}$, соответствующее «шнуру» вдоль главной диагонали четырехмерного кубика, проведенной из нуля координат, и три системы «спариваний» $\overline{t_1\,t_2} \cdot \overline{t_3\,t_4}$, $\overline{t_1\,t_3} \cdot \overline{t_2\,t_4}$ и $\overline{t_1\,t_4} \cdot \overline{t_2\,t_3}$, каждое из которых представляет полосу шириной $\tau$ вдоль диагонали, соответствующей плоской грани кубика. Интегрирование по такой полосе было уже нами выполнено: с точностью до членов $\sim \tau^2$ и выше оно определяло величину $\overline{(p-\bar{p})^2}$. Пренебрегая областью, в которой две полосы стыкуются, вклад от которой имеет порядок $\tau^4$ и выше, можно считать, что вклад от каждой системы спариваний равен квадрату дисперсии импульса $(\overline{(\Delta p)^2})^2$. Счетверение тоже дает вклад, который мы, учитывая, что сечение шнура вдоль главной диагонали четырехмерного куба имеет порядок $\tau^3$, запишем в виде

$$\int_0^t e^{-4\Gamma(t-t_1)}\, dt_1 \cdot c_4 + O(\tau^4) = \frac{1-e^{-4\Gamma t}}{4\Gamma}\,\varphi_4\tau^3 + O(\tau^4),$$

где $c_4 = \tau^3\varphi_4$ — некоторая пока не известная величина.

В результате получаем, опуская члены $O(\tau^4)$,

$$\overline{(p-\bar{p})^4} = 3\left[\,\overline{(p-\bar{p})^2}\,\right]^2 + \frac{1-e^{-4\Gamma t}}{4\Gamma}\,\varphi_4\tau^3.$$

Так как при $t \to \infty$ мы ожидаем получить результаты, соответствующие термодинамически равновесным, то

$$\overline{(p-\bar{p})^4}\Big|_{t\to\infty} \to \overline{p^4} \to 3\left[\,\overline{(\Delta p)^2}\,\right]^2_{t\to\infty} + \frac{c_4}{4\Gamma} = 3(m\theta)^2 + \frac{c_4}{4\Gamma},$$

а с другой стороны, согласно распределению Максвелла

$$\overline{p^4} = 1 \cdot 3 \cdot (m\theta)^2,$$

т. е. результат «счетверения» в нашем «грубом» описании броуновского движения должен быть опущен, $c_4 = 0$. Этот вывод, впрочем, очевиден и с другой точки зрения: величина $c_4 = \varphi_4\tau^3$ имеет тот же порядок по $\tau$, что и опущенные нами

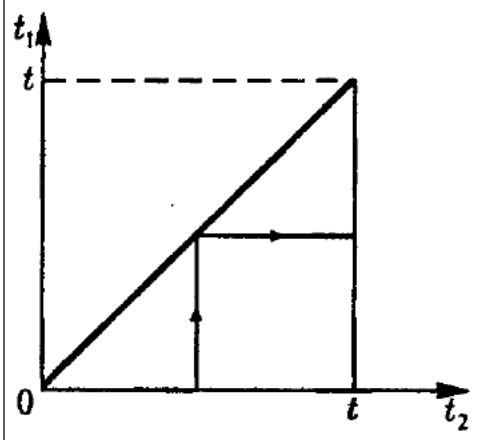



**Рис. 37.** Область интегрирования по $t_1$ и $t_2$ при расчете смещения броуновской частицы $x(t)$

ранее поправочные члены к дисперсии $\overline{(\Delta p)^2}$, которые дадут поправку к первому слагаемому в $\overline{p^4}$ порядка $O(\tau^3)$.

Аналогичным образом можно рассмотреть и более высокие степени дисперсий $\overline{(p-\bar{p})^k}$.

Рассмотрим теперь смещение броуновской частицы (по-прежнему в пространственно однородном случае $U(\mathbf{r})=0$). Так как

$$\dot{x}=\frac{1}{m}p, \qquad x\big|_{t=0}=x_0,$$

то, выполняя интегрирование, получаем

$$x=x_0+v_0\frac{1-e^{-\Gamma t}}{\Gamma}+\int\limits_0^t dt_2\int\limits_0^{t_2} dt_1\, e^{-\Gamma t_2}e^{\Gamma t_1}\cdot\frac{1}{m}F(t_1).$$

Если в последнем слагаемом правой части (рис. 37) изменить порядок интегрирования и проинтегрировать сначала по $t_2$, то этот член упростится:

$$\int\limits_0^t dt_1\int\limits_{t_1}^t dt_2\, e^{-\Gamma t_2}e^{\Gamma t_1}\frac{F(t_1)}{m}=\int\limits_0^t dt_1\frac{1-e^{-\Gamma(t-t_1)}}{\Gamma}\cdot\frac{1}{m}F(t_1).$$

Вводя переменную интегрирования $t'=t-t_1$ вместо $t_1$, получим

$$x=x_0+v_0\frac{1-e^{-\Gamma t}}{\Gamma}+\int\limits_0^t dt'\frac{1-e^{-\Gamma t'}}{\Gamma}\cdot\frac{1}{m}F(t-t'),$$

откуда для среднего смещения броуновской частицы (по грубой шкале $t\gg\tau$) имеем

$$\bar{x}=x_0+v_0\frac{1-e^{-\Gamma t}}{\Gamma}=\begin{cases}x_0+v_0t & \text{при } t\ll\dfrac{1}{\Gamma},\\[2ex] x_0+\dfrac{v_0}{\Gamma} & \text{при } t\gg\dfrac{1}{\Gamma}.\end{cases}$$

Характерно, что при $t\ll 1/\Gamma$ смещение $\bar{x}-x_0=v_0t$ как бы остается еще «механическим», хотя, как мы видели выше, изменение во времени импульса броуновской частицы уже существенно иное.

Для дисперсии смещения получаем знакомую конструкцию:

$$\overline{(x-\bar{x})^2}=\int\limits_0^t dt_1\int\limits_0^t dt_2\frac{1-e^{-\Gamma t_1}}{\Gamma}\cdot\frac{1-e^{-\Gamma t_2}}{\Gamma}\cdot\frac{1}{m^2}\varphi(t_1-t_2).$$

Введем, как и раньше, переменную интегрирования $t'=t_1-t_2$, проинтегрируем по $t'$, учитывая известные нам свойства функции $\varphi(t')$ и то, что при $|t'|<\tau$ можно считать $e^{-\Gamma t'}\cong 1$,

$$\int\limits_{-t_2}^{t-t_2} dt'\frac{1-e^{-\Gamma t_2}\cdot e^{\Gamma t'}}{\Gamma}\cdot\frac{1}{m^2}\varphi(t')=\frac{1-e^{-\Gamma t_2}}{\Gamma}\cdot\frac{1}{m^2}\varphi\tau,$$

получим

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \frac{\varphi\tau}{m^2}\int_0^t dt_2 \left(\frac{1-e^{-\Gamma t_2}}{\Gamma}\right)^2.$$

В частных случаях $t \ll 1/\Gamma$ и $t \gg 1/\Gamma$ этот интеграл берется просто:

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \begin{cases} \dfrac{\varphi\tau}{m^2}\cdot\dfrac{t^3}{3} = \dfrac{2\gamma\theta}{m^2}\dfrac{t^3}{3} & \text{в случае} \quad t \ll \dfrac{1}{\Gamma}, \\ \dfrac{\varphi\tau}{m^2}\cdot\dfrac{t}{\Gamma^2} = \dfrac{2\theta}{\gamma}t & \text{в случае} \quad t \gg \dfrac{1}{\Gamma}. \end{cases}$$

Если же выполнить несложное интегрирование по $t_2$ и подставить значение $\varphi\tau = 2\Gamma m\theta = 2\gamma\theta$, получим окончательно для среднего квадратичного смещения броуновской частицы:

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \frac{2\theta}{\gamma}t\left(1 - 2\frac{1-e^{-\Gamma t}}{\Gamma t} + \frac{1-e^{-2\Gamma t}}{2\Gamma t}\right).$$

С практической точки зрения интересно знать не дисперсию $\overline{(\Delta x)^2}$, а среднее квадратичное отклонение броуновской частицы от ее начального положения $\overline{(x-x_0)^2}$. Этот элементарный пересчет

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{(x-x_0)^2} - v_0^2\left(\frac{1-e^{-\Gamma t}}{\Gamma}\right)^2$$

мы сделаем в частных случаях малых и больших $t$.

Собирая вместе результаты для смещения броуновской частицы и изменения ее импульса, получаем в случае малых $t$, когда $\Gamma t \ll 1$,

$$\bar{x} \cong x_0 + v_0 t,$$

$$\overline{(x-x_0)^2} \cong v_0^2 t^2\left(1 + \frac{2\theta}{mv_0^2}\cdot\frac{\Gamma t}{3}\right) \cong v_0^2 t^2,$$

$$\overline{(\Delta p)^2} \cong 2\gamma\theta t,$$

т. е. для смещения при $t \ll 1/\Gamma$ (но $t \gg \tau$) еще продолжает сохраняться механический характер движения (в данном случае — равномерного), а величина $\overline{(\Delta p)^2}$ уже определяется формулой Эйнштейна.

В случае больших $t$, когда $\Gamma t \gg 1$, имеем

$$\overline{(x-x_0)^2} \cong 2\frac{\theta}{\gamma}t\left[1 + \frac{1}{\Gamma t}\left(\frac{mv_0^2}{2\theta} - \frac{3}{2}\right)\right] \cong 2\frac{\theta}{\gamma}t, \qquad \overline{p^2} \cong m\theta,$$

т. е. на этих временах $\overline{p^2}$ определяется равновесным статистическим значением $m\theta$, а квадратичное смещение $\overline{(x-x_0)^2} \cong 2\frac{\theta}{\gamma}t$, определяемое известной *формулой Эйнштейна* (A. Einstein, 1908), таково, что частица как бы «забывает» о своем «механическом прошлом», и процесс становится как бы безынерционным. Такой процесс в следующей главе мы будем называть марковским. Графики квадратичных смещений представлены на рис. 38.

Естественно, что дальнейшая эволюция системы броуновских частиц может быть рассмотрена уже в этой еще более грубой шкале времени, когда все временные

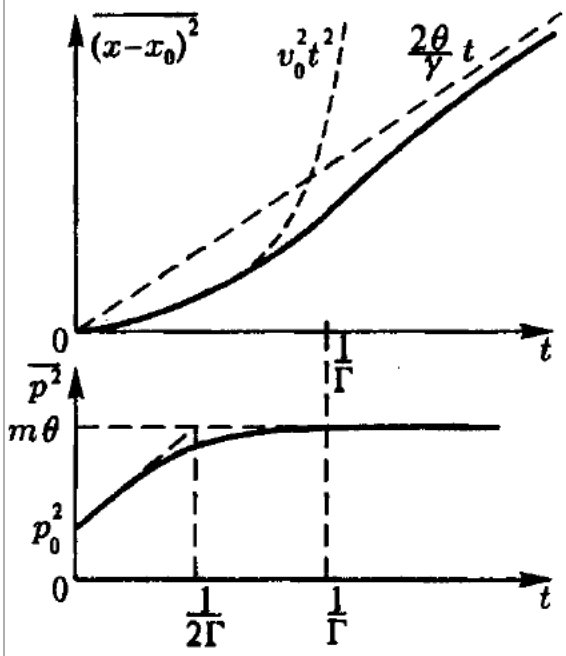



**Рис. 38.** Общий вид зависимости среднего квадратичного смещения координаты и импульса броуновской частицы

интервалы (включая те, которые обозначаются как $dt$) значительно превышают величину $1/\Gamma$, т. е. $t \gg 1/\Gamma$. Такое рассмотрение в рамках исследования «стохастического» уравнения уже неудобно. Мы привлечем для этих целей функцию распределения $\rho(t, x)$, и на основе уравнений уже для этой функции будем решать вопрос о дальнейшей эволюции системы.

Прежде чем это сделать, выясним еще одно важное следствие формул Эйнштейна для $t \gg 1/\Gamma$. Совершенно аналогично тому, как это делалось нами при исследовании величин $\overline{(\Delta p)^3}$ и $\overline{(\Delta p)^4}$, мы получим (теперь мы уже заранее знаем, что $c_3 = 0$ и $c_4 = 0$)

$$\overline{(x-\bar{x})^2} \cong \frac{2\theta}{\gamma}t \sim t, \quad \overline{(x-\bar{x})^3} = 0,$$

$$\overline{(x-\bar{x})^4} = 3\left[\overline{(x-\bar{x})^2}\right]^2 \sim t^2$$

и т. д.

Пересчитаем эти выражения на $\overline{(x-x_0)^k}$, одновременно обобщив при этом задачу на случай, когда на броуновскую частицу действует еще медленно меняющееся внешнее поле $U(\mathbf{r})$ (для нас важно, чтобы движение в каждой локальной области системы происходило как бы в «однородном» поле). Тогда при $t \gg 1/\Gamma$ в нашем случае движения частицы в вязкой среде

$$\bar{x} = x_0 + u_0 t,$$

где скорость $u_0$ установившегося движения

$$u_0 = \frac{1}{\gamma}F_{\text{внеш}} = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial U}{\partial x}$$

определяется в конечном счете вязкостью среды (переход в «равномерно движущуюся» со скоростью $-u_0$ систему отсчета вернет нас к «старым» формулам). Учитывая теперь, что

$$0 = \overline{(x-\bar{x})^3} = \overline{(x-x_0)^3} - 3\overline{(x-x_0)^2}\cdot u_0 t + 3\overline{(x-x_0)}\cdot u_0^2 t^2 - u_0^3 t^3,$$

$$3\left(\frac{2\theta}{\gamma}\right)^2 t^2 = \overline{(x-\bar{x})^4} = \overline{(x-x_0)^4} - \underbrace{4\overline{(x-x_0)^3}\cdot u_0 t + \ldots}_{\text{члены } \sim t^3 \text{ и выше}}$$

и т. д., мы получим для «скоростей» изменения отклонений $\overline{(x-x_0)^k}$ в грубой шкале $t \gg 1/\Gamma$ следующие результаты:

$$\left.\frac{\overline{x-x_0}}{t}\right|_{t\to 0} = u_0 \quad \text{(не исключено, что } u_0 = 0\text{)},$$

$$\left.\frac{\overline{(x-x_0)^2}}{t}\right|_{t\to 0} = \frac{2\theta}{\gamma} \quad \text{— формула Эйнштейна,}$$

$$\left.\frac{\overline{(x-x_0)^3}}{t}\right|_{t\to 0} \sim t \to 0,$$

$$\left.\frac{\overline{(x-x_0)^4}}{t}\right|_{t\to 0} \sim t \to 0 \quad \text{и т. д.}$$

Таким образом, желая на больших временах перейти к описанию системы с помощью функции распределения $\rho(t, x)$, мы должны потребовать от нее не только чтобы она определяла плотность числа брауновских частиц в окрестности точки $x$ в момент времени $t$, но и чтобы вычисленные с ее помощью скорости изменения дисперсий $\frac{1}{t}\overline{(x-x_0)^k}|_{t\to 0}$ удовлетворяли бы выше написанным требованиям. При этом мы будем, естественно, предполагать, что средние, вычисленные с помощью функции $\rho(t, x)$, и рассмотренные нами ранее средние по интервалу $\Delta t \geqslant \tau$ совпадают. Обсуждение самой возможности такого совпадения (так называемой эргодической проблемы для случайных процессов) мы отложим до следующей главы.

## § 2. Уравнение Смолуховского

Рассмотрим (ради упрощения в написании) вновь одномерный случай и введем функцию распределения $\rho(t_0, x_0 \mid t, x)$ такую, что величина $\rho(t_0, x_0 \mid t, x)\,dx$ определяет вероятность обнаружить брауновскую частицу в интервале $(x, x+dx)$ в момент $t$, если она была в точке $x_0$ в момент $t_0$ (рис. 39). Будем считать эту функцию распределения нормированной и удовлетворяющей начальному условию, которое соответствует нахождению брауновской частицы в точке $x = x_0$ в момент $t = t_0$,

$$\int \rho(t_0, x_0 \mid t, x)\,dx = 1 \quad \text{для всех } t;$$

$$\rho(t_0, x_0 \mid t_0, x) = \delta(x - x_0).$$

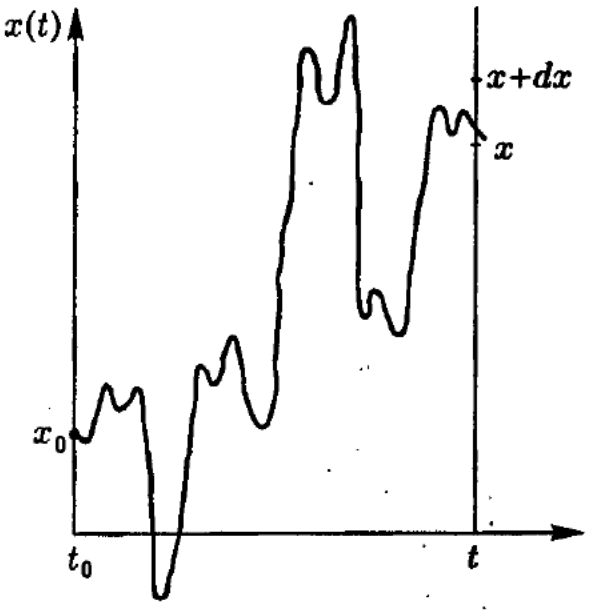



**Рис. 39.** Один из путей брауновской частицы, вышедшей из точки $x_0$ и попавшей через время $t - t_0$ в «окошко» $(x, x+dx)$, определяющих условную вероятность $\rho(t_0, x_0 \mid t, x)\,dx$

Характерное специфическое немеханическое качество рассматриваемых нами процессов в шкале $t \gg 1/\Gamma$ — это их «безынерционность»: мы можем каждое из промежуточных состояний брауновской частицы взять за начальное, и от этого описание дальнейшего хода процесса не изменится. Несмотря на то, что частица перемещается из $x_0$ в $x$ с некоторыми реальными скоростями, в нашей шкале $t \gg 1/\Gamma$ (включая $dt \gg 1/\Gamma$) в любой момент времени распределение по скоростям у брауновской частицы является максвелловским. Безынерционность процесса означает, что функция $\rho(t_0, x_0 \mid t, x)$ не зависит от событий, которые произошли с брауновской частицей до момента $t_0$, т. е. совершенно безразлично, каким способом частица попала в $x_0$ к моменту $t_0$. Функция $\rho(t_0, x_0 \mid t, x)$ не включает также и никакой информации о том, каким способом, через какие промежуточные положения частица за время $t - t_0$ перешла из $x_0$ в точку $x$. Процессы, описываемые такими функциями распределения, называют марковскими (более подробно см. следующую главу).

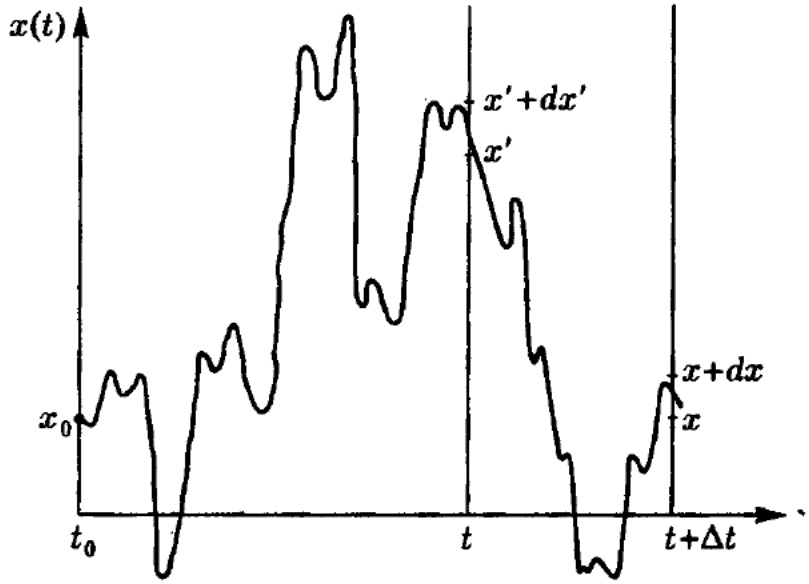



**Рис. 40.** Одна из возможных траекторий броуновской частицы, вышедшей в момент времени $t_0$ из точки $x_0$, прошедшей в момент времени $t$ через «окошко» $(x', x'+dx')$ и попавшей ко времени $t+\Delta t$ в интервал $(x, x+dx)$, совокупность которых определяет вероятность $\rho(t_0, x_0 \mid t, x')\,dx' \cdot \rho(t, x' \mid t+\Delta t, x)\,dx$

Рассмотрим теперь два последовательных интервала времени $(t_0, t)$ и $(t, t+\Delta t)$ и составим произведение

$$\left[\rho(t_0, x_0 \mid t, x')\,dx' \cdot \rho(t, x' \mid t+\Delta t, x)\right] dx, \quad t_0 < t < t+\Delta t.$$

Так как вероятности переходов, взятые для последовательных промежутков времени, у нас независимы друг от друга, то написанное выше произведение представляет вероятность обнаружить частицу в момент $t+\Delta t$ в области $(x, x+dx)$, если в момент $t_0$ она находилась в точке $x_0$, а в момент времени $t$ — в области $(x', x'+dx')$ (рис. 40). Если мы проинтегрируем по всем возможным промежуточным состояниям $x'$ частицы в момент $t$, то мы должны получить условную вероятность $\rho(t_0, x_0 \mid t+\Delta t, x)$:

$$\rho(t_0, x_0 \mid t+\Delta t, x) = \int \rho(t_0, x_0 \mid t, x')\,dx' \cdot \rho(t, x' \mid t+\Delta t, x).$$

Это уравнение в физической литературе обычно называют *уравнением Смолуховского* (M. von Smolan-Smoluchowski, 1906) (более точно: уравнение Чепмена—Колмогорова—Смолуховского, работы Чепмена (S. Chapman) и А. Н. Колмогорова — 1928–1931).

В простейших случаях, которые обычно и рассматриваются, никакой из моментов времени $t$ не выделен по сравнению с остальными, а это значит, что зависимость функции $\rho$ от времени однородна:

$$\rho(t_0, x_0 \mid t, x) = \rho(0, x_0 \mid t-t_0, x) = \rho(x_0 \mid t-t_0, x).$$

Уравнение для однородного во времени марковского процесса будет иметь вид

$$\rho(x_0 \mid t+\Delta t, x) = \int \rho(x_0 \mid t, x')\rho(x' \mid \Delta t, x)\,dx', \quad 0 < t < t+\Delta t.$$

Уравнение Смолуховского — это нелинейное интегральное уравнение. Теоремы единственности в том виде, к которому мы привыкли, исследуя задачи, сводимые к линейным дифференциальным уравнениям различных типов, для этого уравнения не существует. Наоборот, оно имеет массу решений совершенно нефизического характера.

Покажем, что физически осмысленное решение для $\rho$, относящееся к описанию броуновского движения и принадлежащее к классу таких функций, что, не считая

условия нормировки,

$$\left.\overline{\frac{(x'-x)}{\Delta t}}\right|_{\Delta t\to 0} = \left.\int \frac{x'-x}{\Delta t}\rho(x\mid x',\Delta t)\,dx'\right|_{\Delta t\to 0} = \left.\frac{M_1}{\Delta t}\right|_{\Delta t\to 0} = A(x),$$

$$\left.\overline{\frac{(x'-x)^2}{\Delta t}}\right|_{\Delta t\to 0} = \left.\int \frac{(x'-x)^2}{\Delta t}\rho(x\mid x',\Delta t)\,dx'\right|_{\Delta t\to 0} = \left.\frac{M_2}{\Delta t}\right|_{\Delta t\to 0} = 2B(x)\neq 0,$$

$$\left.\overline{\frac{(x'-x)^k}{\Delta t}}\right|_{\Delta t\to 0} = \left.\int \frac{(x'-x)^k}{\Delta t}\rho(x\mid x',\Delta t)\,dx'\right|_{\Delta t\to 0} = \left.\frac{M_k}{\Delta t}\right|_{\Delta t\to 0} = 0 \quad \text{для} \quad k\geqslant 3,$$

содержится в уравнении Смолуховского и при заданных граничных условиях является единственным. Как мы выяснили в конце предыдущего параграфа, величина $A(x) = u_0 = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial U}{\partial x}$ может равняться и нулю, в то время как для $B(x) = \theta/\gamma$ это исключено.

Пусть $F(x)$ — некоторая в достаточной для наших целей степени гладкая функция, для которой существует среднее значение

$$\mathscr{F}(t) = \int F(x)\rho(x_0\mid x,\ t)\,dx.$$

Напишем производную $\mathscr{F}(t)$ по времени (в нашей грубой шкале времени, когда даже $dt \gg 1/\Gamma$)

$$\frac{\partial\mathscr{F}(t)}{\partial t} = \int dx\,F(x)\frac{\partial\rho(x_0\mid x,t)}{\partial t} = \int dx'\,F(x')\left.\frac{\rho(x_0\mid x',t+\Delta t)-\rho(x_0\mid x',t)}{\Delta t}\right|_{\Delta t\to 0}.$$

Воспользовавшись уравнением Смолуховского и обозначив промежуточное положение частицы в момент времени $t$ как $x$, получим, вынося функцию $\rho(x_0\mid x,t)$,

$$\frac{\partial\mathscr{F}(t)}{\partial t} = \int dx\int dx'\,\rho(x_0\mid x,t)F(x')\left.\frac{\rho(x\mid x',\Delta t)-\rho(x\mid x',0)}{\Delta t}\right|_{\Delta t\to 0}.$$

«Производная», которая стоит под знаком двойного интеграла, весьма условна и без интеграла, вообще говоря, не существует (эта ситуация полностью аналогична случаю, когда под знаком интеграла стоит $\Delta$-функция или другая такого же рода сингулярная «функция»). Именно, $\rho(x\mid x',\Delta t)$ при $\Delta t\to 0$ является остро сосредоточенной функцией около $x'=x$, а при $\Delta t = 0$ это просто $\Delta$-функция, $\rho(x\mid x',0) = \delta(x-x')$. Поэтому вклад в интеграл по $x'$ дадут только те значения $F(x')$, которые относятся к малой области значений $x'$ около точки $x$ (рис. 41). Разлагая поэтому функцию $F(x')$ в ряд Тейлора вблизи значения $x'=x$, получим

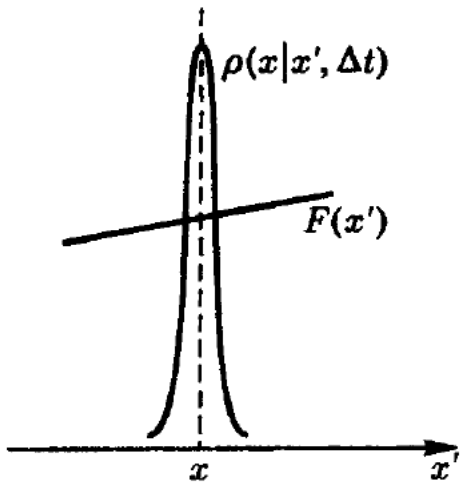



**Рис. 41.** Соотношение функций, образующих подынтегральное выражение в формуле для $\partial\mathscr{F}(t)/\partial t$

$$\frac{\partial\mathscr{F}(t)}{\partial t} = \int dx\,\rho(x_0\mid x,t)\int dx'\left(F(x)+(x'-x)F'(x)+\right.$$

$$\left.+\frac{(x'-x)^2}{2}F''(x)+\dots\right)\cdot\left.\frac{\rho(x\mid x',\Delta t)-\rho(x\mid x',0)}{\Delta t}\right|_{\Delta t\to 0}.$$

Так как

$$\int \rho(x \mid x', \Delta t)\, dx' = \int \rho(x \mid x', 0)\, dx' = 1,$$

то члены с $F(x)$ взаимно уничтожаются; так как

$$\int (x' - x)^k \rho(x \mid x', 0)\, dx' = \int (x' - x)^k \delta(x - x')\, dx' = 0, \quad k \geqslant 1,$$

то исчезают все члены с $\rho(x \mid x', 0)$. Оставшиеся члены, содержащие под знаком интеграла по $x'$ конструкцию $(x' - x)^k \rho(x \mid x', \Delta t)/\Delta t$ для $k = 1$ и $k = 2$, образуют величины $A(x)$ и $B(x)$, а для $k \geqslant 3$ в том интересующем нас классе функций, которые имеют отношение к броуновскому движению, — все обращаются в нуль. Обозначая для краткости $\rho(x_0 \mid x, t) = \rho$, получаем в итоге

$$\int dx\, F(x) \frac{\partial \rho}{\partial t} = \int dx (\rho A F' + \rho B F'').$$

Это — уже линейное уравнение для $\rho$, и чтобы снять интеграл по $x$, возьмем в правой части интеграл с производной $F'$ по частям, а с $F''$ — дважды по частям. Учтем граничные условия для функции $\rho$:

$$\rho\big|_{x=\pm\infty} = 0, \quad \rho'\big|_{x=\pm\infty} = 0.$$

Тогда безынтегральные члены обратятся в нули, и взятие интеграла по частям сведется к замене подынтегральных функций

$$\rho A F' \to -F \frac{\partial}{\partial x}(\rho A), \quad \rho B F'' \to -F' \frac{\partial}{\partial x}(\rho B) \to F \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\rho B).$$

Перенося все члены в одну сторону равенства, получаем, что интеграл

$$\int dx\, F(x) \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(A\rho) - \frac{\partial^2}{\partial x^2}(B\rho) \right\}$$

при достаточно произвольной функции $F(x)$ всегда равен нулю. Это может осуществиться только в случае, когда фигурная скобка, стоящая под знаком интеграла, равна нулю (чтобы снять интеграл при сложившихся условиях, достаточно, например, взять вариационную производную от написанного линейного функционала по $\delta F(x)$), и мы получаем в итоге одномерное уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(A\rho) - \frac{\partial^2}{\partial x^2}(B\rho) = 0,$$

или, подставляя $A(x)$ и $B(x)$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho \frac{\partial U}{\partial x} \right),$$

которое называется уравнением Фоккера—Планка и с математической точки зрения является линейным дифференциальным уравнением параболического типа, существование и единственность решения которого обеспечивается при наличии начального условия $\rho(x_0 \mid x, 0) = \delta(x - x_0)$ и соответствующих граничных условий известной теоремой математики. Обобщение рассмотрения на трехмерный случай не представляет особого труда. Физический смысл этого уравнения мы рассмотрим в следующем параграфе.

## § 3. Уравнение Фоккера—Планка

Рассмотрим сразу трехмерную систему (это не вызывает дополнительных математических осложнений) и обратим внимание на физические процессы, происходящие в системе. Отказавшись, вследствие нерегулярного характера движения броуновской частицы, от описания движения какой-либо одной из них (хотя на эксперименте ее движение с достаточной точностью может быть и зафиксировано), будем описывать эволюцию частицы (или идеального газа из броуновских частиц) с помощью функции распределения $\rho$, что допустимо согласно § 1 в самой грубой временной шкале $t \gg 1/\Gamma$. Так как распределение по импульсам броуновских частиц в этой шкале является в любой момент времени максвелловским, то нас будет интересовать только функция распределения по координатам $\rho(t, \mathbf{r})$ такая, что $\rho(t, \mathbf{r})\, d\mathbf{r}$ определяет вероятность обнаружить броуновскую частицу в объеме $(\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$ в момент времени $t$, причем

$$\int\limits_{(V)} \rho(t, \mathbf{r})\, d\mathbf{r} = 1.$$

Так как наши броуновские частицы стабильны, не исчезают, не рождаются вновь (нет их источников), то функция $\rho(t, \mathbf{r})$ должна удовлетворять уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(\rho \mathbf{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Введя грубую шкалу времени $t \gg 1/\Gamma$ (включая $dt \gg 1/\Gamma$), мы фактически лишили себя возможности использовать микроскопические соображения для превращения этого соотношения в уравнение для одной функции $\rho(t, \mathbf{r})$. Оставаясь в рамках полуфеноменологического рассмотрения, представим поток $\rho\mathbf{v}$ как бы складывающимся из двух частей:

$$\mathbf{v} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_{\text{случ}}.$$

Первая из них $\mathbf{u}_0$ обусловлена внешними силами, действующими на броуновскую частицу, вторая $\mathbf{u}_{\text{случ}}$ — случайными «флуктуирующими» воздействиями на нее со стороны частиц среды (с аналогичным разделением на «регулярную» и «случайную» части мы уже встречались в предыдущем параграфе).

Для регулярной части мы можем использовать представления макроскопической гидродинамики о движении тела в вязкой среде. Для малых скоростей и сферических частиц

$$F_{\text{внеш}} = \gamma u_0, \quad \gamma = 6\pi R\eta,$$

поэтому упорядоченный поток частиц можно записать как

$$\rho \mathbf{u}_0 = -\frac{1}{\gamma}\, \rho\, \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}},$$

где $U$ — потенциал внешнего силового поля. Случайное же блуждание с макроскопической точки зрения имеет характер диффузионного процесса, поэтому диффузионный поток частиц мы запишем как (случай малых градиентов)

$$\rho \mathbf{u}_{\text{случ}} = -D \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}},$$

где величина $D$ по физическому смыслу является коэффициентом диффузии броуновских частиц данного размера, массы в среде с данной температурой, вязкостью

и т. д. Конечно, в каждом данном случае эта величина может быть определена экспериментально, но заготовить таблицы значений $D$ на все случаи жизни не представляется целесообразным. В связи с этой трудностью рассмотрим предел $t \to \infty$, когда система достигает своего состояния термодинамического равновесия. Напомним, что такое состояние характеризуется постоянством во времени всех характеристик системы и отсутствием потоков любого типа. Поэтому помимо $\partial\rho/\partial t = 0$ мы имеем три «уравнения» для компонент потока

$$\rho \mathbf{v} = -\left(\frac{1}{\gamma}\rho \operatorname{grad} U + D \operatorname{grad} \rho\right) = 0,$$

которые можно записать в виде

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial r^\alpha} = \frac{\partial}{\partial r^\alpha}\left(-\frac{U}{D\gamma}\right), \quad \alpha = x, y, z.$$

Решение этого уравнения

$$\rho(\mathbf{r}) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r})}{D\gamma}\right\}$$

мы могли бы предсказать заранее, так как идеальный газ броуновских частиц в поле $U(\mathbf{r})$ характеризуется в равновесном случае больцмановским распределением

$$\rho(\mathbf{r}) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r})}{\theta}\right\}.$$

Сопоставляя эти выражения, мы получаем, что коэффициент диффузии $D$ довольно просто связан с температурой, вязкостью среды и размером броуновских частиц

$$D = \frac{\theta}{\gamma}.$$

Подставляя это значение в выражение для потока $\rho \mathbf{u}_{\text{случ}}$ и собирая все члены вместе, мы приходим к уже знакомому, полученному в § 2 из уравнения Смолуховского, уравнению Фоккера—Планка (A. D. Fokker, M. Planck, 1914–1917) для функции $\rho(t, \mathbf{r})$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\gamma}\operatorname{div}(\rho \operatorname{grad} U) - \frac{\theta}{\gamma}\Delta\rho = 0.$$

Это линейное дифференциальное уравнение параболического типа, дополненное условием нормировки, начальными и граничными условиями, полностью определяет решение для искомой функции $\rho(t, \mathbf{r})$. Это решение определяет эволюцию системы на временах $t \gg 1/\Gamma$, которая имеет релаксационный характер (к распределению Больцмана) с некоторым временем релаксации $\tau_{\text{полн}}$, зависящим уже не только от индивидуальных свойств среды и броуновских частиц, но и от формы сосуда, типа его границ, начального распределения и т. д. Некоторые простейшие примеры, допускающие точное решение этой задачи математической физики, отнесены в раздел задач. Рассмотрим здесь только одну — ту, которая соответствует случаю свободного одномерного броуновского движения, и убедимся на этом примере, что схема уравнение Фоккера—Планка плюс соответствующие дополнительные условия дает все требуемые для $t \gg 1/\Gamma$ результаты.

Итак, внешнего поля нет, $U = 0$, имеется бесконечная одномерная система с условием отсутствия потоков на бесконечности и начальным условием, соответствующим нахождению броуновской частицы в начальный момент в точке $x = 0$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \rho(0, x) = \delta(x),$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \rho(t, x) = 1, \quad \rho\big|_{x\to\pm\infty} = 0, \quad \frac{\partial\rho}{\partial x}\bigg|_{x\to\pm\infty} = 0.$$

Переходя к фурье-представлению

$$\rho(t, x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dk\, \rho_k(t) e^{ikx},$$

получаем в $k$-представлении элементарную математическую задачу

$$\dot\rho_k = -\frac{\theta}{\gamma}k^2\rho_k, \quad \rho_k(0) = 1, \quad \text{т. е.} \quad \rho_k(t) = \exp\left\{-\frac{\theta}{\gamma}k^2 t\right\},$$

откуда, переходя к $x$-представлению, получаем искомый ответ (см. рис. 42)

$$\rho(t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi(\theta/\gamma)t}}\exp\left\{-\frac{x^2}{4(\theta/\gamma)t}\right\}.$$

Так как $\overline{x^{2n+1}} = 0$, а для четных степеней

$$\overline{x^{2n}} = (-1)^n\frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = (-1)^n\frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

то

$$\overline{x^2} = 2\frac{\theta}{\gamma}t \quad \text{— формула Эйнштейна,}$$

$$\overline{x^3} = 0, \quad \overline{x^4} = 12\left(\frac{\theta}{\gamma}\right)^2 t^2 \quad \text{и т. д.,}$$

откуда следует, что $\frac{1}{t}\overline{x^k}\big|_{t\to 0} = 0$ при $k \geqslant 3$, т. е. функция $\rho(t, x)$ действительно принадлежит требуемому классу функций. Так как в этой модельной системе внешнего поля нет, а стенки раздвинуты на $\pm$ бесконечность, то предельное при $t \to \infty$ распределение плотности соответствует $\rho = 0$.

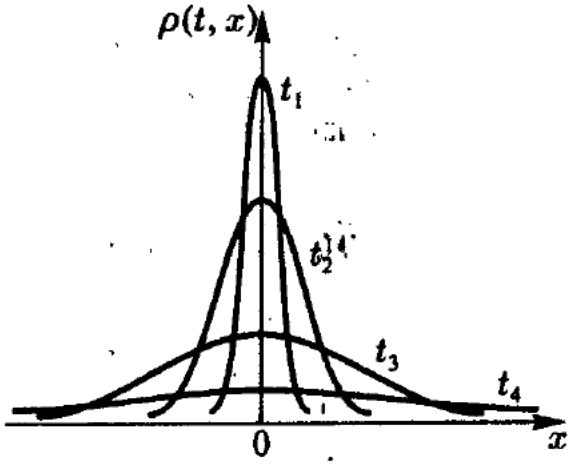



**Рис. 42.** Вид решений уравнения Фоккера—Планка для четырех моментов $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ свободного броуновского движения

Значение полученного решения для $\rho(t, x)$ не ограничивается только рамками рассмотренного примера. Эта функция может служить основой для получения ряда распределений по другим характеристикам свободного броуновского движения (см. задачи 5–7), для построения решения задач с границами (см. задачи 11–14), для проведения оценок.

Остановимся на одной из них — оценке времени заполнения броуновскими частицами сосуда конечных размеров. С математической точки зрения время такой релаксации бесконечно (время установления больцмановского распределения), речь идет о физической оценке эффективного времени релаксации. Рассмотрим сначала одномерную систему, в которой движение броуновских частиц

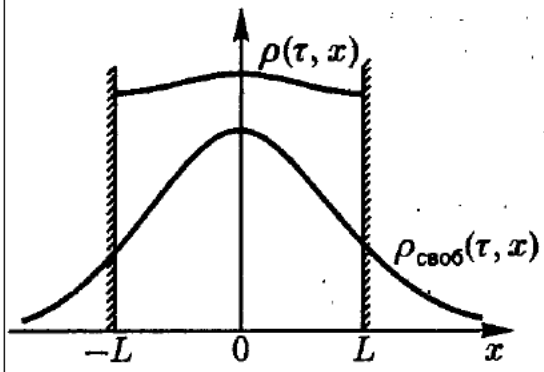



**Рис. 43.** Вид распределений плотности числа броуновских частиц по прошествии времени $\tau = L^2/(2D)$ после того момента, когда все они находились в начале координат, для случаев свободного движения $\rho_{\text{своб}}(\tau, x)$ и движения $\rho(\tau, x)$ в ограниченном стенками слое $(-L < x < L)$

ограничено стенками, так что $-L < x < +L$. Если бы $L \to \infty$, то эффективный размер облака броуновских частиц определялся бы формулой Эйнштейна.

$$\overline{x^2} = 2Dt.$$

Если бы на расстоянии $L = \sqrt{2Dt}$ от точки $x = 0$ по обе стороны стояли стенки (рис. 43), то внутри системы за это время $t$ мы получили бы достаточно равномерное распределение броуновских частиц (численная оценка оставшейся «неоднородности» произведена в задаче 17). Поэтому и полагают, что время полной релаксации в слое $-L < x < +L$ имеет величину

$$\tau_{\text{полн}} \sim \frac{L^2}{2D}.$$

В двумерном случае (броуновские частицы в плоском кювете радиуса $R$) формула Эйнштейна имеет вид

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} = 4Dt,$$

и соответствующая оценка приобретает иной коэффициент,

$$\tau_{\text{полн}} \sim \frac{R^2}{4D}.$$

Аналогично в трехмерном случае, когда $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2}$,

$$\tau_{\text{полн}} \sim \frac{R^2}{6D}.$$

Коэффициент диффузии $D$ в этих формулах выражается через параметры броуновской частицы и среды:

$$D = \frac{\theta}{\gamma} = \frac{\theta}{6\pi a\eta}.$$

Полученная оценка $\tau_{\text{полн}}$, конечно, достаточно груба, но зато она и достаточно универсальна, так как не зависит от деталей формы сосуда и начального распределения броуновских частиц.

## § 4. Обсуждение

Подведем теперь итог характерным временным процессам в системах, рассматриваемых в этой главе. При исследовании движения броуновской частицы мы установили, что эволюцию системы можно представить как последовательность характерных ее этапов.

1-*й этап*, $0 < t < \tau$ — механическая шкала времени. Здесь $\tau$ — время корреляции случайного воздействия $F(t)$ (ширина функции $\varphi(t)$). Описание эволюции системы — это задача теоретической механики о столкновении нескольких частиц с конкретными механическими параметрами (массами, скоростями, начальными положениями) с одной большой частицей. Движение последней полностью детерминировано.

*2-й этап*, $t \gg \tau$ — первая грубая шкала времени. Детали воздействия среды на частицу смазаны, в качестве динамических ее параметров выступают усредненные по $\Delta t \gg \tau$ величины ($\Delta t \ll t$). Изменение этих средних с течением $t$ уже не имеет прямой аналогии с простым механическим движением:

$$\text{при } t \ll 1/\Gamma \quad \begin{cases} \overline{p^2} \cong p_0^2 + 2\gamma\theta t & \text{— формула Эйнштейна,} \\ \overline{(x - x_0)^2} \cong v_0^2 t^2 & \text{— движение как бы по инерции;} \end{cases}$$

$$\text{при } t \gg 1/\Gamma \quad \begin{cases} \overline{p^2} \cong m\theta & \text{— распределение по } \mathbf{p} \text{ — максвелловское,} \\ \overline{(x - x_0)^2} \cong \dfrac{2\theta}{\gamma} t & \text{— формула Эйнштейна.} \end{cases}$$

Для не очень больших $t$ (см. задачу 31) броуновские частицы границ системы не достигают, сами граничные условия в ответы не входят, и броуновское движение имеет характер свободного.

*3-й этап*, $t \gg 1/\Gamma$ — вторая грубая шкала времени. В этой шкале случайное блуждание броуновской частицы приобретает характер диффузионного процесса, движение частицы как бы безынерционно, частица не имеет памяти (в механическом смысле) о своей скорости (распределение по скорости — всегда максвелловское). Каждое промежуточное состояние частицы в момент $t_0$ фиксируется только координатой $x(t_0)$, которую можно посчитать за новое начальное положение $x_0$, из которого начнется тот же, что и раньше, процесс диффузии (временной аргумент сдвинется на $t_0$, $t' = t - t_0$) без всякого «воспоминания» о его предыстории. Такие процессы называются марковскими. Эволюция системы описывается с помощью функции распределения $\rho(t, \mathbf{r})$, являющейся решением уравнения Фоккера—Планка и определяющей окончательный этап релаксации на макроскопическом времени $\tau_{\text{полн}}$. Граничные и начальные условия для функции $\rho(t, \mathbf{r})$ существенно определяют детали этого процесса.

Ряд примеров, когда уравнение Фоккера—Планка решается точно, включен в следующий раздел. Это известные задачи математической физики. Из дополнительных вопросов отметим несколько задач на вращательное броуновское движение, а также исследование структуры временных корреляционных функций (включая случай не только чисто экспоненциальной, но и периодической релаксации), связи получаемых с помощью стохастического уравнения результатов с фоккер-планковским формализмом и, наконец, несколько задач по учету последействия среды на броуновскую частицу, влияние которого при достаточной его величине и длительности может привести также к колебательным релаксационным процессам, происходящим в системе уже не за счет внешнего поля.

# Задачи и дополнительные вопросы

## § 1. Оценки характерных величин

**Задача 1.** Для броуновской частица размером $R \sim 10^{-4}$ см, находящейся в равновесии со средой типа газа или жидкости при комнатной температуре, оценить среднее время $\tau'$ между отдельными азаимодействиями частиц среды с броуновской частицей, среднее время $\tau$ взаимодействия частицы среды с броуновской частицей (время соударения), время установления для броуновской частицы максвелловского распределения по скоростям $\tau_M$ и время существования действующей на броуновскую частицу флуктуации давления $\tau_p$.

*Решение.* Число частиц, падающих на 1 см$^2$ стенки со стороны равновесного классического газа, равно (см. т. 2, задачи к гл. 1, § 7)

$$\nu_1 = \int_0^\infty n v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}}\, \exp\left\{-\frac{m v_x^2}{2\theta}\right\} dv_x = \frac{n\bar{v}}{4},$$

где $n = N/V$, а $\bar{v} = \sqrt{8\theta/(\pi m)}$ — средний модуль скорости максвелловского газа. Для газа типа воздуха $m \sim (29/N_0)$ г, $n \sim \left(N_0/(22{,}4 \cdot 10^3)\right)$ см$^{-3}$, где число Авогадро $N_0 \sim 6 \cdot 10^{23}$, поэтому для температур порядка $\theta_{\text{комн}} \sim 300 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг получаем, что $\bar{v} \sim 5 \cdot 10^4$ см/с и $\nu_1 \sim 3 \cdot 10^{23}$ см$^{-3}$с$^{-1}$. Полагая, что плотность жидкости на два порядка больше плотности газа, получаем для среднего интервала между соударениями

$$\tau' \sim (\pi R^2 \nu_1)^{-1} \sim 10^{-16}\text{–}10^{-18}\ \text{с}.$$

Полагая размер частиц среды $2r_0 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ см, для времени отдельного соударения получаем оценку

$$\tau \sim \frac{2r_0}{\bar{v}} \sim 10^{-12}\ \text{с}.$$

Для оценки времени установления максвелловского распределения необходимо знать коэффициент внутреннего трения среды $\eta$. Его можно оценить, исходя из грубой кинетической формулы $\eta \cong \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda_{\text{св. пр}}$, где $\lambda_{\text{св. пр}} \cong (\sqrt{2}\, r_0^2 n)^{-1}$. Полагая для размера частиц газа $2r_0 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ см, получим при комнатных температурах для газа типа воздуха $\eta \sim 3 \cdot 10^{-4}$. Если учитывать также и жидкие среды, то мы должны считать, что коэффициент вязкости $\eta \sim 10^{-4}\text{–}10^{-2}$ г/(см · с). Поэтому искомое время для броуновской частицы размера $R \sim 10^{-4}$ см имеет порядок

$$\tau_M = \frac{1}{\Gamma} = \frac{m_\text{Б}}{6\pi R\eta} = \frac{2}{9}\frac{R^2\rho}{\eta} \sim 10^{-10}\text{–}10^{-12}\ \text{с},$$

где $\rho$ — плотность вещества броуновской частицы, $m_\text{Б}$ — ее масса.

Наконец, время существования термодинамической флуктуации давления в области, соизмеримой с размером броуновской частицы,

$$\tau_p \sim \frac{R}{c_{\text{зв}}} \sim 10^{-8}\text{–}10^{-10}\ \text{с}. \qquad \triangleright$$

**Задача 2.** Оценить средний квадрат случайной силы $\overline{F^2}$, реально действующей на броуновскую частицу размером $R \sim 10^{-4}$ см. Сравнить эту величиину с дисперсией силы

$\overline{(\Delta F)^2_{\text{ТД}}}$, возникающей в результате термодинамических флуктуаций давления в среде, и с дисперсией $\overline{(\Delta F)^2_{\text{макс}}}$, при оценке которой предполагается, что удары частиц среды о броуновскую происходят как удары об абсолютно упругое тело.

*Решение.* Используя формулы и оценки предыдущей задачи, имеем согласно рис. 35 (см. для сравнения гл. 3, § 8)

$$\overline{F^2} = \varphi(0) = \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma\theta}{\tau} = \frac{6\pi\theta\eta}{\tau} R \sim 12R\frac{\theta^2}{v_0},$$

где $v_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$. Для жидкости ($\eta \sim 10^{-2}$) или газа ($\eta \sim 10^{-4}$) мы получаем отсюда оценку $\overline{F^2} \sim 1{,}5 \cdot 10^{-6}$–$10^{-8}$ дин$^2$. Временной масштаб этой силы $\tau \sim 10^{-12}$ с мы вычислили в предыдущей задаче.

Флуктуации давления (возникающие одновременно с флуктуациями плотности) в области $V \sim \frac{4}{3}\pi R^3$, создают «термодинамическое» случайное воздействие на броуновскую частицу, оценка которого дает

$$\overline{(\Delta F)^2_{\text{ТД}}} \cong (\pi R^2)^2 \overline{(\Delta p)^2_S} = \pi^2 R^4 \frac{\theta v}{V} \frac{c_p}{c_v} \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \sim 4R\frac{\theta^2}{v}.$$

Несмотря на то, что «время действия» этой силы относительно велико, порядка $\tau_p \sim 10^{-8}$–$10^{-10}$ с, ее величина по отношению к оцененной выше $\overline{F^2}$ мала:

$$\frac{\overline{(\Delta F)^2_{\text{ТД}}}}{\overline{F^2}} \sim \frac{v_0}{v} \sim 10^{-4}.$$

Оценим теперь силу, возникающую вследствие дисперсии энергии частиц окружающей броуновскую частицу среды, представляющей собой классический максвелловский газ. Так как

$$F = \pi R^2 \int_0^\infty 2mv_x \cdot nv_x \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\} dv_x = \pi R^2 \cdot \frac{2}{3} n\overline{E_p},$$

то, учитывая, что $\overline{(\Delta E_p)^2} = \frac{6}{4}\theta^2$, получаем

$$\overline{(\Delta F)^2}_{\text{макс}} = \frac{2}{3}\pi^2 R^4 n^2 \theta^2 = \frac{\pi}{2} R \frac{\theta^2}{v} \frac{v_{\text{Б}}}{v},$$

где $v_{\text{Б}}$ — объем броуновской частицы. Эта величина дисперсии силы относительно велика, $\overline{(\Delta F)^2}_{\text{макс}} \sim \overline{F^2} \cdot 2 \cdot 10^4$, она реализовалась бы с характерным «периодом» $\tau' \sim 10^{-16}$–$10^{-18}$ с, если бы удары частиц среды о броуновскую были бы мгновенными и время взаимодействия $\tau \sim 10^{-12}$ с не вносило бы в этот процесс естественного сглаживания. ▷

## § 2. Некоторые свойства свободного движения броуновской частицы

**Задача 3.** Считая, что смещения броуновской частицы и степени этих смещений в последовательные интервалы времени (рис. 44) независимы, определить зависимость от времени средних от степеней этих смещений для пространственно однородной одномерной системы.

*Решение.* Пусть $x(t)$ — смещение броуновской частицы за время $t$. Согласно условию

$$x(t_1 + t_2) = x(t_1) + x(t_2)$$

и

$$\overline{x^n(t_1)x^m(t_2)} = \overline{x^n(t_1)} \cdot \overline{x^m(t_2)}.$$

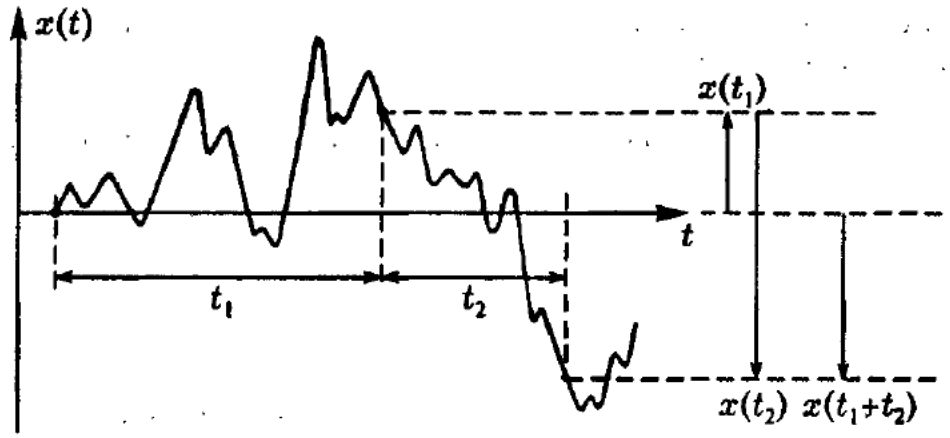



**Рис. 44.** Схема расположения временных интервалов и смещений в задаче 3

Так как у нас направления $x$ не выделены, то

$$\overline{x(t)} = 0 \quad \text{и} \quad \overline{x^{2n+1}(t)} = 0$$

и нам остается исследовать только средние от четных степеней смещения. Для квадрата смещения имеем

$$\overline{x^2(t_1+t_2)} = \overline{(x(t_1)+x(t_2))^2} = \overline{x^2(t_1)} + \overline{x^2(t_2)}.$$

Решение этого уравнения (которое легко превратить из функционального в дифференциальное первого порядка) в общем виде представляет линейную по $t$ функцию

$$\overline{x^2(t)} = at.$$

Это — формула Эйнштейна (см. § 1). Далее,

$$\overline{x^4(t_1+t_2)} = \overline{x^4(t_1)} + 6\overline{x^2(t_1)}\cdot\overline{x^2(t_2)} + \overline{x^4(t_2)} = \overline{x^4(t_1)} + \overline{x^4(t_2)} + 6a^2t_1t_2.$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\overline{x^4(t)} = 3a^2t^2 + bt.$$

Аналогично можно получить

$$\overline{x^6(t)} = 15a^3t^3 + 15abt^2 + ct$$

и т. д. Отметим, что приведенных в условии задачи предположений недостаточно, чтобы определить ту зависимость $\overline{x^{2n}(t)}$, $n > 1$, от времени, которая реализуется в случае броуновского движения. Действительно, если для $\overline{x^2(t)}$ мы получили основную формулу Эйнштейна, то для «скоростей» изменения $\overline{x^4(t)}$, $\overline{x^6(t)}$ мы получим константы

$$\left.\frac{\overline{x^4(t)}}{t}\right|_{t\to 0} = b, \quad \left.\frac{\overline{x^6(t)}}{t}\right|_{t\to 0} = c \quad \text{и т. д.},$$

обращение которых в нули из условия независимости смещений броуновской частицы в последовательные интервалы времени не следует и должно быть обеспечено дополнительными предположениями. ▷

**Задача 4.** Рассмотрим модель броуновского движения: частица через равные промежутки времени $\tau$ делает независимые шаги вправо или влево, равные соответственно $\pm a$. Определить вероятность обнаружить частицу через время $t$ (кратное $\tau$) на расстоянии $x$ (кратном $a$) от первоначального положения, среднее значение этого отклонения и его дисперсию. Рассмотреть случай $N = t/\tau \gg n = x/a \gg 1$.

*Решение.* Пусть частица сделала $N = t/\tau$ шагов, из них $n$ — вправо и $(N-n)$ — влево. Смещение частицы запишется как

$$x = na - (N-n)a = (2n-N)a.$$

Вероятность этого события (ввиду независимости отдельных шагов) определяется распределением Бернулли (см. пояснение к задачам 1–3 в гл. 1)

$$P_n(N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\, p^n (1-p)^{N-n}, \quad \bar{n} = Np, \quad \overline{(\Delta n)^2} = Np(1-p),$$

в котором мы должны положить $p = 1/2$:

$$P_n(N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N, \quad \bar{n} = \frac{1}{2} N, \quad \overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{4} N.$$

Случай Пуассона, когда $n = 0, 1, 2, \ldots$; $N \gg 1$, а $\bar{n} = Np$ не растет с ростом $N$, у нас не реализуется, так как $p = 1/2$. В случае же Лапласа $n \gg 1$, $N \gg n$ имеем

$$P_n(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{(\Delta n)^2}}} \exp\left\{ - \frac{(\Delta n)^2}{2\overline{(\Delta n)^2}} \right\}.$$

Чтобы пересчитать эту вероятность к переменным $x, t$, учтем, что $n = x/(2a) + N/2$. Обозначая условно $D = a^2/(2\tau)$, получаем для вероятности отклонения на величину $x$ за время $t$

$$P_x(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{ - \frac{x^2}{4Dt} \right\},$$

а для дисперсии смещения

$$\overline{x^2} = a^2 N = \frac{a^2}{\tau}\, t = 2Dt$$

— формулу Эйнштейна. В формальном отношении — это те же результаты, которые были получены нами в § 2 для свободного броуновского движения при решении уравнения Фоккера—Планка (см. также задачу 10). Однако в данной схеме мы не знаем, что $D$ — действительно коэффициент диффузии, равный $D = \theta/\gamma$. ▷

**Задача 5.** Для свободного одномерного броуновского движения частицы, начинающегося из начала координат, определить вероятность достижения ею точки $x$ к моменту времени в интервале $(t, t + dt)$.

*Решение.* Чтобы подчеркнуть, по какой переменной пишется распределение, а какая является аргументом, несколько видоизменим обозначения плотностей вероятности $\rho$. Вероятность обнаружить частицу в момент времени $t$ (фиксированный аргумент) в интервале $(x, x + dx)$ обозначим $\rho_x(t)\, dx$, где согласно § 3 плотность распределения по координате $x$ (там она обозначалась как $\rho(t, x)$)

$$\rho_x(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{ - \frac{x^2}{4Dt} \right\}.$$

Требуется найти функцию $\rho_t(x)$ такую, что $\rho_t(x)\, dt$ будет вероятностью первого достижения броуновской частицей точки $x$ за время $t$ из интервала $(t, t + dt)$.

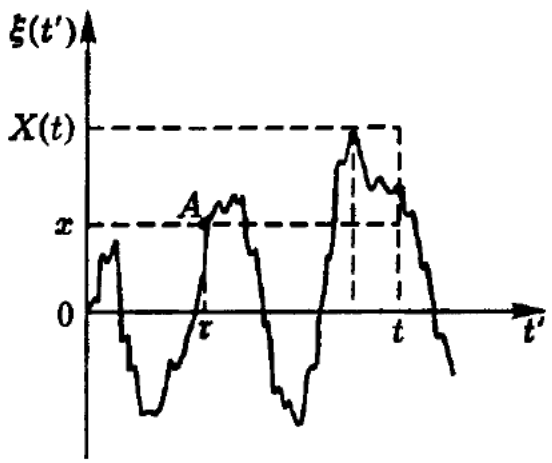



**Рис. 45.** Схема броуновского движения частицы, характерные точки траектории и временные интервалы, фигурирующие в выводе выражения для распределения $\rho_t(x)$

Для наглядности представим себе некоторую реальную траекторию $\xi(t')$ броуновской частицы, исходящей из точки $\xi(0) = 0$ (рис. 45). Обозначим символом $A(x, t)$ событие, заключающееся в том, что броуновская частица первый раз достигла точки $x$ в момент времени $\tau$ такой, что $0 \leqslant \tau \leqslant t$. Условные вероятности того, что после совершения $A$ частица пойдет направо $(\xi(t) \geqslant x)$ или налево

($\xi(t) \leqslant x$), совершенно одинаковы, а их сумма равна единице (частица пойдет либо туда, либо обратно), поэтому

$$P(A \mid \xi(t) \geqslant x) = P(A \mid \xi(t) \leqslant x) = \frac{1}{2}.$$

Вероятность совместного события $A$ и того, что частица пойдет направо ($\xi(t) \geqslant x$), в соответствии с определением условной вероятности

$$P(A, \xi(t) \geqslant x) = P(A) \cdot P(A \mid \xi(t) \geqslant x) = \frac{1}{2} P(A)$$

оказывается поэтому равной половине вероятности собственно интересующего нас события $A$. Но событие $A$ уже включено в событие ($\xi(t) \geqslant x$), так как в силу непрерывности реальной траектории частица в момент $t$ может быть правее точки $x$ только тогда, когда в какой-то предшествующий момент $\tau \leqslant t$ она в ней побывала. Поэтому $P(A, \xi(t) \geqslant x) = P(\xi(t) \geqslant x)$, вероятность же того, что в момент $t$ частица будет правее точки $x$, непосредственно выражается с помощью исходной плотности $\rho_x(t)$. Имеем

$$P(A(x,t)) = 2P(\xi(t) \geqslant x) = 2\int_x^\infty \rho_{x'}(t)\, dx',$$

откуда искомая плотность распределения

$$\rho_t(x) = \frac{\partial}{\partial t} P(A(x,t)) = 2\int_x^\infty \frac{\partial \rho_{x'}(t)}{\partial t}\, dx' = 2\int_x^\infty D\, \frac{\partial^2 \rho_{x'}(t)}{\partial x'^2}\, dx' = -2D\, \frac{\partial \rho_x(t)}{\partial x},$$

или, подставляя явное выражение для $\rho_x(t)$ и учитывая, что при $t \leqslant 0$ ввиду $\tau > 0$ (ввиду $t' \geqslant 0$) событие $A$ невозможно, имеем (см. рис. 46)

$$\rho_t(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D}}\, \frac{x}{t^{3/2}}\, \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\} \quad \text{для значений} \quad 0 < t < \infty,$$

$$\rho_t(x) = 0 \qquad \text{для значений} \quad t \leqslant 0.$$

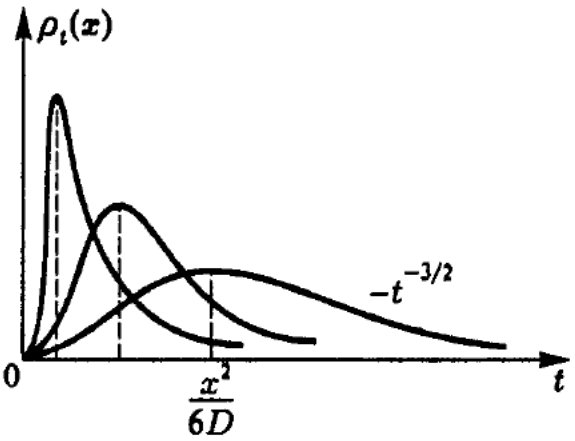



**Рис. 46.** Вид распределения $\rho_t(x)$ при трех значениях параметра $x$

Нормировку этого распределения несложно проверить. Делая замену переменной интегрирования

$$t = \frac{x^2}{4Du^2},$$

имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_t(x)\, dt = 2\, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-u^2}\, du = 1.$$

Наиболее вероятное время достижения брауновской частицей точки $x$ равно

$$t_{\text{нв}} = \frac{x^2}{6D}, \quad \rho_{t_{\text{нв}}}(x) = \sqrt{\frac{3}{2\pi e^3}}\, \frac{6D}{x^2}.$$

Распределению $\rho_t(x)$, как и исходному $\rho_x(t)$, свойственны некоторые «парадоксы», связанные с нарушением условий применимости диффузионного приближения к описанию брауновского движения (напомним, что согласно $\rho_x(t)$ оценка средней скорости движения брауновской частицы $\sqrt{\overline{x^2}}/t = \sqrt{D/t}$, справедливая при $t \gg 1/\Gamma$, формально расходится при $t \to 0$). Например, согласно $\rho_t(x)$ вероятность того, что частица будет в точке $x = 0$ в момент $t$, сколь угодно близкий к $t = 0$, равна нулю, так как $\rho_t(0) = 0$. Далее, скорость убывания $\rho_t(x) \sim t^{-3/2}$ при $t \to \infty$ недостаточна для того, чтобы среднее время достижения заданной точки $x$ было бы конечным, и т. д. ▷

**Задача 6.** Для свободного одномерного броуновского движения частицы, начинающегося из начала координат, определить вероятность максимального смещения частицы за данный временной интервал $(0, t)$.

*Решение.* Обозначим искомое максимальное смещение $X(t)$ (см. задачу 5 и рис. 45). Заметим, что событие $A(x, t)$ и событие $X(t) \geqslant x$ равносильны: если точка $x$ достигается в момент времени $\tau$, где $0 < \tau < t$, то $X(t) \geqslant x$; наоборот, если $X(t) \geqslant x$, то точка $x$ достигается где-то в интервале $(0, t)$ до или в крайнем случае в момент достижения ею отклонения $X$. Поэтому

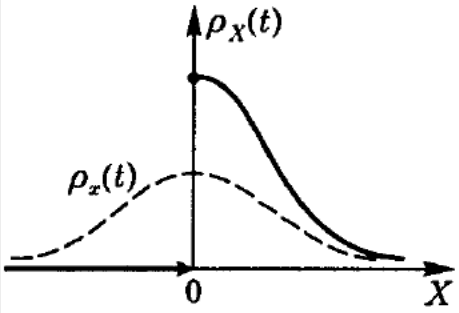



**Рис. 47.** Сравнительные графики распределения по максимальному за время $t$ смещению броуновской частицы $\rho_X(t)$ и распределения $\rho_x(t)$ по координатам $x$ в тот же момент времени $t$

$$P(X(t) \geqslant x) = \int_x^\infty \rho_{X'}(t)\, dX' = P(A(x, t)) = 2\int_x^\infty \rho_{x'}(t)\, dx',$$

откуда искомая плотность вероятности распределения по максимальному за время $(0, t)$ отклонению равна (см. рис. 47)

$$\rho_X(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left\{-\dfrac{X^2}{4Dt}\right\} & \text{для значений } 0 \leqslant X < \infty, \\ 0 & \text{для значений } X < 0. \end{cases}$$

Среднее значение максимального отклонения за время $t$ равно

$$\overline{X(t)} = \int_0^\infty X \rho_X(t)\, dX = \sqrt{\frac{4D}{\pi}}\, t^{1/2}.$$

Интересно сравнить этот результат со средним размером «кляксы» броуновских частиц $\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}$: он оказывается большим среднего максимального отклонения,

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, \overline{X} \cong 1{,}25\overline{X}. \qquad \triangleright$$

**Задача 7.** В условиях предыдущей задачи определить распределение по времени достижения броуновской частицей максимального за время $t$ ее отклонения $X(t)$.

*Решение.* Выберем момент времени $t'$ внутри рассматриваемого интервала $(0, t)$. Тогда согласно задаче 5 вероятность того, что броуновская частица первый раз достигнет точки $x$ в $(t', t'+dt')$ равна $\rho_{t'}(x)\, dt'$. Вероятность того, что координата частицы в интервале $(x, x+dx)$ за оставшееся время $t - t'$ останется максимальной, согласно задаче 6 равна

$$\rho_{X'}(t - t')\big|_{X'=X-x=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi D(t - t')}}.$$

Вероятность того, что эти события произойдут последовательно (ввиду их некоррелированности), равна произведению

$$\rho_{t', X=x}(x, t - t')\, dt'\, dx = \rho_{t'}(x) \frac{1}{\sqrt{\pi D(t - t')}}\, dx\, dt',$$

откуда, интегрируя по $x'$ в пределах $0 \leqslant x' < \infty$, получаем искомую плотность распределения (см. рис. 48)

$$\rho_{t'}(t) = \frac{1}{\pi\sqrt{t'(t - t')}}, \quad 0 < t' < t.$$

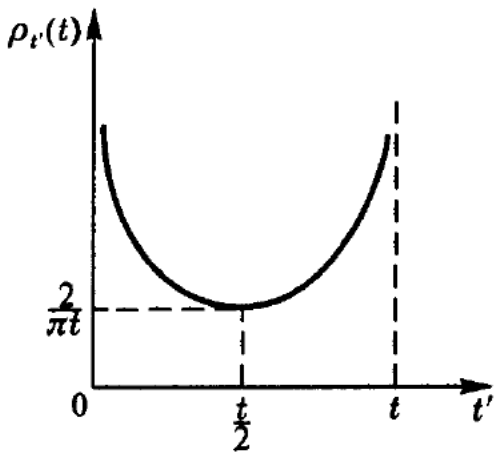



**Рис. 48.** График распределения по времени достижения броуновской частицей максимального отклонения за время $t$

Среднее время достижения максимального отклонения на интервале $(0, t)$, естественно, равно $t/2$,

$$\overline{t'} = \int_0^t t' \rho_{t'}(t)\, dt' = \frac{t}{2}.$$

Слегка «парадоксальный» вывод из полученной формулы для $\rho_{t'}(t)$ заключается в том, что экстремальные точки траектории частицы более всего вероятно обнаружить в начале и в конце времени наблюдения за ней (вблизи концов $(0, t)$). ▷

## § 3. Уравнение Смолуховского, уравнение кинетического баланса и уравнение Фоккера—Планка

**Задача 8.** Предполагая, что условную вероятность $\rho(x' \mid x, \Delta t)$ при $\Delta t \to 0$ можно представить в виде двух слагаемых $A\,\delta(x - x') + \Delta t W(x' \mid x)$, характеризующих вероятность частице остаться через $\Delta t$ в точке $x'$ и вероятность перейти за $\Delta t$ в точку $x$ (величина $W(x' \mid x)$ является скоростью этого перехода), вывести из уравнения Смолуховского уравнение кинетического баланса и сформулировать принцип детального равновесия при $t \to \infty$.

*Решение.* Так как функция $\rho(x' \mid x, \Delta t)$ подчинена условию нормировки, то, представляя ее в виде

$$\rho(x' \mid x, \Delta t) = (1 - a\Delta t)\,\delta(x' - x) + \Delta t W(x' \mid x),$$

имеем

$$a = \int W(x' \mid x'')\, dx''.$$

Подставим эту формулу в уравнение Смолуховского (см. гл. 2, § 2)

$$\rho(x_0 \mid x, t + \Delta t) = \int \rho(x_0 \mid x', t) \cdot \rho(x' \mid x, \Delta t)\, dx'.$$

Тогда получим

$$\rho(x_0 \mid x, t + \Delta t) - \rho(x_0 \mid x, t) = \Delta t \int \left(\rho(x_0 \mid x', t) W(x' \mid x) - \rho(x_0 \mid x, t) W(x \mid x')\right) dx'.$$

Физический смысл правой части достаточно очевиден: некоторые частицы, за время $t$ попавшие в $x'$, за $\Delta t$ доходят до положения $x$ ($\Delta t W(x' \mid x)$ — вероятность таких переходов), а некоторые, за время $t$ попавшие в $x$, за время $\Delta t$ расходятся куда угодно (вероятность такого процесса пропорциональна $\Delta t \cdot W(x \mid x')$). Разделив обе части равенства на $\Delta t$ и перейдя к пределу $\Delta t \to 0$, получим искомое уравнение кинетического баланса, которое в иностранной литературе обычно называют *master equation*:

$$\frac{\partial \rho(x_0 \mid x, t)}{\partial t} = \int \left(\rho(x_0 \mid x', t) W(x' \mid x) - \rho(x_0 \mid x, t) W(x \mid x')\right) dx'.$$

При $t \to \infty$ мы требуем, чтобы производная по времени исчезала, а функция $\rho$ стремилась бы к равновесному больцмановскому (для идеального газа из броуновских частиц) распределению, $\rho(x_0 \mid x, t) \to \text{const} \cdot \exp\{-U(x)/\theta\}$. В этом предельном случае компенсация встречных потоков произойдет при условии

$$W(x \mid x') \exp\left\{-\frac{U(x)}{\theta}\right\} = W(x' \mid x) \exp\left\{-\frac{U(x')}{\theta}\right\}.$$

Это соотношение выражает *принцип детального равновесия* для системы броуновских частиц, находящейся в термостате. ▷

**Задача 9.** В пространственно однородном случае $U(x) = 0$ вывести из уравнения кинетического баланса (см. задачу 8) уравнение Фоккера—Планка для свободного брауновского движения.

*Решение.* В пространственно однородном случае скорости переходов

$$W(x \mid x') = W(x' \mid x) = W(|x - x'|).$$

Поэтому

$$\frac{\partial \rho(x_0 \mid x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, W(|x - x'|)\,(\rho(x_0 \mid x', t) - \rho(x_0 \mid x, t)) =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, W(|x - x'|) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}(x - x')^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \rho(x_0 \mid x, t).$$

Но средняя скорость смещения в пространственно однородном случве

$$\overline{x - x'} = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x') W(|x - x'|)\, dx' = 0,$$

расплывание $\overline{(x - x')^2}$ за секунду определяется формулой Эйнштейна,

$$\overline{(x - x')^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x')^2 W(|x - x'|)\, dx' = 2D,$$

а

$$\overline{(x - x')^k} = 0 \quad \text{для} \quad k \geqslant 3 \quad \text{(см. § 1)}.$$

Остается стандартное уравнение диффузии

$$\frac{\partial \rho(x_0 \mid x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x_0 \mid x, t)}{\partial x^2},$$

которое и является уравнением Фоккера—Планка для свободного брауновского движения. ▷

## § 4. Уравнение Фоккера—Планка. Точные решения. Некоторые частные вопросы

**Задача 10.** Исходя из уравнения Фоккера—Планка для одномерного свободного броуновского движения на бесконечной прямой, соответствующих граничных условий и начального условия, соответствующего расположению частицы в момент времени $t = 0$ в точке $x = 0$, получить, не решая это уравнение, формулу Эйнштейна для дисперсии $\overline{(\Delta x)^2}$.

*Решение.* Имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \rho(0, x) = \delta(x),$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t, x)\, dx = 1, \quad \rho(t, x)\big|_{x \to \pm\infty} = 0, \quad \rho'(t, x)\big|_{x \to \pm\infty} = 0.$$

Обозначим среднее $\overline{x^2} = f(t)$. Тогда

$$f(t) = \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \rho(t, x)\, dx, \quad f(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, \delta(x)\, dx = 0.$$

Составим для функции $f(t)$ дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial \rho}{\partial t}\, dx = D \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}\, dx = Dx^2 \left.\frac{\partial \rho}{\partial x}\right|_{x=-\infty}^{x=+\infty} - 2Dx\rho\Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} + 2D \int_{-\infty}^{+\infty} \rho\, dx = 2D$$

(мы использовали здесь само уравнение, граничные условия и условие нормировки; начальное условие было использовано при определении величины $f(0)$). Итак, получаем дифференциальное уравнение первого порядка с начальным условием

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = 2D, \quad f(0) = 0,$$

решение которого имеет вид формулы Эйнштейна

$$f(t) = \overline{x^2} = 2Dt. \qquad \triangleright$$

**Задача 11.** Найти решение одномерного уравнение Фоккера—Планка на полубесконечной прямой $x > 0$, считая, что внешнего силового поля нет и что в точке $x = 0$ стоит непроницаемая стенка.

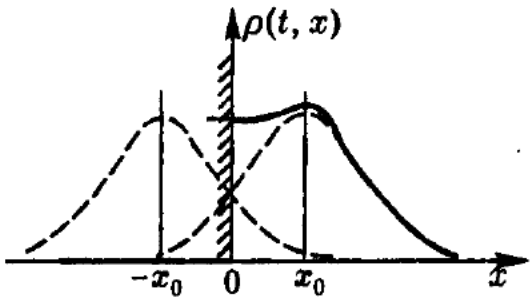



**Рис. 49.** Вид плотности вероятности $\rho(t, x)$ в случае, когда в точке $x = 0$ помещена непроницаемая для броуновских частиц стенка

*Решение.* Имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \rho(0, x) = \delta(x - x_0),$$

$$\int_0^{\infty} \rho(t, x)\, dx = 1, \quad \rho(t, x)\big|_{x \to +\infty} = 0,$$

$$\left.\frac{\partial \rho}{\partial x}\right|_{x \to +\infty} = 0, \quad \left.\frac{\partial \rho}{\partial x}\right|_{x=0} = 0$$

(последнее условие — реализация условия отсутствия потока $\left[D \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{1}{\gamma} \rho \frac{\partial U}{\partial x}\right]_{x=0} = 0$, в нашем случае $U = 0$). Ответ, получаемый методом «изображений» (или еще каким-либо методом), имеет вид для $x > 0$

$$\rho(t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \left( \exp\left\{ -\frac{(x - x_0)^2}{4Dt} \right\} + \exp\left\{ -\frac{(x + x_0)^2}{4Dt} \right\} \right),$$

и $\rho(t, x) = 0$ для $x < 0$ (рис. 49). $\triangleright$

**Задача 12.** Найти решение одномерного уравнение Фоккера—Планка в поле сил тяжести $U = mgx$ на бесконечной прямой для случая, когда броуновская частица в момент времени $t = 0$ находилась в точке $x = x_0$.

*Решение.* Так как $\partial U / \partial x = mg$, то имеем общую схему:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{mg}{\gamma} \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad \rho(0, x) = \delta(x - x_0),$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t, x)\, dx = 1, \quad \rho\,|_{x \to \pm\infty} = 0, \quad \rho'|_{x \to \pm\infty} = 0.$$

В правой части уравнения член с $\partial\rho/\partial x$ можно убрать, если ввести новую переменную

$$\xi = x - x_0 + \frac{mg}{\gamma}t, \quad x = x_0 - \frac{mg}{\gamma}t + \xi.$$

Тогда, пересчитывая производную по $t$, приходим к схеме свободного броуновского движения (как в задаче 8):

$$\frac{\partial\rho(t,\xi)}{\partial t} = D\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2}, \quad \rho(0,\xi) = \delta(\xi), \quad \rho(t,\xi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left\{-\frac{\xi^2}{4Dt}\right\}.$$

Возвращаясь к переменной $x$, получаем (рис. 50)

$$\rho(t,x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left\{-\frac{\left[x-\left(x_0-\frac{mg}{\gamma}t\right)\right]^2}{4Dt}\right\}.$$

Так как $\bar{\xi} = 0$ и $\overline{\xi^2} = 2Dt$, то

$$\bar{x} = x_0 - \frac{mg}{\gamma}t,$$

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt + \left(\frac{mg}{\gamma}\right)^2 t^2.$$

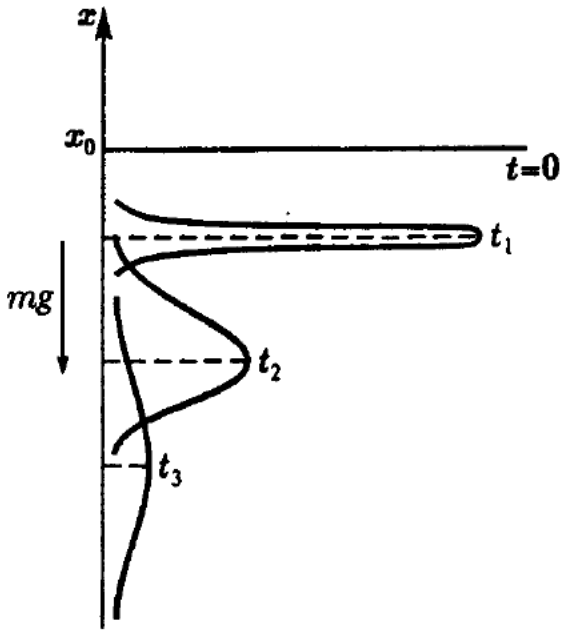



**Рис. 50.** Сползание и расползание облака броуновских частиц в поле силы тяжести

Так как на практике бесконечных по высоте сосудов не бывает, то полученное решение ограничено по $t$ условием недостижимости облака броуновских частиц, а также среднего значения $\bar{x}$, дна сосуда. Если начальное положение $x_0$ отсчитывается от дна вертикального сосуда, то решение задачи имеет смысл при одновременном выполнении неравенств

$$t \ll \frac{\gamma x_0}{mg} \quad \text{и} \quad t \ll \frac{x_0^2}{2D}$$

(см. более подробно следующую задачу). ▷

**Задача 13.** Броуновская частица находится в поле силы тяжести $U = mgx$ в сосуде, ограниченном снизу непроницаемой стенкой. Считая, что в начальный момент броуновская частица находилась на высоте $x_0$, решить уравнение Фоккера—Планка для этого случая и исследовать полученное решение.

*Решение.* Общая схема — уравнение и дополнительные условия — та же, что и в предыдущей задаче, только в точке $x = 0$ появляется граничное условие, соответствующее условию отсутствия потока частиц через непроницаемую стенку:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} - \frac{mg}{\gamma}\frac{\partial\rho}{\partial x} - \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} = 0, \quad \rho(0,x) = \delta(x-x_0),$$

$$\int_0^\infty \rho(t,x)\,dx = 1, \quad \rho\big|_{x\to+\infty} = 0, \quad \left.\frac{\partial\rho}{\partial x}\right|_{x\to+\infty} = 0, \quad \left(\frac{mg}{\theta}\rho + \frac{\partial\rho}{\partial x}\right)_{x=0} = 0.$$

Сведем сначала уравнение для $\rho(t,x)$ к простейшему — уравнению свободной диффузии. Сначала уберем член, содержащий $\partial\rho/\partial x$. Для этого введем новую функцию:

$$\rho = \rho_1 \cdot \exp\left\{-\frac{mg}{2\theta}(x-x_0)\right\},$$

пересчитывая производные, получим

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\theta}{\gamma}\left(\frac{mg}{2\theta}\right)^2 \rho_1 - \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} = 0, \quad \rho_1(0, x) = \delta(x - x_0), \quad \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \frac{mg}{2\theta} \cdot \rho_1\right)_{x=0} = 0.$$

Чтобы убрать член, пропорциональный $\rho_1$, положим

$$\rho_1 = \rho_2 \cdot \exp\left\{ - \frac{(mg)^2}{4\theta\gamma} t \right\} \quad \text{или} \quad \rho = \rho_2 \cdot \exp\left\{ - \frac{(mg)^2}{4\theta\gamma} t - \frac{mg}{\theta}(x - x_0) \right\}.$$

Тогда получим уже стандартную задачу математической физики:

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial x^2}, \quad \rho_2(0, x) = \delta(x - x_0), \quad \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial x} + \frac{mg}{2\theta}\rho_2\right)_{x=0} = 0.$$

Введем функцию $y$ типа потока (при $x \to +\infty$ он отсутствует)

$$y = \frac{mg}{2\theta}\rho_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial x}, \quad y\big|_{x \to +\infty} = 0.$$

Тогда

$$\rho_2 = \exp\left\{ - \frac{mgx}{2\theta} \right\} \int_{\infty}^{x} \exp\left\{ \frac{mg}{2\theta}\xi \right\} y(t, \xi)\, d\xi.$$

Подставляя это представление для $\rho_2(t, x)$ в уравнение для $\rho_2$ и дополнительные условия, дифференцируя получившееся уравнение еще раз по $x$ (дифференцирование интегралов по верхнему пределу даст подынтегральные функции при $\xi = x$) и сокращая на $\exp\left\{\frac{mgx}{2\theta}\right\}$, получим

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad y(t, 0) = 0, \quad y(0, x) = \frac{mg}{2\theta}\delta(x - x_0) + \frac{\partial}{\partial x}\delta(x - x_0).$$

Функция Грина соответствующей задачи

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}, \quad G(t, 0) = 0, \quad G(0, \xi) = \delta(x - \xi)$$

представляет нечетную комбинацию решений задачи без условий в точке $\xi = 0$:

$$G(t, x, \xi) = G_0(t, \xi - x) - G_0(t, \xi + x),$$

где

$$G_0(t, \xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D t}} \exp\left\{ - \frac{\xi^2}{4Dt} \right\}.$$

Получаем, таким образом, решение для «потоковой» функции $y$:

$$y(t, x) = \int_0^{\infty} d\xi \cdot y(0, \xi) G(t, x, \xi) =$$

$$= \frac{mg}{\theta}\left(G_0(t, x_0 - x) - G_0(t, x_0 + x)\right) + \frac{\theta}{\partial x}\left(G_0(t, x_0 - x) + G_0(t, x_0 + x)\right).$$

Подставляя эту функцию в интеграл, определяющий $\rho_2(t, x)$ и беря член с $\partial/\partial\xi$ по частям, получим

$$\rho_2(t, x) = G_0(t, x_0 - x) + G_0(t, x_0 + x) - \frac{mg}{2\theta} \exp\left\{ - \frac{mgx}{2\theta} \right\} \int_{\infty}^{x} \exp\left\{ \frac{mg\xi}{2\theta} \right\} 2G_0(t, x_0 + \xi)\, d\xi,$$

откуда, вводя новую переменную интегрирования

$$\eta = - \left( \xi + x_0 - \frac{mg}{\gamma} t \right),$$

получаем ответ для искомой функции

$$\rho(t,x)=\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\left(\exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right\}+\exp\left\{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}\right\}\right)\cdot\exp\left\{-\frac{(mg)^2t}{4\theta\gamma}-\frac{mg(x-x_0)}{2\theta}\right\}+$$

$$+\frac{mg}{\theta}\exp\left\{-\frac{mgx}{\theta}\right\}\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\int\limits_{-\infty}^{\frac{mgt}{\gamma}-x-x_0}\exp\left\{-\frac{\eta^2}{4Dt}\right\}d\eta.$$

В случае $g=0$ (поля нет) мы получаем результат задачи 11. В случае малых $t$, когда одновременно

$\frac{mg}{\gamma}t \ll x_0$ — центр «облака» далек от дна сосуда,

$2Dt \ll x_0^2$ — размытие «облака» не достигает дна, мы приходим к решению задачи 12.

В случае, когда $t > \tau_{\text{общ}}$, где общее время релаксации $\tau_{\text{общ}}$ естественно определить как время, начиная с которого интеграл ошибок фактически полностью включает экспоненту $\exp\left\{-\frac{mgx}{\theta}\right\}$, т. е. верхний предел захватывает основную часть подынтегральной функции,

$$\frac{mg}{\gamma}\tau_{\text{общ}}-(x-x_0)\cong\sqrt{2D\tau_{\text{общ}}},$$

$$\tau_{\text{общ}}=\frac{\gamma^2D}{m^2g^2}+\frac{\gamma(x+x_0)}{mg}+$$

$$+2\frac{\gamma}{mg}\sqrt{\frac{D}{2}\left(\frac{D}{2}+\frac{mg(x+x_0)}{\gamma}\right)},$$

полученное решение для $\rho(t,x)$ переходит в распределение Больцмана

$$\rho(t,x)\big|_{t\gg\tau_{\text{общ}}}=\rho_{\text{Больц}}=\frac{mg}{\theta}\exp\left\{-\frac{mgx}{\theta}\right\}.$$

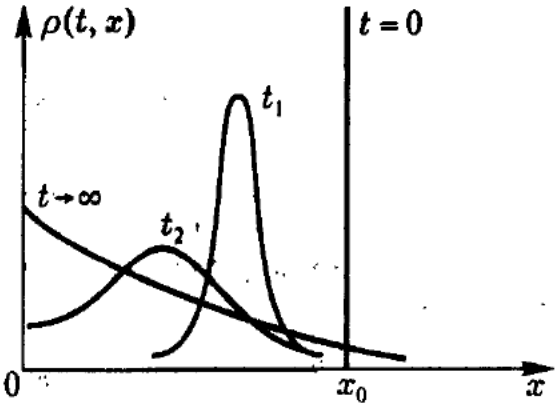



**Рис. 51.** Релаксация первоначального $\delta$-образного распределения к больцмановскому в системе, помещенной в поле силы тяжести и ограниченной снизу дном сосуда

Общая схема эволюции функции $\rho(t,x)$ изображена на рис. 51. ▷

**Задача 14.** Решить уравнение Фоккера—Планка для броуновской частицы, двигающейся в поле $U(x)=\alpha x^2$ и имеющей начальное положение в точке $x_0$. Эта одномерная задача моделирует броуновское движение указателя чувствительного прибора, связанное с взаимодействием «стрелки» прибора с окружающей его молекулярной средой.

*Решение.* Исходная схема уравнений имеет вид (мы не будем писать условия на $x=\pm\infty$, которые имеют тот же вид, что в задаче 10):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{2\alpha}{\gamma}x\rho+\frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial\rho}{\partial x}\right),\quad \rho(0,x)=\delta(x-x_0),\quad \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\rho(t,x)\,dx=1.$$

Исключим член с $\partial\rho/\partial x$, введя вместо $x$ новую переменную

$$\xi=x\cdot\exp\left\{\frac{2\alpha}{\gamma}t\right\},\quad \frac{\partial\xi}{\partial t}=\frac{2\alpha}{\gamma}\cdot\xi.$$

Обозначая функцию

$$\rho_1(t, \xi) = \rho\left(t, \xi \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\gamma} t\right\}\right),$$

получим для нее

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \frac{\gamma}{2\alpha} \rho_1 + \frac{\theta}{\gamma} \exp\left\{\frac{4\alpha}{\gamma} t\right\} \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial \xi^2}, \quad \rho_1(0, \xi) = \delta(\xi - x_0).$$

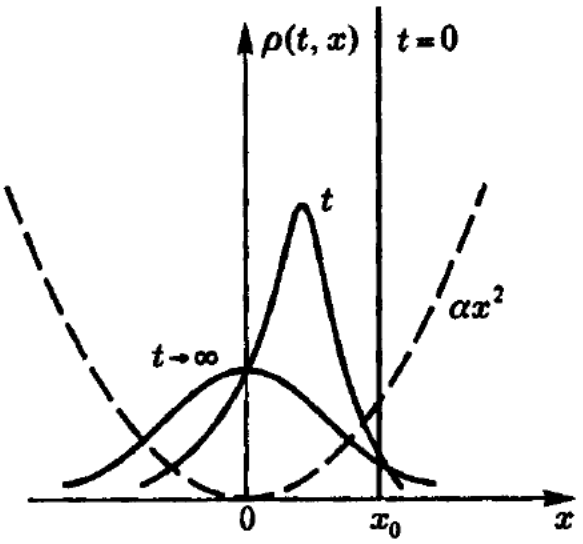



**Рис. 52.** Релаксация первоначального распределения к больцмановскому в системе броуновских частиц, находящихся в поле упругой силы

С помощью замены искомой функции,

$$\rho_1(t, \xi) = \exp\left\{\frac{2\alpha}{\gamma} t\right\} \cdot \rho_2(t, \xi),$$

исключим член, пропорциональный $\rho_1$:

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma} \cdot \exp\left\{\frac{4\alpha}{\gamma} t\right\} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2}, \quad \rho_2(0, \xi) = \delta(\xi - x_0).$$

Наконец, с помощью замены временной переменной

$$t_1 = \int_0^t \exp\left\{\frac{4\alpha}{\gamma} t'\right\} dt' = \frac{\gamma}{4\alpha}\left(\exp\left\{\frac{4\alpha}{\gamma} t\right\} - 1\right),$$

$$dt_1 = \exp\left\{\frac{4\alpha}{\gamma} t\right\} dt$$

мы приведем задачу к уравнению простейшего типа

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t_1} = \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 \rho_2}{\partial \xi^2}, \quad \rho_2|_{t_1=0} = \delta(\xi - x_0),$$

откуда

$$\rho_2(t_1, \xi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{\theta}{\gamma} t_1}} \exp\left\{-\frac{(\xi - x_0)^2}{\frac{4\theta}{\gamma} \cdot t_1}\right\}.$$

Переходя к исходным переменным $x$ и $t$, получаем ответ

$$\rho(t, x) = \left[\frac{\pi\theta}{\alpha}\left(1 - \exp\left\{-\frac{4\alpha}{\gamma} t\right\}\right)\right]^{-1/2} \exp\left\{-\frac{\alpha}{\theta} \frac{\left(x - x_0 \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\theta} t\right\}\right)^2}{1 - \exp\left\{-\frac{4\alpha}{\gamma} t\right\}}\right\}.$$

При $t \gg \tau_{\text{общ}} = \dfrac{\gamma}{2\alpha}$ получаем больцмановское распределение в поле осциллятора $V(x) = \alpha x^2$,

$$\rho|_{t \gg \tau_{\text{общ}}} = \rho_{\text{Больц}}(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi\theta}} \exp\left\{-\frac{\alpha x^2}{\theta}\right\}.$$

При $t \ll \tau_{\text{общ}}$ — свободное броуновское движение

$$\rho(t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{\theta}{\gamma} t}} \exp\left\{-\frac{(x - x_0)^2}{\frac{4\theta}{\gamma} \cdot t}\right\}.$$

Характер релаксационного процесса, описываемого полученным *решением* $\rho(t, x)$, *представлен* на рис. 52. ▷

**Задача 15.** В рамках формализма Фоккера—Планка показать, что в случае неограниченной системы для смещения брауновской частицы $x$ за время $t$, скорости $v$, характеризующей диффузионный поток $j = \rho v = -D\frac{\partial \rho}{\partial x}$, средней «кинетической» энергии, связанной с этим движением, имеют место соотношения типа «соотношения неопределенностей»

$$\sqrt{\overline{x^2}\cdot\overline{v^2}} \geqslant D, \quad \overline{E}\cdot t \geqslant \frac{DM}{4}.$$

*Решение.* Так как

$$\overline{(\Delta x)^2} = x^2 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2\rho(t,x)\,dx, \quad \overline{(\Delta v)^2} = v^2 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} D^2\frac{1}{\rho}\left(-\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2 dx,$$

то, используя известное неравенство Шварца

$$\int f(x)g(x)\,dx \leqslant \sqrt{\int f^2(x)\,dx}\cdot\sqrt{\int g^2(x)\,dx},$$

получаем

$$D\sqrt{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2\rho\,dx\cdot\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\rho}\left(-\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2 dx} \geqslant D\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx\cdot x\left(-\frac{\partial\rho}{\partial x}\right) = D\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\rho\,dx = D,$$

откуда

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}\,\overline{(\Delta v)^2}} \geqslant D = \frac{\theta}{\gamma}.$$

Если определить среднюю «кинетическую» энергию брауновской частицы как $\frac{1}{2}M\overline{v^2} = \overline{E}$ (напомним, что средняя тепловая энергия $\frac{1}{2}M\overline{v^2_{\text{тепл}}} = \theta/2$) и вспомнить, что $\overline{(\Delta x)^2} = 2Dt$, то получим

$$\overline{E}\cdot t \geqslant \frac{DM}{4}.$$

Результат для $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}\,\overline{(\Delta v)^2}}$ фактически совпадает с результатом, полученным иным способом в задаче 29 для случая $t \gg 1/\Gamma$. ▷

**Задача 16.** В условиях задачи 11 — облако брауновских частиц вблизи непроницаемой стенки — оценить эффект силового отталкивания этого облака от ограничивающей систему стенки.

*Решение.* Используя идею задачи 15, определим «оператор» условной скорости брауновских частиц через их поток $j = \rho v$, считая его в отсутствии внешних полей чисто диффузионным

$$v = \frac{1}{\rho}j = -D\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x}.$$

Средняя величина этой «скорости» равна

$$\bar{v} = \int\limits_0^\infty v\rho\,dx = -D\int\limits_0^\infty\frac{\partial\rho}{\partial x}\,dx = -D\rho(t,x)\Big|_{x=0}^{x=\infty} = D\rho(t,0) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,\exp\left\{-\frac{x_0^2}{4Dt}\right\}.$$

Тот же результат мы получили бы, если бы рассмотрели среднее положение брауновских частиц

$$\bar{x} = \int\limits_0^\infty x\rho(t,x)\,dx$$

и взяли бы от этой величины производную по $t$. Действительно, используя методику задачи 10, получаем

$$\dot{\bar{x}} = \int_0^\infty x \frac{\partial \rho(t,x)}{\partial t}\, dx = D \int_0^\infty x \frac{\partial^2 \rho(t,x)}{\partial x^2}\, dx = \ldots = D\rho(t,0).$$

Конечно же, стенка как короткодействующий фактор на броуновскую частицу, расположенную вдали от нее, непосредственно не действует. На броуновскую частицу действует среда, а это действие в макроскопическом плане выражается через жидкое трение, $F_{\text{реакция среды}} = -\gamma\bar{v}$. Если представить реакцию стенки на облако броуновских частиц как «силу», в среднем уравновешивающую вязкое воздействие среды на это облако, т. е. ввести представление о среде, как бы материально транслирующей это воздействие — актуальная тема динамического эфира, обсуждавшаяся еще во времена Максвелла, $F_{\text{стенки}} = -F_{\text{реакция среды}}$, — то сразу получим

$$F_{\text{стенки}} = \gamma\bar{v} = \theta\rho(t,0) = \frac{\theta}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left\{-\frac{x_0^2}{4Dt}\right\},$$

где $D = \theta/\gamma$ (см. рис. 53). Интересно отметить, что максимальной величины эта «сила» достигает по прошествии времени $t_0 = x_0^2/(2D)$, т. е. к тому моменту, когда расплывающееся облако броуновских частиц достигает стенки (и как бы «сталкивается» с ней),

$$F_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\pi e}}\,\frac{\theta}{x_0} \cong 0{,}492\frac{\theta}{x_0}. \qquad \triangleright$$

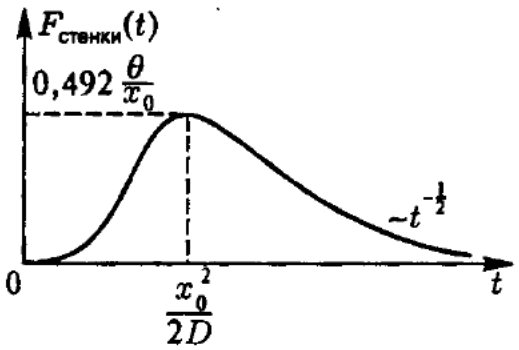



**Рис. 53.** Реакция непроницаемой стенки на расплывающееся вблизи нее облако броуновских частиц

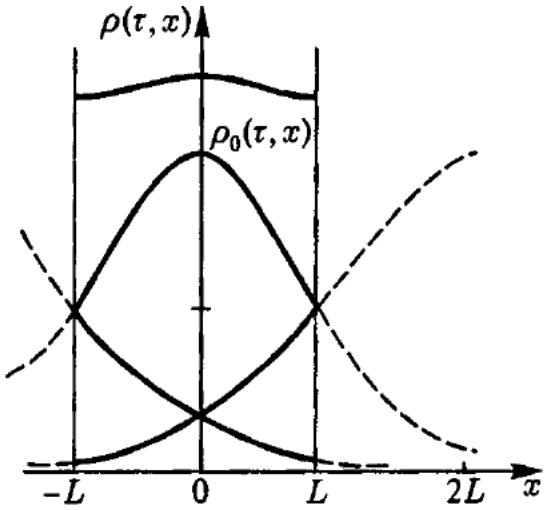



**Рис. 54.** Распределение плотности числа броуновских частиц в слое по прошествии времени $\tau = L^2/(2D)$

**Задача 17.** Оценить степень относительного выравнивания концентрации броуновских частиц $\frac{\rho(t,L)}{\rho(t,0)}$ в ограниченной одномерной системе $-L < x < L$ за время $\tau = L^2/(2D)$, если в начальный момент $\rho(0,x) = \delta(x)$.

*Решение.* Обозначая

$$\rho_0(t,x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\},$$

можем записать точное решение уравнения диффузии в рассматриваемом случае в виде ряда

$$\rho(t,x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \rho_0(t, x-2nL) = \rho_0(t,x) + \rho_0(t,x+2L) + \rho_0(t,x-2L) + \ldots .$$

Для момента времени $\tau$ получаем

$$\rho(\tau, 0) = \rho_0(\tau, 0) \cdot (1 + 2e^{-2} + 2e^{-8} + \ldots) \cong \rho_0(\tau, 0) \cdot 1{,}27\ldots,$$
$$\rho(\tau, L) = \rho_0(\tau, 0) \cdot e^{-1/2}(2 + 2e^{-4} + \ldots) \cong \rho_0(\tau, 0) \cdot 1{,}234\ldots.$$

Откуда для интересующего нас отношения концентраций в центре системы и на ее границе будем иметь

$$\frac{\rho(\tau, L)}{\rho(\tau, 0)} \cong 0{,}97,$$

т. е. к моменту времени $\tau = L^2/(2D)$ отклонение плотности брауновских частиц от равновесного значения составит не более 3 %. Вид решения для $\rho(t, x)$ при $t = \tau$ представлен на рис. 54. ▷

**Задача 18.** Броуновские частицы краски находятся в поле $U(x) = mgx$ в жидкости, заполняющей конусообразный сосуд с углом $\alpha$ образующей с осью конуса (рис. 55). Определить высоту, на которой будет находиться максимальное число брауновских частиц, а также среднее значение потенциальной энергии брауновской частицы.

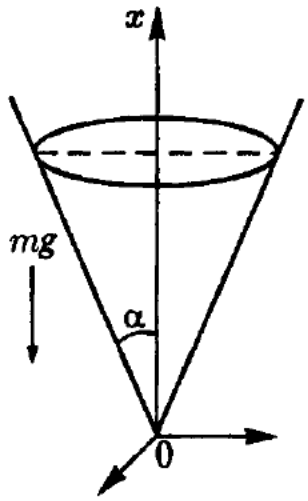



**Рис. 55.** Система, ограниченная коническим сосудом и помещенная в поле $mgx$, которая рассматривается в задаче 18

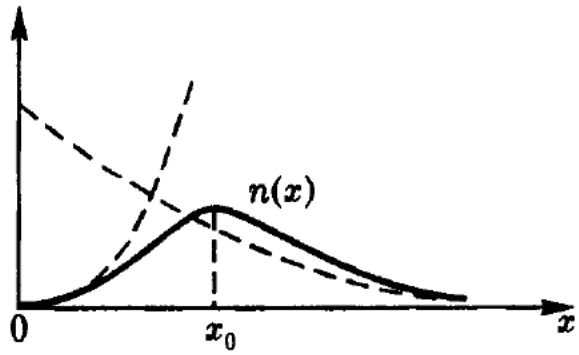



**Рис. 56.** Плотность распределения по высоте $x$ числа брауновских частиц в конусе, помещенном в поле силы тяжести

*Решение.* В равновесном случае плотность частиц определяется формулой Больцмана $\rho(x) = C \exp\left\{-\frac{mgx}{\theta}\right\}$, где постоянная $C$ определяется из условия нормировки

$$N = C \int_0^\infty dx \ \exp\left\{-\frac{mgx}{\theta}\right\} \pi x^2 \operatorname{tg}^2\alpha = C 2\pi \operatorname{tg}^2\alpha \left(\frac{\theta}{mg}\right)^2.$$

Число частиц, находящихся в слое $(x, x + dx)$, равно

$$dN(x) = N \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{mg}{\theta}\right)^3 \exp\left\{-\frac{mgx}{\theta}\right\} x^2\, dx = n(x)\, dx.$$

Плотность $n(x)$ имеет максимум на высоте $x_0 = 2\theta/(mg)$ (рис. 56). Средняя потенциальная энергия броуновской частицы равна

$$U = \frac{1}{N} \int_0^\infty mgx\, dN(x) = 3\theta. \qquad ▷$$

**Задача 19.** Определить стационарный поток брауновских частиц, двигающихся в поле $U(x)$, если на плоскости $x = 0$ их концентрация поддерживается равной $\rho_0$, на плоскости $x = L$ концентрация $\rho_L$. Рассмотреть случай, когда это поле представляет прямоугольный барьер $U(x) = U_0$ для точек в интервале $a < x < a + \Delta a$ (см. рис. 57).

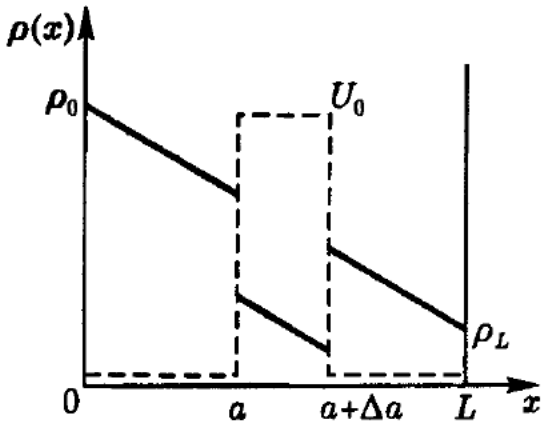



**Рис. 57.** Распределение плотности брауновских частиц по длине сосуда в системе со стационарным их потоком в случае, когда частицы преодолевают потенциальный барьер $U_0$

*Решение.* В стационарном случае поток числа частиц вдоль оси $x$ постоянен, т. е.

$$j = -\frac{1}{\gamma}\rho\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\theta}{\gamma}\frac{\partial \rho}{\partial x} = -\frac{\theta}{\gamma}e^{-U/\theta}\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho e^{U/\theta}\right) = \text{const}.$$

Умножив левую и правую часть этого соотношения на $e^{U/\theta}$ и проинтегрировав по $x$ в каких-либо пределах $x_1 \leqslant x \leqslant x_2$, мы получим соотношение, которое Чандрасекар назвал формулой Крамерса (H. A. Kramers, 1940)

$$j\int_{x_1}^{x_2} e^{U(x)/\theta}\,dx = -\frac{\theta}{\gamma}\left[\rho(x)e^{U(x)/\theta}\right]_{x=x_1}^{x=x_2}.$$

Полагая $x_1 = 0$ и $x_2 = L$, получаем

$$j = \frac{\theta}{\gamma}\left(\rho_0 e^{U(0)/\theta} - \rho_L e^{U(L)/\theta}\right) \Big/ \int_0^L e^{U(x)/\theta}\,dx.$$

Если $U(x)$ — прямоугольный барьер, то

$$j = \frac{\theta}{\gamma}\frac{\rho_0 - \rho_L}{L + \Delta a\ (e^{U_0/\theta} - 1)}.$$

Для плотности брауновских частиц получаем в разных интервалах (см. рис. 57)

$$\rho = \rho_0 - x\frac{\gamma j}{\theta}, \qquad 0 \leqslant x < a;$$

$$\rho = \left(\rho_0 - a\frac{\gamma j}{\theta}\right)e^{-U_0/\theta} - \frac{\gamma j}{\theta}(x - a), \qquad a < x < a + \Delta a;$$

$$\rho = \rho_0 - \frac{\gamma j}{\theta}\left[\Delta a\left(e^{U_0/\theta} - 1\right) + x\right], \qquad a + \Delta a < x \leqslant L. \quad \triangleright$$

**Задача 20.** Разрабатывая вариант диффузионной теории химических реакций у поверхности реагирующего со средой образца, Крамерс рассмотрел проблему выхода крупных частиц из поверхностного слоя в случае, когда потенциальный барьер, определяющий его динамическую структуру, имеет провал, в зоне которого поддерживается стационарная плотность брауновских частиц.

Оценить поток выходящих из слоя брауновских частиц при следующих упрощающих предположениях:

а) поверхность образца является плоской, в связи с чем вся задача становится одномерной;

б) потенциальный барьер $U(x)$ имеет упрощенную прямоугольную структуру, изображенную на рис. 58;

в) высота его $\Delta U$ над «провалом» $U(x) = U_0$ велика настолько ($\Delta U \gg (3/2)\theta$), что поток проходящих через барьер частиц очень мал, и в зоне провала $0 \leqslant x \leqslant a$ плотность броуновских частиц $\rho(x)$ практически постоянна;

г) вышедшие наружу ($x \geqslant a + \Delta$) частицы назад уже не возвращаются (уходят «на бесконечность» или вступают в химическую реакцию и исчезают), в связи с чем можно считать, что их плотность вне слоя практически равна нулю;

д) весь процесс стационарен (т. е. убыль броуновских частиц в яме $U_0$ все время поддерживается на одинаковом уровне за счет «откалывания» их от образца).

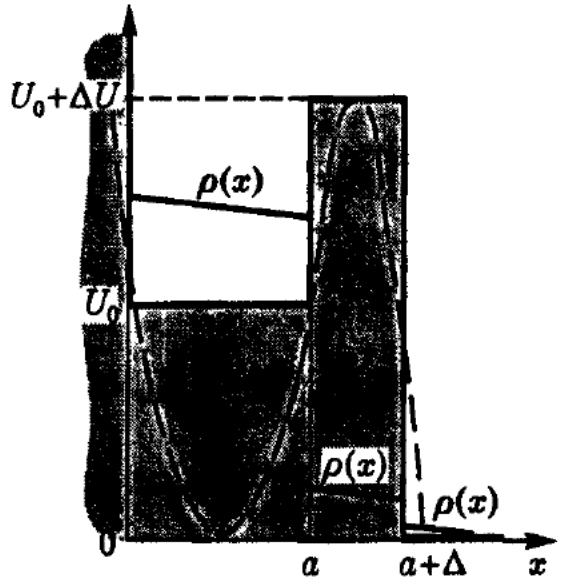



Рис. 58. Прямоугольная аппроксимация потенциального барьера приграничного слоя. Пунктирной линией обозначена модель $U(x)$ Крамерса, состоящая из двух сопряженных в точке $x = a$ встречных парабол

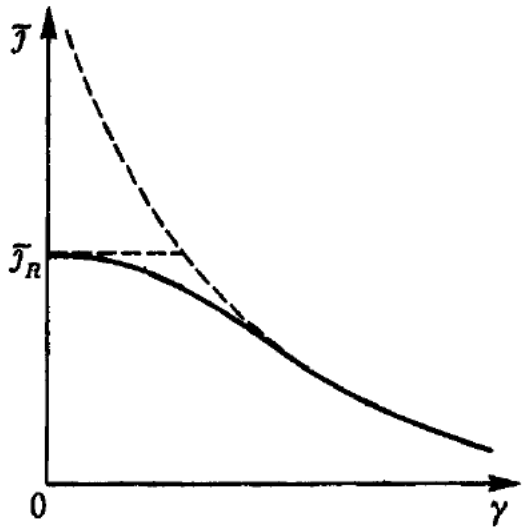



Рис. 59. Зависимость удельного потока выходящих в «вакуум» через барьер $\Delta U$ броуновских частиц от коэффициента вязкости $\gamma$

*Решение.* Полагая в формуле Крамерса (см. задачу 18) $x_1 = 0$, $x_2 = a + \Delta$, $\rho(0) = \rho_0$, $\rho(x) \cong 0$ при $x > a + \Delta$, и вычисляя примитивные интегралы, сразу имеем для плотности потока броуновских частиц в случае $\Delta U/\theta \gg 1$

$$j = \frac{\theta}{\gamma}\frac{\rho_0}{a + \Delta e^{\Delta U/\theta}} \cong \frac{\theta}{\gamma\Delta}\rho_0 e^{-\Delta U/\theta},$$

откуда для удельного потока броуновских частиц, выходящих из приповерхностной «ямы», получаем

$$\bar{j} = \frac{j}{\rho_0} = \frac{\theta}{\gamma\Delta}e^{-\Delta U/\theta}.$$

Если появление экспоненты $e^{-\Delta U/\theta}$ в этой формуле представляется чем-то традиционным, то зависимость плотности потока от вязкости среды $\gamma$ является уже характерной (см. рис. 59). В случае $\gamma \to 0$ (исчезающе малая вязкость) плотности исходящего потока грозит расходимость, однако в этом случае движение частиц (или облака из них) уже не описывается в рамках диффузного приближения: в яме $0 < x < a$ они начинают двигаться от стенки до стенки и обратно, почти не тормозясь средой. В предельном случае $\gamma = 0$ плотность потока пролетающих через барьер $\Delta U$ частиц естественным образом описывается известной формулой Ричардсона (см. т. 2, задачи к гл. 1, § 7)

$$\bar{j}_R = \frac{1}{n}\nu_{U_x > U_0} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}} \cdot e^{-\Delta U/\theta},$$

имеющей ту же экспоненциальную структуру, но уже с не зависящим от $\gamma$ и толщины барьера $\Delta$ предэкспоненциальным множителем. ▷

## § 5. Учет нестабильности броуновских частиц

**Задача 21.** Полагая, что среда, окружающая броуновскую частицу, ежесекундно растворяет с единицы ее поверхности $\alpha$ частиц (броуновская частица полагается сферической, плотность числа частиц ее материала $n$ задана), определить, как меняется с течением времени величина $\overline{x^2}$. Коэффициент диффузии $D_0$ броуновских частиц в среде в момент времени $t = 0$ считается заданным.

*Решение.* Число частиц, составляющих броуновскую частицу $N = \frac{4}{3}\pi R^3 n$, согласно условию изменяется по закону $\dot{N} = -4\pi R^2 \alpha$, откуда следует, что размер броуновской частицы уменьшается с течением времени по линейному закону

$$R(t) = R_0 - \frac{\alpha}{n} t = R_0\left(1 - \frac{t}{T}\right), \quad T = \frac{\alpha}{nR_0}.$$

Так как $D = \theta/\gamma$, $\gamma = 6\pi R n \sim R$ и диффузионный поток, как и раньше, $j_x = -D(\partial\rho/\partial x)$, то исходное уравнение Фоккера—Планка имеет вид для $t < T$

$$\left(1 - \frac{t}{T}\right)\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2},$$

$$\rho(0, x) = \delta(x), \quad \rho\big|_{x\to\pm\infty} = \rho'\big|_{x\to\pm\infty} = 0, \quad \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \rho(t, x)\, dx = 1.$$

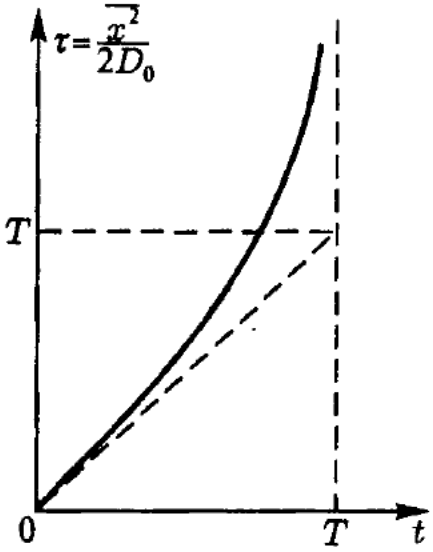



**Рис. 60.** Зависимость дисперсии смещения $\overline{x^2}$ в случае нестабильных броуновских частиц от времени

С помощью замены

$$\tau = T \ln \frac{T}{T - t} \quad \text{или} \quad t = T\left(1 - e^{-\tau/T}\right)$$

получаем уравнение простейшего вида

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = D_0 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \rho\big|_{\tau=0} = \rho\big|_{t=0} = \delta(x),$$

решение которого нам известно (см. гл. 2, § 3),

$$\rho(\tau, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0 \tau}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4D_0\tau}\right\},$$

откуда сразу имеем (рис. 60)

$$\overline{x^2} = 2D_0\tau = 2D_0 T \ln \frac{T}{T - t}, \quad t < T.$$

Ускорение роста $\overline{x^2}$ с течением времени связано с усилением процесса диффузии по мере уменьшения размеров частиц.

Задача решается и при других вариантах зависимости $D$ от времени. ▷

**Задача 22.** Полагая, что броуновские частицы, описанные в предыдущей задаче, двигаются в плоской кювете, заполненной прозрачной жидкостью, и считая, что в момент $t = 0$ они находились в окрестности начала координат, определить характер изменения во времени видимого радиуса $R$ облака частиц, если прибор регистрирует его в случае, когда броуновские частицы экранируют более $\frac{1}{K}$-й части ($K \gg 1$), проходящего через наблюдаемый участок кюветы потока света.

*Решение.* Так как каждая частица экранирует площадь $\pi a^2$, на каждом элементе $dS = r\,dr\,d\varphi$ их будет к моменту времени $t$ в среднем $\rho(t, r)\,dS$ штук, где

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \rho(t, r) = \rho(t, x) \cdot \rho(t, y)$$

(одномерные функции распределения по $x$ и $y$ — это решения предыдущей задачи), а нижний предел экранировки

$$dS_{\text{экр}} = \frac{1}{K}\,dS = \rho(t, R)\pi a^2\,dS,$$

то, обозначая $t_0 = Ka_0^2/(4D_0)$, получаем для видимого радиуса $R$ облака как функции переменной $\tau = T\ln(T/(T-t))$ выражение

$$R^2 = 4D_0\tau\left(\ln\frac{t_0}{\tau} - 2\frac{\tau}{T}\right).$$

Характерные точки — моменты видимого исчезновения облака и максимальной его величины

$$t^* = T\left(1 - \exp\left\{-\frac{\tau^*}{T}\right\}\right) \quad \text{и} \quad t_M = T\left(1 - \exp\left\{-\frac{\tau_M}{T}\right\}\right)$$

определяются после решения трансцендентных уравнений

$$\tau^* = t_0 \exp\left\{-\frac{2\tau^*}{T}\right\} \quad \text{и} \quad \tau_M = t_0 \exp\left\{-\frac{4\tau_M}{T} - 1\right\}.$$

В случае $\alpha = t_0/T \ll 1$ имеем

$$t^* \cong t_0\left(1 - \frac{5}{2}\alpha\right),$$

$$t_M \cong \frac{t_0}{e}\left(1 - \frac{9}{2e}\alpha\right),$$

$$R_M^2 \cong 4D_0\frac{t_0}{e}\left(1 - \frac{2}{e}\alpha\right).$$

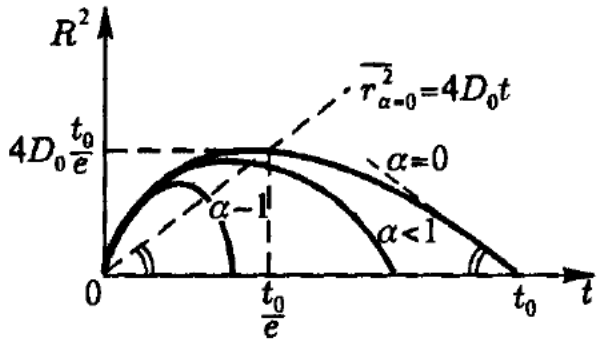



**Рис. 61.** Зависимость квадрата размера видимого облака нестабильных броуновских частиц от времени

Случай $\alpha = 0$ соответствует системе со стабильными броуновскими частицами. Зависимость площади видимого облака броуновских частиц от времени представлена на рис. 61. ▷

**Задача 23.** Предполагая, что частицы, нестабильные в силу своих внутренних причин, распадаются в соответствии с простейшим законом $\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{\text{распада}} = -\rho/\tau$, где $\tau$ — характерное время их жизни, определить зависимость от времени величины $\overline{x^2}$, если в момент $t = 0$ они находились в окрестности начала координат.

*Решение.* Уравнение баланса числа частиц (вместо уравнения непрерывности в системе стабильных частиц)

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}j_x + \left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{\text{распада}},$$

где диффузионный поток по-прежнему равен $j_x = -D(\partial\rho/\partial x)$, приводит к уравнению Фоккера—Планка с условием «нормировки», учитывающим экспоненциальное убывание общего числа частиц

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\tau}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\rho(x, t)\,dx = e^{-t/\tau},$$

$$\rho(x, 0) = \delta(x), \quad \rho\big|_{x\to\pm\infty} = 0, \quad \rho'\big|_{x\to\pm\infty} = 0.$$

С помощью замены

$$\rho(x,t) = e^{-t/\tau}\varphi(x,t)$$

это уравнение сводится к простейшему, рассмотренному нами в гл. 2, § 3

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = D\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}, \quad \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\varphi(x,t) = 1, \quad \varphi(x,0) = \delta(x),$$

откуда

$$\rho(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt} - \frac{t}{\tau}\right\}$$

и

$$\overline{x^2} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2\rho\,dx = 2Dt\,e^{-t/\tau}.$$

График этой функции изображен на рис. 62. ▷

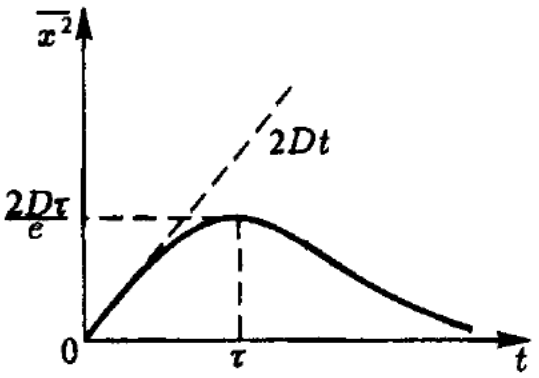



**Рис. 62.** Зависимость дисперсии $\overline{x^2}$ от времени в случае, когда броуновские частицы имеют среднее время жизни $\tau$

**Задача 24.** Определить стационарное распределение плотности числа частиц, рассмотренных в предыдущей задаче, и их потока, если на границе $x = 0$ внешним источником постоянно поддерживается их плотность $\rho_0$ (или задан поток частиц $j_0$ в точке $x = 0$).

*Решение.* Согласно уравнению Фоккера—Планка для рассматриваемой системы (см. задачу 23) в стационарном случае, когда $\partial\rho/\partial t = 0$ и $\rho = \rho(x)$, имеем

$$D\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\tau} = 0, \quad \rho(0) = \rho_0, \quad \rho(\infty) = 0, \quad \rho'(\infty) = 0.$$

Умножая почленно на $\partial\rho/\partial x$ и интегрируя, сразу получаем

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2 = \frac{1}{D\tau}\rho^2 + C,$$

где постоянная интегрирования $C = 0$ в силу условий при $x = +\infty$. Так как в соответствии с физическим смыслом $\rho \geqslant 0$, $\partial\rho/\partial x \leqslant 0$, то, извлекая корень, получаем

$$\frac{\partial\rho}{\partial x} = -\frac{1}{\sqrt{D\tau}}\rho, \quad \rho(0) = \rho_0,$$

откуда

$$\rho(x) = \rho_0 e^{-x/\sqrt{D\tau}}$$

(рис. 63) и для потока

$$j_x = -D\frac{\partial\rho(x)}{\partial x} = -\sqrt{\frac{D}{\tau}}\rho_0 e^{-x/\sqrt{D\tau}} = j_0 e^{-x/\sqrt{D\tau}}. \quad \triangleright$$

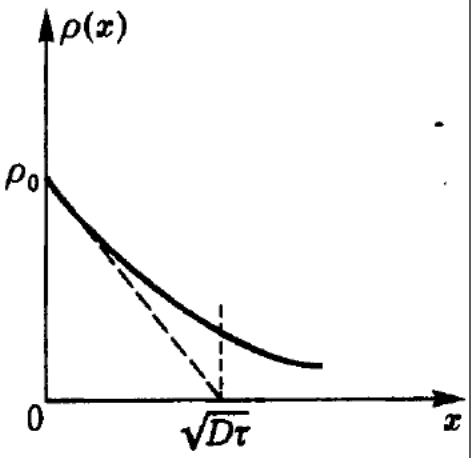



**Рис. 63.** Стационарное распределение плотности числа броуновских частиц, имеющих среднее время жизни $\tau$, по расстоянию $x$ от их источника

## § 6. Вращательное броуновское движение

**Задача 25.** Сферические броуновские частицы, обладающие дипольным моментом $\mathbf{p}$, двигаются во внешнем электрическом поле $\mathbf{E} = (0, 0, E)$. Получить методом, предложенным в § 3, уравнение Фоккера—Планка для вращательного броуновского движения.

***Решение.*** Трансляционное броуновское движение частиц в данном случае является свободным. Будем считать, что оно не влияет на вращения частиц.

Рассмотрим одну броуновскую частицу и для описания ее состояния введем сферические координаты $(r, \vartheta, \varphi)$, где углы $(\vartheta, \varphi)$ определяют положение вектора дипольного момента $\mathbf{p}$ (рис. 64). Так как потенциал взаимодействия диполя с внешним однородным полем зависит только от угла $\vartheta$,

$$U = U(\vartheta) = -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) = -pE \cos \vartheta,$$

то по углу $\varphi$ реализуется свободное вращательное броуновского движение. Интересуясь броуновским движением по углу $\vartheta$, мы будем характеризовать «состояние» нашей системы с помощью функции распределения $\rho = \rho(t, \vartheta)$ (радиус частицы $r = R = \text{const}$). Чтобы получить результаты для свободного вращательного броуновского движения, нам достаточно будет выключить поле $E$.

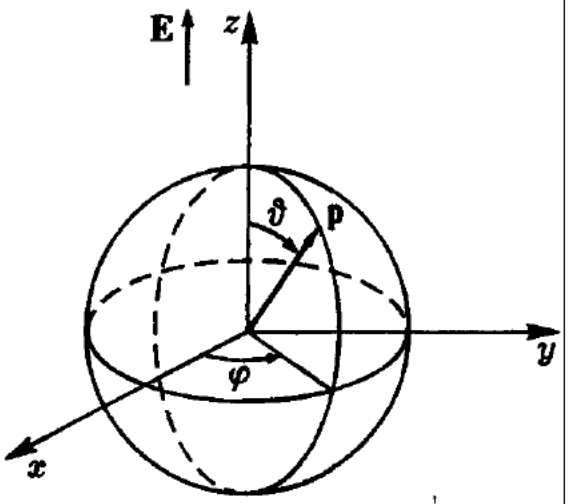



**Рис. 64.** Броуновская частица с дипольным моментом $\mathbf{p}$ во внешнем электромагнитном поле $\mathbf{E}$ и ее угловые координаты $\vartheta$ и $\varphi$

Напомним формулы для $\operatorname{grad} \Phi$, $\operatorname{div} \mathbf{A}$ и $\Delta \Psi$ в сферических координатах, оставляя в них члены, соответствующие случаю $\Phi = \Phi(\vartheta)$, $\mathbf{A} = (0, A(\vartheta), 0)$, $\Psi = \Psi(\vartheta)$:

$$\operatorname{grad} \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \mathbf{e}_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \mathbf{e}_\vartheta,$$

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial r^2 A_r}{\partial r} + r \frac{\partial \sin \vartheta A_\vartheta}{\partial \vartheta} + r \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \right] = \frac{1}{r \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta A(\vartheta)),$$

$$\Delta \Psi = \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] =$$

$$= \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right).$$

В дальнейшем мы положим $r = R = 1$, введя этот параметр частицы в соответствующий коэффициент $\gamma_{\text{вращ}} = \gamma$. Исходя, как и в § 3 гл. 2, из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho \omega) = 0,$$

мы представим угловую скорость $\omega$ как бы состоящей из двух частей, соответствующих регулярному и случайному вращениям частицы:

$$\omega = \omega_0 + \omega_{\text{случ}}.$$

Определяя $\omega_0$ как угловую скорость вращения шарика в вязкой среде под действием момента сил $M$, когда в случае малых скоростей $M = \gamma \omega_0$ (коэффициент $\gamma$ зависит от $R$, температуры $\theta$ и вязкости $\eta$ среды), получим

$$\rho \omega_0 = -\frac{1}{\gamma} \rho \frac{\partial U}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{\gamma} \rho \cdot pE \sin \vartheta.$$

Для второй части в случае «малых градиентов»

$$\rho \omega_{\text{случ}} = -D \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta},$$

мы получаем искомое уравнение в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left( \frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot \rho + D \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right).$$

В предельном случае $t \to \infty$ мы считаем, что реализуется больцмановское равновесное распределение по углам $\rho_Б = Ce^{-U(\vartheta)/\theta}$. Условие отсутствия «потоков» в случае достижения состояния термодинамического равновесия

$$\sin\vartheta\left(\frac{1}{\gamma}\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\cdot\rho + D\frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\right) = 0$$

дает в качестве решения для $\rho(\vartheta)$ ту же экспоненту

$$\rho(\vartheta) = Ce^{-U/D\gamma} = Ce^{-U/\theta},$$

поэтому $D = \theta/\gamma$, и мы получаем окончательно

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\cdot\left(\frac{1}{\gamma}\cdot\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\rho + \frac{\theta}{\gamma}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\right)$$

— уравнение Фоккера—Планка для нашего конкретного случая. ▷

**Задача 26.** Найти решение полученного в задаче 25 уравнения Фоккера—Планка для случая, когда слабое внешнее поле $E = E_0e^{i\Omega t}$ вызывает малые отклонения функции $\rho(t, \vartheta)$ от ее рааноаесного значения $\rho_0$. Рассчитать дополнительную поляризацию системы, связанную с наличием в ней брауновских частиц, а также связанные с вращательным броуновским движением коэффициенты преломления и поглощения.

*Решение.* Подставляя $\partial U/\partial\vartheta = pE\sin\vartheta$ в уравнение Фоккера—Планка, получим

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial\vartheta^2} + \frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\cdot\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} + \frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\cdot\frac{pE}{\theta}\sin\vartheta + \rho\cdot 2\frac{pE}{\theta}\cos\vartheta\right).$$

В случае $E = 0$ при наступлении равновесия $\rho = \rho_0 = \text{const}$, причем в силу условия нормировки

$$\int_0^\pi \rho(t,\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta = \int_{-1}^{1}\rho(t,x)\,dx = 1,$$

мы имеем $\rho_0 = 1/2$. В случае $E \neq 0$ естественно искать решение выписанного уравнения в виде разложения по полиномам Лежандра,

$$\rho = \sum_{n=0}^{\infty}\rho_n(t)P_n(\cos\vartheta).$$

Ограничиваясь только первым членом этого разложения,

$$\rho(t,\vartheta) \cong \rho_0 + \rho_1(t)\cdot\cos\vartheta,$$

и пренебрегая членами «второго» порядка $(pE/\theta)\cdot\rho_1$, получаем

$$\frac{\gamma}{2\theta}\cdot\frac{\partial\rho_1}{\partial t} + \rho_1 = \frac{pE}{\theta}\rho_0.$$

Полагая $E = E_0e^{i\Omega t}$ и интересуясь стационарным решением этого уравнения $\rho_1(t) = (\rho_1)_0e^{i\Omega t}$, получаем

$$\rho_1(t) = \frac{1}{1 + i\Omega\gamma/(2\theta)}\cdot\frac{pE_0}{\theta}\cdot\rho_0e^{i\Omega t},$$

а для самой функции $\rho(t, \vartheta)$, с учетом нормировки

$$\rho(t,\vartheta) \cong \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{1 + i\,\Omega\gamma/(2\theta)}\cdot\frac{pE_0}{\theta}\cos\vartheta e^{i\Omega t}\right).$$

Так как средний дипольный момент брауновской частицы равен

$$\langle p\rangle = \int_0^\pi p\cos\vartheta\rho(t,\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta,$$

то дополнительная поляризация системы за счет нахождения в ней дипольных броуновских частиц равна

$$P = n\langle p\rangle = n\,\frac{p^2}{3\theta\,(1 + i\,\Omega\gamma/(2\theta))}\,E_0 e^{i\Omega t} = n\,\frac{p^2}{3\theta\sqrt{1 + (\Omega\gamma/(2\theta))^2}}\cdot E_0 e^{i(\Omega t+\varphi)},$$

где $n$ — число броуновских частиц в 1 см$^3$, а $\operatorname{tg}\varphi = \Omega\gamma/(2\theta)$ (колебания $P$ отстают по фазе от колебаний внешнего поля на величину $\varphi = \operatorname{arctg}\,(\Omega\gamma/(2\theta))$).

Для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\Omega)$, равной квадрату комплексного коэффициента преломления электромагнитной волны $\tilde{n}(\Omega) = n_\Omega - i\nu_\Omega$, мы имеем

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi P}{E} = \tilde{n}^2(\Omega),$$

откуда, считая $4\pi P/E \ll 1$, получаем для коэффициента преломления $n_\Omega$ и затухания $\nu_\Omega$ искомые выражения:

$$n_\Omega = 1 + 2\pi\frac{np^2}{3\theta\left(1 + (\Omega\gamma/(2\theta))^2\right)},$$

$$\nu_\Omega = 2\pi\frac{np^2}{3\theta\left(1 + (\Omega\gamma/(2\theta))^2\right)}\,\frac{\Omega\gamma}{2\theta}.$$

Графики этих функций представлены на рис. 65. ▷

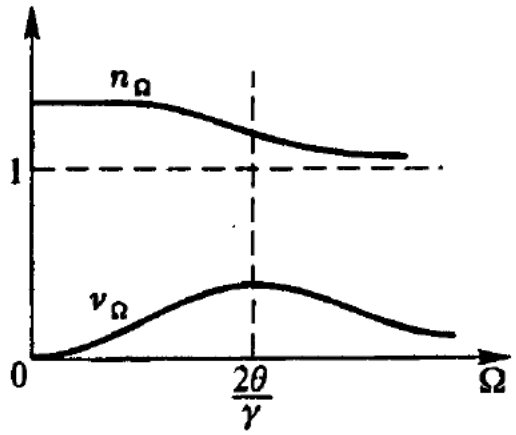



**Рис. 65.** Зависимости индуцированных дипольными броуновскими частицами коэффициента преломления $n_\Omega$ и затухания $\nu_\Omega$ от частоты внешнего поля $\Omega$

**Задача 27.** Для случая малых по сравнению с временем релаксации системы к равновесному распределению $\rho_0 = 1/2$ интервалов времени получить формулу Эйнштейна для свободного вращательного брауновского движения. Оценить упомянутое время релаксации.

*Решение.* Согласно задаче 26 в случае $E = 0$ имеем для функции $\rho(t, \vartheta)$ уравнение Фоккера—Планка:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\right),$$

$$\int_0^\pi \rho(t,\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta = 1, \quad \rho(0,\vartheta) = C\,\delta(\vartheta - \vartheta_0) = \frac{1}{\sin\vartheta_0}\cdot\delta(\vartheta - \vartheta_0).$$

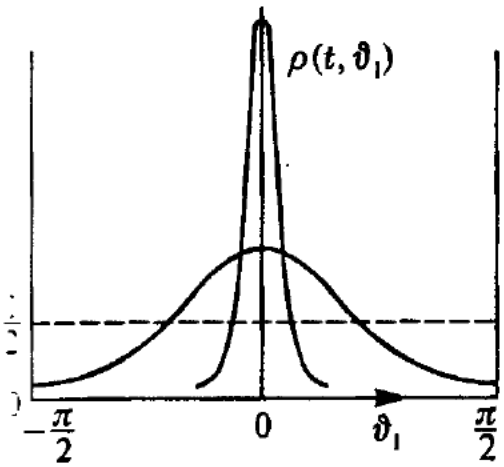



**Рис. 66.** Распределение плотности вероятности по полярному углу для свободного вращательного броуновского движения частиц при $t \ll \gamma/\theta$

Не ограничивая общности рассмотрения, выберем ось $z$ так, чтобы $\vartheta_0 = \pi/2$ (рис. 66). Тогда, введя переменную $\vartheta_1 = \vartheta - \pi/2$, получим

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial\vartheta_1^2} + \operatorname{tg}\vartheta_1\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\vartheta_1}\right),$$

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \rho(t,\vartheta_1)\cos\vartheta_1\,d\vartheta_1 = 1, \quad \rho(0;\vartheta_1) = \delta(\vartheta_1).$$

В случае $\overline{\vartheta_1^2} \ll (\pi/2)^2$, когда «граничными» эффектами можно пренебречь, получим приближенно

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} \cong \frac{\theta}{\gamma}\,\frac{\partial^2\rho}{\partial\vartheta_1^2}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\rho(t,\vartheta_1)\,d\vartheta_1 \cong 1, \quad \rho(0,\vartheta_1) = \delta(\vartheta_1),$$

откуда следует (см., например, задачу 10), что

$$\vartheta_1^2 = \overline{(\vartheta - \vartheta_0)^2} \cong \frac{\theta}{\gamma} t.$$

Время релаксации можно оценить (см. задачу 17) из условия $\overline{\vartheta_1^2}|_{t=\tau} = (\pi/2)^2$, откуда, заменяя $\pi^2/8$ на единицу, получаем, что $\tau \sim \gamma/\theta$. ▷

## § 7. Стохастическое уравнение движения, корреляционные свойства отклонений, связь с функциями распределения

**Задача 28.** Определить в шкале времени $t \gg \tau$ (см. гл. 2, § 1) корреляцию отклонений импульса броуновской частицы от среднего значения $\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)}$ (такая корреляционная функция называется автокорреляционной функцией случайного процесса $\Delta p(t)$). Сравнить ее поведение (как функции $\Delta t$) с временной корреляцией отклонений $\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)}$.

*Решение.* Согласно § 1

$$\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)} = \int_0^t dt_1 \int_0^{t+\Delta t} dt_2\, e^{-\Gamma(t-t_1)} e^{-\Gamma(t+\Delta t-t_2)} \varphi(t_1 - t_2),$$

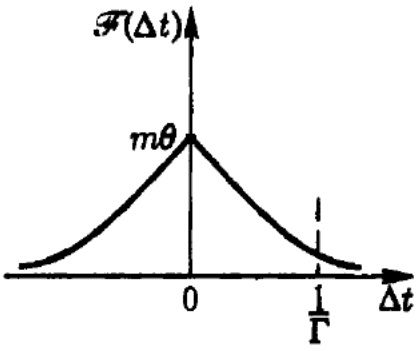



**Рис. 67.** Зависимость корреляционной функции «импульс—импульс» от разности временных аргументов $\Delta t$ в стационарном случае

откуда, учитывая свойства функции $\varphi(t_1 - t_2)$, сосредоточенной вдоль линии $t_1 = t_2$, получаем в случае $\Delta t > 0$

$$\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)} = \overline{p^2(t)} e^{-\Gamma\Delta t},$$

где

$$\overline{p^2(t)} = m\theta\left(1 - e^{-2\Gamma t}\right),$$

а в случае $\Delta t = -|\Delta t| < 0$

$$\overline{\Delta p(t)\Delta p(t-|\Delta t|)} = \overline{p^2(t-|\Delta t|)} e^{-\Gamma|\Delta t|}.$$

Заметим, что корреляционная функция $\overline{p(t)\,p(t+\Delta t)}$ начинает зависеть от разности временных аргументов только по прошествии времени $t \gg 1/(2\Gamma)$, когда процесс отклонения импульса $p$ от среднего значения полностью становится стационарным.

Во-вторых, полученный вид самой зависимости от $\Delta t$

$$\mathscr{F}(\Delta t) = \overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)}\big|_{t\to\infty} = \mathscr{F}(0) e^{-\Gamma|\Delta t|},$$

где $\mathscr{F}(0) = \overline{p^2} = m\theta$ (рис. 67), достаточно характерен, он свойственен корреляционным функциям так называемых гауссовых стационарных случайных процессов (см. гл. 3, § 4).

Аналогичный расчет корреляцин пространственных отклонений приводит к результатам совершенно иным (для определенности будем считать $\Delta t > 0$):

$$\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)} = \frac{2\theta}{\gamma} \cdot t\left(1 - \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma t}\left(1 + e^{-\Gamma\Delta t}\right) + \frac{1 - e^{-2\Gamma t}}{2\Gamma t} e^{-\Gamma\Delta t}\right).$$

Так как процесс смещения частицы в случае свободного броуновского движения никогда стационарным не становится, то в этой корреляционной функции зависимость от $t$ не исчезает ни при каких его значениях. Более того, при переходе к шкале $t \gg 1/\Gamma$, когда для $\overline{(\Delta x)^2}$ имеет место формула Эйнштейна, члены, содержащие $\Delta t$, становятся в один ряд с поправочными и

$$\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)} \cong \overline{(\Delta x(t))^2} \cong \frac{2\theta}{\gamma} t.$$ ▷

**Задача 29.** Определить в шкале времени $t \gg \tau$ (см. § 1) корреляцию отклонений импульса и отклонений координаты от своих средних значений $\overline{\Delta p \Delta x}$ и оценить это «соотношение неопределенностей» в случае $t \gg 1/\Gamma$.

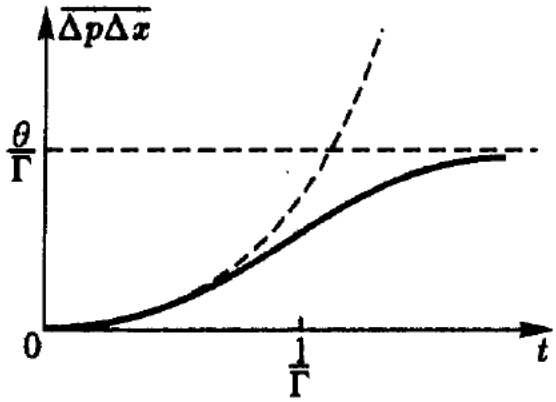



**Рис. 68.** Зависимость корреляционной функции «координата—импульс» от времени

*Решение.* Согласно § 1 гл. 2

$$\overline{\Delta p \Delta x} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \, e^{-\Gamma(t-t_1)} \frac{1 - e^{-\Gamma(t-t_2)}}{m\Gamma} \varphi(t_1 - t_2),$$

откуда, интегрируя по $t' = t_1 - t_2$, подставляя значение $\varphi\tau = 2\Gamma m\theta$ и беря интеграл по $t_2$, получаем (рис. 68)

$$\overline{\Delta p \Delta x} = 2\theta \left( \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma} - \frac{1 - e^{-2\Gamma t}}{2\Gamma} \right),$$

откуда

$$\overline{\Delta p \Delta x} \cong \theta\Gamma \cdot t^2 \quad \text{при} \quad t \ll \frac{1}{\Gamma},$$

$$\overline{\Delta p \Delta x} \cong \frac{\theta}{\Gamma} \qquad \text{при} \quad t \gg \frac{1}{\Gamma}.$$

Полученное «соотношение неопределенностей» показывает, что «измерения» (если измеренным величинам сопоставляются средние значения, обозначаемые чертой сверху) координаты и импульсы не являются независимыми. Так, измеряя величину, являющуюся функцией импульса и координаты брауновской частицы, получим

$$\overline{f(p, x)} = f(\bar{p}, \bar{x}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\bar{p}, \bar{x})}{\partial \bar{p}^2} \overline{(\Delta p)^2} + \frac{\partial^2 f(\bar{p}, \bar{x})}{\partial \bar{p} \, \partial \bar{x}} \overline{\Delta p \Delta x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\bar{p}, \bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \overline{(\Delta x)^2} + \ldots .$$

В шкале $t \ll 1/\Gamma$ при формальном $t \to 0$ (но $t \gg \tau$) величину $\overline{f(p, x)} - f(\bar{p}, \bar{x}) = \Delta f$ можно сделать как угодно малой, однако в шкале времени $t \gg 1/\Gamma$ при формальном $t \to 0$ величина $\Delta f$ оказывается конечной. ▷

**Задача 30.** Показать, что с точки зрения первой огрубленной шкалы времени $t \gg \tau$ (включая $dt \gg \tau$) корреляция смещения брауновской частицы $\Delta x(t)$ со случайным силовым воздействием на нее отсутствует.

*Решение.* Так как согласно § 1 гл. 2

$$x(t) = \bar{x} + \int_0^t dt' \frac{1 - e^{-\Gamma t'}}{m\Gamma} F(t - t')$$

и

$$\overline{F(t - t')F(t)} = \varphi(t') = \begin{cases} \frac{1}{2}\varphi & \text{в случае} \quad |t'| \leqslant \tau, \\ 0 & \text{в случае} \quad |t'| > \tau, \end{cases}$$

то, учитывая, что $t'\Gamma < t\Gamma \ll 1$, получаем в низшем по $\tau$ порядке

$$\overline{\Delta x(t) F(t)} = \int_0^\tau dt' \frac{1 - e^{-\Gamma t'}}{m\Gamma} \cdot \frac{1}{2}\varphi \cong \frac{\tau^2}{2} \frac{1}{m} \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma\theta}{2m}\tau,$$

что в шкале $t \gg \tau$ и означает отсутствие корреляции. ▷

**Задача 31.** Решить уравнения Ланжевена для движения броуновской частицы в поле постоянной (или «квазипостоянной») силы $F_{\text{внеш}} = -\partial U/\partial x$ и определить зависимость от времени средних значений и дисперсий импульса и координаты. Определить ограничение по $t$ сверху такого рассмотрения, связанное с конечными размерами системы, а также область значений $t$, для которой броуновское движение можно считать свободным.

*Решение.* Стохастическое дифференциальное уравнение (см. гл. 2, § 1)

$$\dot{p} + \Gamma p = F_{\text{внешн}} + F, \quad p|_{t=0} = p_0$$

определяет решения

$$p = \bar{p} + \int_0^t dt_1\, e^{-\Gamma t_1} F(t_1), \quad x = \bar{x} + \int_0^t dt_1 \frac{1 - e^{-\Gamma t_1}}{\Gamma} \cdot \frac{1}{m} F(t - t_1),$$

которые отличаются от рассмотренного в § 1 случая иными значеннями средних $\bar{x}$ и $\bar{p}$:

$$\bar{p} = p_0 e^{-\Gamma t} + F_{\text{внешн}} \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma},$$

$$\bar{x} = x_0 + v_0 \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma} + \frac{F_{\text{внешн}}}{m\Gamma} t \left(1 - \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma t}\right).$$

Формулы же для $\overline{(\Delta p)^2}$ и $\overline{(\Delta x)^2}$ остаются прежними. Обозначая

$$u_0 = \frac{F_{\text{внешн}}}{m\Gamma} = \frac{1}{\gamma}\left(-\frac{\partial U}{\partial x}\right),$$

при $t \gg 1/\Gamma$ имеем

$$\bar{p} = \frac{F_{\text{внешн}}}{\Gamma} = m u_0, \qquad \overline{p^2} = m\theta;$$

$$\bar{x} = x_0 + u_0 t, \qquad \overline{(\Delta x)^2} = \frac{2\theta}{\gamma} t.$$

Чтобы действие поля $U$ было несущественным (т. е. броуновское движение было бы свободным), потребуем, чтобы диффузионное расширение $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ преобладало бы над регулярным смещением $\bar{x} - x_0 = u_0 t$ (при общем условии $t \gg 1/\Gamma$):

$$\frac{1}{\gamma}\left|\frac{\partial U}{\partial x}\right| = u_0 \ll \frac{\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}}{t} = \sqrt{\frac{2\theta}{\gamma t}},$$

откуда получаем, что свободное броуновское движение реализуется при

$$\frac{1}{\Gamma} \ll t \ll \frac{2\theta\gamma}{(\partial U/\partial x)^2}.$$

Для случая движения броуновской частицы размером $10^{-4}$ см в воде ($\eta \sim 10^{-2}$ г/(см · с)) при комнатной температуре величина $2\gamma\theta/(mg)^2$ для случая, когда плотность вещества броуновской частицы вдвое превышает плотность воды, оказывается порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ с (напомним, что $1/\Gamma \sim 10^{-12}$ с). Поэтому визуальное наблюдение свободного броуновского движения возможно в случае, когда плотность материала броуновской частицы близка к плотности среды, либо в случае движения частиц в плоской горизонтальной (или очень мало наклоненной) кювете.

Влияние на броуновское движение границ системы не будет сказываться, если одновременно

$$u_0 t \ll L \quad \text{и} \quad \frac{2\theta}{\gamma} t = \overline{(\Delta x)^2} \ll L^2,$$

где $L$ — линейный размер системы. Таким образом, неучет эффектов, связанных с наличием границ, можно оправдать при

$$\frac{1}{\Gamma} \ll t \ll \min\left\{\frac{L^2\gamma}{2\theta},\ \frac{L\gamma}{|\partial U/\partial x|}\right\}.$$

Формула Эйнштейна для смещения справедлива только в этом интервале значений $t$. ▷

**Задача 32.** Исходя из того, что (см. гл. 2, § 1) в шкале времени $t \gg \tau$

$$\overline{(\Delta p)^2} = m\theta\left(1 - e^{-2\Gamma t}\right), \quad \overline{(\Delta p)^{2n-1}} = 0,$$

$$\overline{(\Delta p)^{2n}} = 1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1)\left[\overline{(\Delta p)^2}\right]^n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

где $\Delta p = p - \bar{p}$, а среднее значение $\bar{p}$ в случае движения брауновской частицы во внешнем поле $F = -\partial U/\partial x$ найдено нами в задаче 31, определить функцию распределения $f(t, p)$, обладающую указанными выше моментами. Определить эквивалентное этой функции дифференциальное уравнение типа Фоккера—Планка с начальным условием

$$f(0, p) = \delta(p - p_0).$$

*Решение.* Совокупность всех моментов функции распределения восстанавливает саму функцию распределения. В данном случае (см. аналогичную ситуацию в задаче 5) — это гауссово распределение

$$f(t, p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta p)^2}}} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(p-\bar{p})^2}{\overline{(\Delta p)^2}}\right\},$$

или, подставляя сюда выражение для $\bar{p}$ (см. задачу 31),

$$f(t, p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m\theta}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\Gamma t}}} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2m\theta(1 - e^{-2\Gamma t})}\left(p - p_0 e^{-\Gamma t} - F\frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma}\right)^2\right\}.$$

Дифференцируя эту функцию по $t$ и производя несложные перестановки членов, получаем эквивалентное этому решению для $f(t, p)$ дифференциальное уравнение типа Фоккера—Планка (только не в координатном, а в импульсном пространстве) с $\delta$-образным начальным условием

$$\frac{\partial f(t,p)}{\partial t} = \Gamma\frac{\partial}{\partial p}\left(\left(p - \frac{F}{\Gamma}\right) \cdot f(t,p)\right) + \Gamma m\theta\frac{\partial^2}{\partial p^2} f(t,p), \qquad f(0,p) = \delta(p - p_0). \quad ▷$$

**Задача 33.** Для случая одномерного движения брауновской частицы в поле $U = \alpha x^2$ решить стохастическое уравнение движения в шкале времени $t \gg \tau$ ($\tau$ — время корреляции случайной силы $F(t)$). Определить структуру средних $\overline{(x - \bar{x})^k}$ и по ним построить функцию распределения $\rho(t, x)$. Исследовать случаи колебательного и апериодического брауновских движений в поле $\alpha x^2$.

*Решение.* Линейное дифференциальное уравнение (см. гл. 2, § 1) с начальными условиями

$$\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \frac{2\alpha}{m}x = \frac{1}{m}F(t), \quad x\big|_{t=0} = x_0, \quad \dot{x}\big|_{t=0} = v_0$$

не зависящей от $x$ правой частью решается точно стандартными методами:

$$x = \bar{x} + \frac{1}{\sqrt{\Gamma^2 - 8\alpha/m}}\int_0^t dt_1\left(\exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right)t_1\right\} -$$

$$- \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\Gamma + \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right)t_1\right\}\right)\frac{1}{m}F(t - t_1),$$

$$\bar{x} = \frac{1}{2}\left(x_0 + \frac{2v_0 + \Gamma x_0}{\sqrt{\Gamma^2 - 8\alpha/m}}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right)t\right\} +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(x_0 - \frac{2v_0 + \Gamma x_0}{\sqrt{\Gamma^2 - 8\alpha/m}}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\Gamma + \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right)t\right\}.$$

Используя развитую в § 1 процедуру, получим после взятия интегралов для дисперсии

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \frac{2\gamma\theta}{m^2} \cdot \frac{1}{\Gamma^2 - 8\alpha/m} \cdot \left\{ \frac{1}{\Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - 8\alpha/m}} \left(1 - \exp\left\{-\left(\Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right)t\right\}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{2}{\Gamma}\left(1 - e^{-\Gamma t}\right) + \frac{1}{\Gamma + \sqrt{\Gamma^2 - 8\alpha/m}} \left(1 - \exp\left\{-\left(\Gamma + \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right)t\right\}\right)\right\},$$

а также в полной аналогии с § 1

$$\overline{(x - \bar{x})^{2n-1}} = 0, \quad \overline{(x - \bar{x})^{2n}} = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (2n-1)\left[\overline{(\Delta x)^2}\right]^n.$$

Соответствующая совокупности этих моментов функция распределения имеет вид

$$\rho(t, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(x - \bar{x})^2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{(x - \bar{x})^2}{\overline{(x - \bar{x})^2}}\right\}.$$

Если параметры системы таковы, что

$$\frac{8\alpha}{m\Gamma^2} \ll 1, \quad -\frac{1}{2}\left(\Gamma \mp \sqrt{\Gamma^2 - \frac{8\alpha}{m}}\right) \cong \begin{cases} -\dfrac{2\alpha}{\gamma}, \\ -\Gamma\left(1 - \dfrac{2\alpha}{m\Gamma^2}\right) \cong -\Gamma, \end{cases}$$

то реализуется апериодический процесс. В шкале $t \gg 1/\Gamma$ получаем

$$\bar{x} \cong x_0 \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\gamma}t\right\}, \quad \overline{(x - \bar{x})^2} \cong \frac{\theta}{2\alpha}\left(1 - \exp\left\{-\frac{4\alpha}{\gamma}t\right\}\right),$$

откуда

$$\rho(t, x) = \frac{1}{\sqrt{\pi\frac{\theta}{\alpha}\left(1 - \exp\left\{-\frac{4\alpha}{\gamma}t\right\}\right)}} \exp\left\{-\frac{\alpha}{\theta}\frac{\left(x - x_0 \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\gamma}t\right\}\right)^2}{1 - \exp\left\{-\frac{4\alpha}{\gamma}t\right\}}\right\}.$$

Этот результат совпадает с решением уравнения Фоккера—Планка для броуновской частицы в поле $U = \alpha x^2$ с начальным условием $\rho(0, x) = \delta(x - x_0)$ (см. задачу 14).

Полученное в нашей задаче решение для $\rho(t, x)$ является более общим: оно получено в шкале времени $t \gg \tau$, поэтому содержит еще $v_0$, оно не ограничено приближением большой вязкости и может, в частности, описывать эффекты броуновского движения в колебательном режиме, когда $8\alpha/m > \Gamma^2$. Рассмотрим этот случай более подробно. Обозначим

$$\sqrt{\frac{8\alpha}{m} - \Gamma^2} = 2\omega,$$

тогда

$$\bar{x} = \exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}t\right\} \cdot \left(x_0 \cos(\omega t) + \frac{2v_0 + \Gamma x_0}{2\omega} \sin(\omega t)\right)$$

и

$$x - \bar{x} = \frac{1}{\omega}\int_0^t \exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}t_1\right\} \sin(\omega t_1) \cdot \frac{1}{m} F(t - t_1)\, dt_1,$$

а также

$$\overline{(x-\bar{x})^2}=\frac{\theta}{2\alpha}+\frac{2\gamma\theta}{m^2}\cdot\frac{1}{4\omega^2}\,e^{-\Gamma t}\left(\frac{1}{\Gamma-i2\omega}\,e^{i2\omega t}-\frac{2}{\Gamma}+\frac{1}{\Gamma+i2\omega}\,e^{-i2\omega t}\right).$$

Замечая, что

$$\Gamma\pm i2\omega=\sqrt{\frac{8\alpha}{m}}\,e^{\pm i\varphi},\quad \operatorname{tg}\varphi=\frac{2\omega}{\Gamma},$$

используя формулы Эйлера и производя несложные преобразования, запишем дисперсию в виде

$$\overline{(x-\bar{x})^2}=\frac{\theta}{2\alpha}\left(1-e^{-\Gamma t}\right)-\frac{2\gamma\theta}{m^2\omega^2}\sqrt{\frac{m}{8\alpha}}\,e^{-\Gamma t}\sin(\omega t+\varphi)\cdot\sin(\omega t),$$

где

$$\sin\varphi=\omega\sqrt{\frac{m}{2\alpha}},\quad \cos\varphi=\frac{\Gamma}{2}\sqrt{\frac{m}{2\alpha}}.$$

На рис. 69 схематично показано поведение во времени среднего $\bar{x}$ (затухающие осцилляции) и «расширение» траектории за счет роста разброса $\overline{(\Delta x)^2}$. В пределе $t\to\infty$, $\overline{(\Delta x)^2}=\overline{x^2}=\theta/(2\alpha)$ в полном соответствии с больцмановским распределением

$$\rho(x)\sim\exp\left\{-\frac{\alpha x^2}{\theta}\right\}.$$

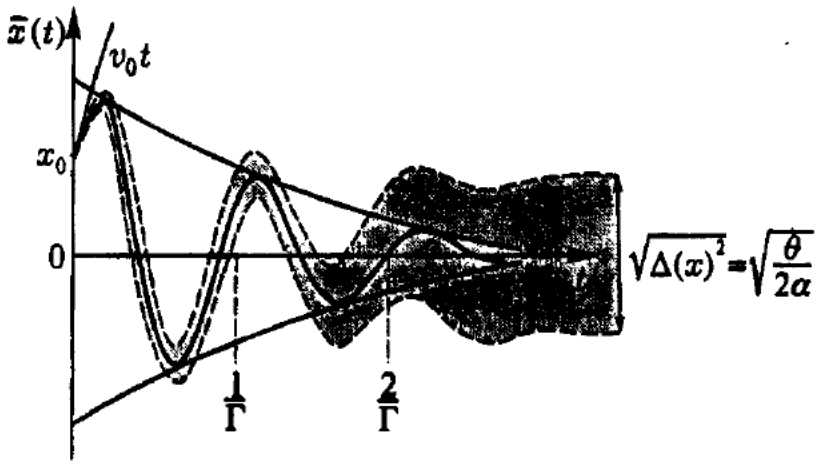



**Рис. 69.** Зависимость от времени координаты $\bar{x}(t)$ центра облака броуновских частиц и ширины этого облака при броуновском движении в колебательном режиме в поле упругой силы $U=\alpha x^2$

Изображенные на рис. 69 результаты допускают некоторые фантазийные построения. Например, предельная ширина распределения позволяет определить параметр потенциальной ямы $\alpha$, что в сочетании с измеренной частотой осцилляций $\omega$ дает возможность определить величину $\Gamma$; произведя в некоторый момент времени $t$, меньший $2/\Gamma$, измерение величины $\bar{x}(t)$ и $\overline{(\Delta x)^2}$, мы можем, выразив время $t$, прошедшее от начала движения броуновской частицы, через $\overline{(\Delta x)^2}$, исключить его из $\bar{x}$, $\bar{x}(t,x_0,v_0)=\bar{x}(\overline{(\Delta x)^2},x_0,v_0)$, получив тем самым связь начальных значений $x_0$ и $v_0$, которая при заданном $x_0$ определит и начальное значение скорости $v_0$, и т.д. ▷

**Задача 34.** Для броуновского движения в поле $U=\alpha x^2$ (см. предыдущую задачу) определить временную корреляционную функцию отклонений в случае колебательного режима $8\alpha/m>\Gamma^2$.

*Решение.* Используя полученный в предыдущей задаче результат для отклонения координаты от среднего значения

$$\Delta x(t)=\frac{1}{m\omega}\int_0^t\exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}t_1\right\}\sin(\omega t_1)\cdot F(t-t_1)\,dt_1,$$

имеем (см. для сравнения задачу 28) для требуемой корреляционной функции

$$\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)}=\int_0^t dt_1\int_0^{t+\Delta t}dt_2\,\frac{1}{m^2\omega^2}\exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}(t_1+t_2)\right\}\sin(\omega t_1)\cdot\sin(\omega t_2)\cdot\varphi(\Delta t+t_1-t_2).$$

Учитывая сосредоточенность функции $\varphi$ вблизи нулевого значения ее аргумента, можем согласно § 1 гл. 2 использовать ее представление

$$\varphi(t) = \overline{F(t_0)F(t_0+t)} = 2\gamma\theta\,\delta(t),$$

с помощью которого сразу снимается интеграл по $t_2$. Выделяя в оставшемся интеграле множители, зависящие от $\Delta t$,

$$\sin(\omega(t_1+\Delta t)) = \cos(\omega\Delta t)\cdot\sin(\omega t_1) + \sin(\omega\Delta t)\cdot\cos(\omega t_1),$$

представляем искомую корреляционную функцию в виде

$$\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)} = \exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}\Delta t\right\}\cos(\omega\Delta t)\cdot f_1(t) + \exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}\Delta t\right\}\sin(\omega\Delta t)\cdot f_2(t),$$

где функция

$$f_1(t) = \frac{2\gamma\theta}{m^2\omega^2}\int_0^t e^{-\Gamma t_1}\sin^2(\omega t_1)\,dt_1 = \overline{(\Delta x(t))^2}$$

уже рассчитана нами в предыдущей задаче, а «коэффициент» при $\sin\omega\Delta t$ несложно получить аналогичным образом:

$$f_2(t) = \frac{2\gamma\theta}{m^2\omega^2}\int_0^t e^{-\Gamma t_1}\sin(\omega t_1)\cdot\cos(\omega t_1)\,dt_1 = \frac{\gamma\theta}{4\alpha m\omega} - \frac{\gamma\theta}{m^2\omega^2}\sqrt{\frac{m}{8\alpha}}e^{-\Gamma t}\sin(2\omega t+\varphi).$$

В полученном ответе характерным является не структура $f_1$ и $f_2$, а зависимость от $\Delta t$, включающая помимо убывающей экспоненты еще и осциллирующие величины $\sin\omega\Delta t$ или $\cos\omega\Delta t$. В отличие от случая свободного брауновского движения (см. задачу 28) процесс блуждания в поле $U = -\alpha x^2$ может стать стационарным. При $t \gg 1/\Gamma$

$$\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)} = \frac{\theta}{2\alpha}\exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}\Delta t\right\}\left(\cos(\omega\Delta t) + \frac{\gamma}{2m\omega}\sin(\omega\Delta t)\right) =$$

$$= \overline{x^2}\exp\left\{-\frac{\Gamma}{2}\Delta t\right\}\frac{\cos(\omega\Delta t+\psi)}{\cos\psi},$$

где $\overline{x^2} = \theta/(2\alpha)$, $\operatorname{tg}\psi = \gamma/(2m\omega)$.

В случае апериодического брауновского движения, когда $8\alpha/m < \Gamma^2$, расчет которого несложен (можно даже в полученных выше формулах просто учесть мнимое значение $\omega$), в корреляционной функции будут фигурировать только экспоненциально затухающие по $\Delta t$ множители. В рассматриваемом случае $t \gg 1/\Gamma$, тогда будем иметь, обозначив $\Gamma' = \sqrt{\Gamma^2 - 8\alpha/m} < \Gamma$,

$$\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)} = \frac{\theta}{2\alpha}\exp\left\{-\frac{\Gamma\Delta t}{2}\right\}\left(\operatorname{ch}\frac{\Gamma'\Delta t}{2} + \frac{\gamma}{m\Gamma'}\operatorname{sh}\frac{\Gamma'\Delta t}{2}\right)$$

с характерным при $\Delta t\to\infty$ экспоненциальным поведением $\exp\left\{-(\Gamma-\Gamma')\frac{\Delta t}{2}\right\}$ (см. рис. 70). ▷

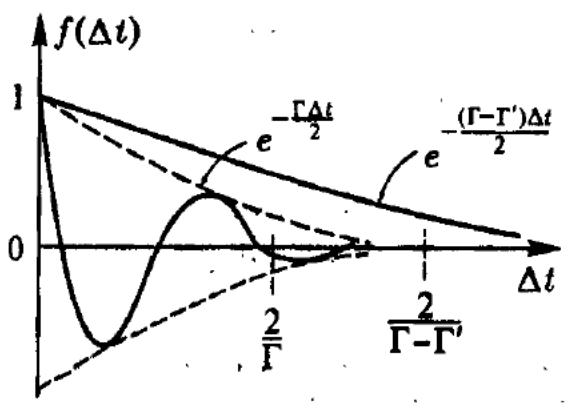



**Рис. 70.** Характер зависимости автокорреляционной функции

$$f(\Delta t) = \frac{\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)}}{\overline{x^2(t)}}$$

от $\Delta t$ в пределе $t \gg 1/\Gamma$ в случаях апериодического и колебательного брауновского движений в потенциальном поле $U = \alpha x^2$

## § 8. Брауновское движение частицы в среде с учетом ее последействия

В главе 2 и во всех предыдущих задачах регулярная часть силы, действующей со стороны среды на брауновскую частицу в момент времени $t$, аппроксимировалась силой вязкого трения $F_{тр}(t) = -\Gamma p$, величина которой определялась значением импульса частицы $p(t)$ в этот же момент $t$, а коэффициент $\Gamma = \text{const}$. Для движения в среде типа разреженного газа это правдоподобно. В более сложных случаях среда как бы помнит о том, с какими импульсами двигались частицы в предшествующие моменты времени, она в зависимости от этих значений как бы затягивает частицу или, наоборот, подталкивает ее, проявляя свойства не только вязкости, но и своеобразной упругости («вязкоупругие» среды).

Простейший вариант этой функциональной зависимости $F_{тр}$ от импульса частицы — линейный, что соответствует характеру нашего приближения «малых импульсов»

$$F_{тр}(t) = -\Gamma \int_{-\infty}^{t} f(t, t')p(t')\,dt'.$$

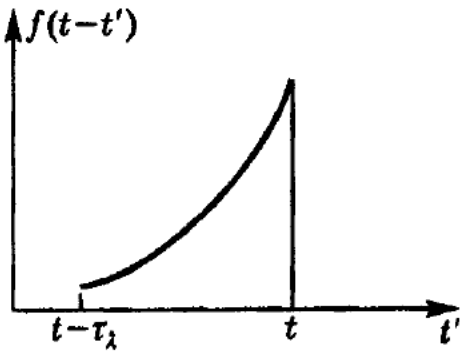



**Рис. 71.** Вид функции памяти вязкоупругой среды

Функцию $f(t, t')$ полагают неслучайной, однородной во времени $f = f(t - t')$, с конечным интервалом памяти $\tau_\lambda$. Ее общий характерный вид представлен на рис. 71.

Задача о движении частицы в такой среде сразу усложняется не только потому, что функцию памяти можно определить только в общих чертах, но и в постановочной части: в связи с тем, что уравнение движения для $p(t)$ из дифференциального становится интегральным, для определения его решения (если оно вообще существует) задания начального значения $p(0) = p_0$ уже недостаточно, надо задать состояние среды в этот момент, или, что то же, задать $p(t')$ в предшествующем $t = 0$ интервале $\tau_\lambda$.

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением лишь простейшей возможности: в момент $t = 0$ частица с импульсом $p_0$ «появляется» в невозмущенной ее движением среде (т. е в $t = 0$ «включается» ее взаимодействие со средой). Для функции памяти $f(t - t')$ выберем также простейший однопараметрический вариант

$$f(t - t') = \theta(t - t')\lambda e^{-\lambda(t-t')}, \quad \tau_\lambda = \frac{1}{\lambda},$$

где $\theta(t - t')$ — единичная ступенчатая функция, равная нулю при $t - t' < 0$. Тогда уравнение движения для $p(t)$ для свободного брауновского движения приобретает вид

$$\dot{p}(t) + \Gamma\lambda \int_0^t e^{-\lambda(t-t')}p(t')\,dt' = F(t), \quad p(0) = p_0.$$

При $\tau_\lambda \to 0$ ($\lambda \to \infty$) функция памяти $f(t - t') \to \delta(t - t')$, и мы получаем прежнюю схему — уравнение Ланжевена с начальным условием, — исследованную нами в § 1 гл. 2.

**Задача 35.** Решить уравнение движения для импульса $p(t)$ и определить смещение $x(t)$ в случае, когда случайное воздействие среды на частицу отсутствует.

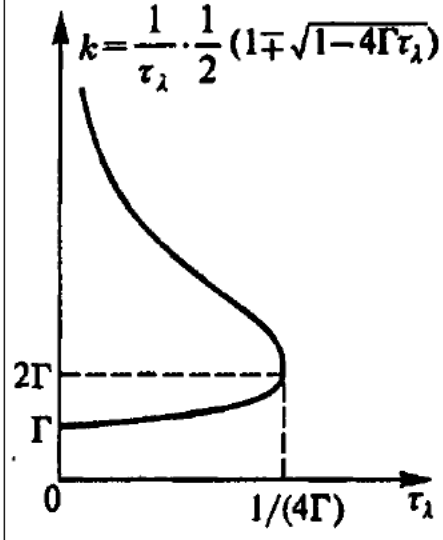



**Рис. 72.** Зависимость действительных корней характеристического уравнения от эффективного интервала памяти среды $\tau_\lambda$

*Решение.* Полагая $F(t)=0$, имеем согласно предшествующему пояснению однородное уравнение для импульса

$$\dot p = -\Gamma\lambda\int_0^t e^{-\lambda(t-t')}p(t')\,dt', \quad p(0)=p_0.$$

Умножая обе его части на $e^{\lambda t}$ и дифференцируя, получаем эквивалентное дифференциальное уравнение

$$\ddot p + \lambda\dot p + \Gamma\lambda p = 0, \quad p(0)=p_0, \quad \dot p(0)=0.$$

Соответствующее ему характеристическое уравнение имеет корни

$$k_{1,2}=\frac{\lambda}{2}(1\mp\sqrt{1-4\varkappa}), \quad \varkappa=\frac{\Gamma}{\lambda}=\Gamma\tau_\lambda,$$

которые действительны в случае $\varkappa<1/4$, когда время последействия среды $\tau_\lambda<\tau_M/4$, где $\tau_M=1/\Gamma$ — время установления максвелловского распределения (см. рис. 72). В частности, в случае очень короткой памяти среды, $\varkappa\ll 1$, имеем

$$k_1=\lambda\varkappa(1+\varkappa+\ldots)\cong\Gamma(1+\varkappa), \quad k_2=\lambda(1-\varkappa+\ldots)\cong\frac{\Gamma(1-\varkappa)}{\varkappa}.$$

В случае $\varkappa>1/4$, или $\tau_M<4\tau_\lambda$ (среда со значительной «упругостью»)

$$k_{1,2}=\frac{1}{2}\lambda\mp i\omega, \quad \omega=\frac{1}{2}\lambda\sqrt{4\varkappa-1}.$$

Общее решение, удовлетворяющее начальным условиям, имеет вид

$$p=p_0\frac{1}{k_2-k_1}\left(k_2e^{-k_1t}-k_1e^{-k_2t}\right).$$

В отмеченных выше частных случаях оно приобретает следующий вид:

$$p\cong p_0\left[(1+\varkappa)e^{-\Gamma(1+\varkappa)t}-\varkappa e^{-\lambda t}\right], \quad \varkappa\ll 1,$$

— экспоненциальная релаксация, качественно отличающаяся от $e^{-\Gamma t}$ (случай $\tau_\lambda=0$) только в области $0<t<\tau_\lambda=1/\lambda$ (рис. 73 *а*);

$$p=p_0e^{-\lambda t/2}\cdot\frac{\sin(\omega t+\chi)}{\sin\chi}, \quad \varkappa>\frac{1}{4}, \quad \sin\chi=\frac{\sqrt{4\varkappa-1}}{2\sqrt{\varkappa}}$$

— новый тип режима — периодическая релаксация (рис. 73 *б*).

Результаты для смещения частицы, двигающейся в вязкоупругой среде, следуют из полученных выше. В общем случае

$$x-x_0=\frac{1}{m}\int_0^t p(t')\,dt'=\frac{p_0}{m}\frac{1}{k_2-k_1}\left[\frac{k_2}{k_1}\left(1-e^{-k_1t}\right)-\frac{k_1}{k_2}\left(1-e^{-k_2t}\right)\right].$$

В случае $\varkappa=\Gamma\tau_\lambda\ll 1$ смещение релаксирует к максимальному по экспоненциальному закону (рис. 74 *а*)

$$x-x_0\cong\frac{p_0}{m\Gamma}\left[1-e^{-\Gamma(1+\varkappa)t}-\varkappa^2(1-e^{-\lambda t})\right],$$

в случае же $\varkappa>1/4$ около максимального смещения $p_0/(m\Gamma)$ возникают затухвющие колебания (рис. 74 *б*)

$$x-x_0=\frac{p_0}{m\Gamma}\left[1-e^{-\lambda t/2}\frac{\sin(\omega t+2\chi)}{\sin 2\chi}\right],$$

где величина $\chi$ определяется написанной ранее формулой. ▷

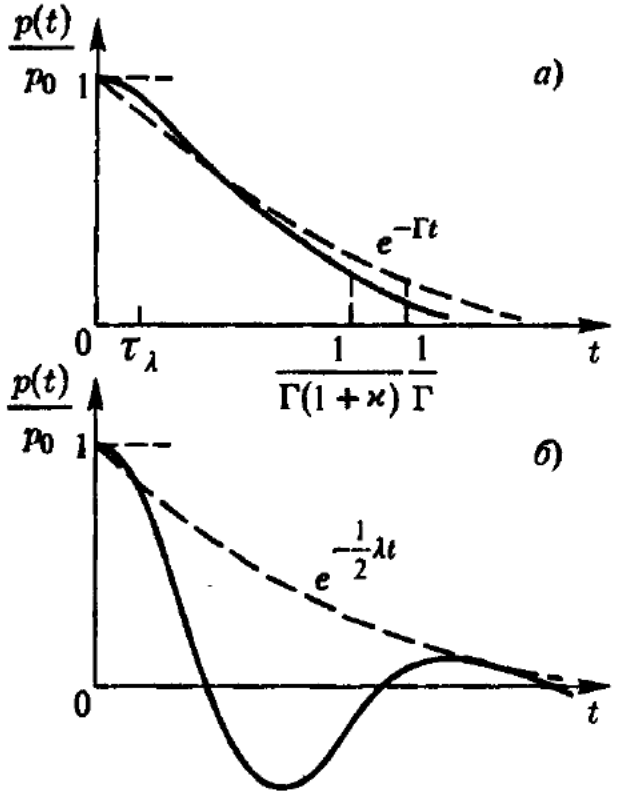



**Рис. 73.** Экспоненциальный ($а$) и колебательный ($б$) типы релаксации импульса брауновской частицы, двигающейся в вязкоупругой среде

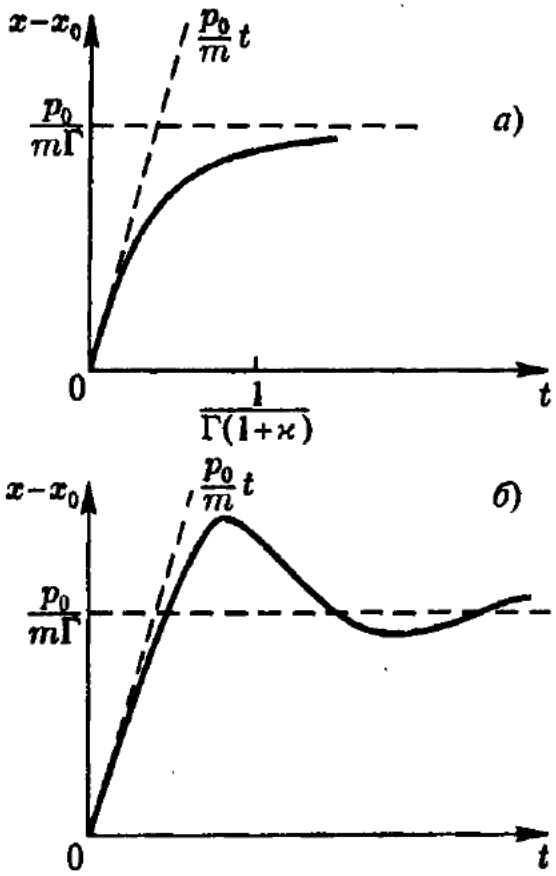



**Рис. 74.** Экспоненциальный ($а$) и колебательный ($б$) типы релаксации координаты брауновской частицы, двигающейся в вязкоупругой среде

**Задача 36.** Решить основное стохастическое уравнение для $p(t)$

$$\dot{p}(t) + \Gamma\lambda \int_0^t e^{-\lambda(t-t')} p(t')\, dt' = F(t), \quad p(0) = p_0$$

и определить смещение брауновской частицы $x(t)$.

*Решение.* Введем функцию Грина $G(t, t_0) = G(t - t_0)$, $G(0) = 1$, такую, что

$$p(t) = G(t, 0)p_0 + \int_0^t G(t, t')F(t')\, dt'.$$

Подставляя это выражение в уравнение для $p(t)$ и изменяя порядок интегрирования в двойном интеграле, получим (точкой обозначается дифференцирование по $t$)

$$p_0\left\{\dot{G}(t,0) + \Gamma\lambda \int_0^t e^{-\lambda(t-t')} G(t',0)\, dt'\right\} = -\int_0^t dt'\, F(t')\left\{\dot{G}(t,t') + \Gamma\lambda \int_{t'}^t e^{-\lambda(t-t'')} G(t'',t')\, dt''\right\}$$

при любом значении $p_0$ и произвольной $F(t)$, что возможно лишь в случае, когда выражения, стоящие в фигурных скобках слева и справа, обращаются в нуль. Это дает уравнение для самой функции Грина

$$\dot{G}(t) + \Gamma\lambda \int_0^t e^{-\lambda(t-t'')} G(t'')\, dt'' = 0, \quad G(0) = 1$$

(выражение, стоящее в фигурных скобках справа, соответствует значению $t \to t - t'$). Это уравнение решено в предыдущей задаче:

$$G(t) = \frac{1}{k_2 - k_1}\left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}\right), \quad k_{1,2} = \frac{1}{2}\lambda(1 \mp \sqrt{1 - 4\varkappa}).$$

Поэтому отклонение импульса частицы от его среднего значения (в смысле § 1 гл. 2) будет иметь вид

$$\Delta p(t) = p(t) - \overline{p(t)} = \int_0^t \frac{1}{k_2 - k_1}\left(k_2 e^{-k_1(t-t')} - k_1 e^{-k_2(t-t')}\right) F(t')\, dt',$$

где согласно задаче 34

$$\overline{p(t)} = p_0 \frac{1}{k_2 - k_1}\left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}\right).$$

Для смещения брауновской частицы после изменения порядка интегрирования в двойном интеграле и взятия одного из них имеем

$$\Delta x(t) = x(t) - \overline{x(t)} = \frac{1}{m}\int_0^t \frac{1}{k_2 - k_1}\left[\frac{k_2}{k_1}\left(1 - e^{-k_1(t-t')}\right) - \frac{k_1}{k_2}\left(1 - e^{-k_2(t-t')}\right)\right] F(t')\, dt',$$

где

$$\overline{x(t)} = x_0 + \frac{p_0}{m}\frac{1}{k_2 - k_1}\left[\frac{k_2}{k_1}\left(1 - e^{-k_1 t}\right) - \frac{k_1}{k_2}\left(1 - e^{-k_2 t}\right)\right].$$

Поведение средних $\overline{p(t)}$ и $\overline{x(t)}$ достаточно подробно исследовано в предыдущей задаче. ▷

**Задача 37.** В первой грубой шкале времени $t \gg \tau$ определить временное поведение дисперсии $\overline{(\Delta p)^2}$.

*Решение.* Учитывая сосредоточенность функции $\overline{F(t_1)F(t_2)} = \varphi(t_1 - t_2)$ вдоль диагонали $t_1 = t_2$, воспользуемся, как и в задаче 34, удобным представлением

$$\varphi(t_1 - t_2) = \varphi\tau\, \delta(t_1 - t_2).$$

Тогда в соответствии с полученным в задаче 35 результатом для $\Delta p(t)$ получаем после взятия несложных интегралов

$$\overline{(\Delta p)^2} = \frac{\varphi\tau}{(k_2 - k_1)^2} \cdot \left[\frac{k_2^2}{2k_1}\left(1 - e^{-2k_1 t}\right) - \frac{2k_1 k_2}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right) + \frac{k_1^2}{2k_2}\left(1 - e^{-2k_2 t}\right)\right].$$

Полагая (см. гл. 2, § 1), что при $t \gg \tau_M = 1/\Gamma$ распределение по импульсу частицы релаксирует к максвелловскому, т. е.

$$\overline{(\Delta p)^2}\Big|_{t \gg 1/\Gamma} = \overline{p^2} = m\theta,$$

имеем

$$\frac{\varphi\tau}{(k_2 - k_1)^2} = \frac{m\theta}{k_2^2/(2k_1) - 2k_1 k_2/(k_1 + k_2) + k_1^2/(2k_2)}.$$

В случае $\varkappa \ll 1$ ($\tau_\lambda \ll \tau_M$) релаксация $\overline{(\Delta p)^2}$ к величине $m\theta$ схематически представлена на рис. 75. Она характеризуется тремя временами релаксации:

$$\frac{1}{2k_2} = \frac{\tau_\lambda}{2}(1 + \varkappa), \quad \frac{1}{k_1 + k_2} = \tau_\lambda, \quad \frac{1}{2k_1} = \frac{1}{2\Gamma}(1 - \varkappa).$$

В случае $\varkappa > 1/4$, когда $k_{1,2} = \lambda/2 \mp i\omega$, характер релаксации дисперсии $\overline{(\Delta p)^2}$ становится колебательным (рис. 76):

$$\overline{(\Delta p)^2} = m\theta\left[1 - e^{-\lambda t}\,\frac{1 - \frac{1}{\sqrt{4\varkappa}}\cos(2\omega t + 3\chi)}{1 - \frac{1}{\sqrt{4\varkappa}}\cos 3\chi}\right],$$

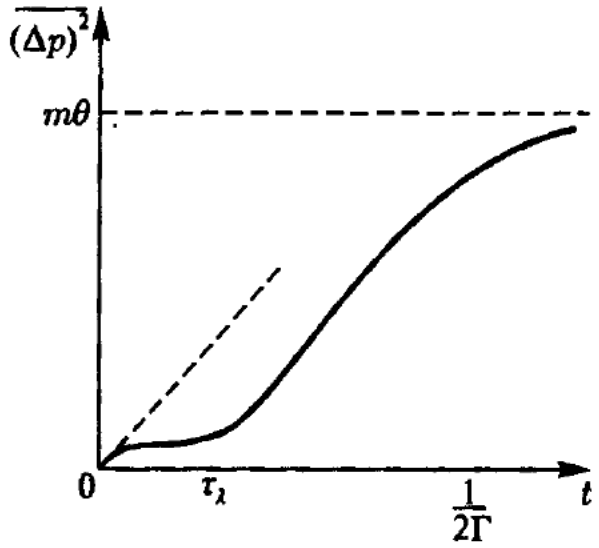



**Рис. 75.** Релаксация дисперсии импульса к равновесному значению при апериодическом характере брауновского движения в среде с памятью

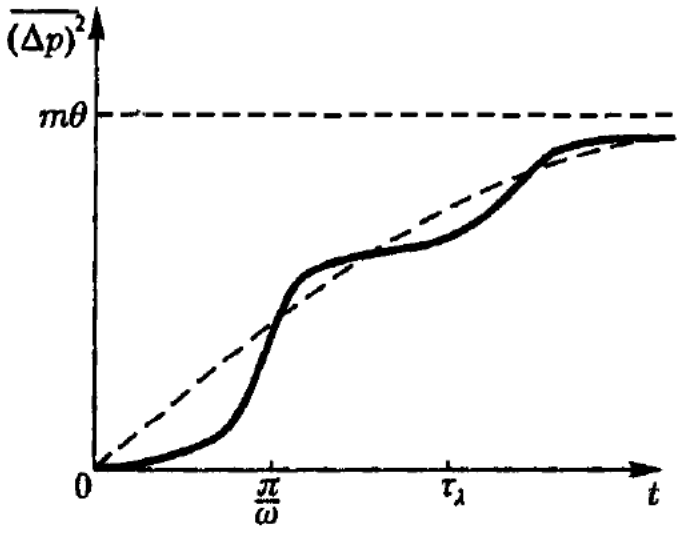



**Рис. 76.** Релаксация дисперсии импульса к равновесному значению при колебательном характере брауновского движения в среде с памятью

где величина $\chi$ согласно задаче 35 определяется как

$$\chi = \operatorname{arctg} \sqrt{4\varkappa - 1}.$$

Если результат, полученный в первом случае, является как бы поправочным к результату для $\overline{(\Delta p)^2}$ при $\tau_\lambda = 0$ (см. гл. 2, § 1), то второй случай качественно иной: он свидетельствует о колебаниях ширины распределения по $p$, связанных с проявлением упругих свойств среды на временах, меньших времени последействия $\tau_\lambda$. ▷

**Задача 38.** Определить характер изменения во времени дисперсии смещения $\overline{(\Delta x)^2}$ брауновских частиц в вязкоупругой среде.

*Решение.* Используя выражение для $\Delta x(t)$, полученное в задаче 36, получим, учитывая свойства $\varphi(t_2 - t_1)$, несложное, но несколько длинное выражение

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\varphi\tau}{(k_2 - k_1)^2}\left[\left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2}\right)^2 t - \frac{2(k_2^2 - k_1^2)}{k_1^3}\left(1 - e^{-k_1 t}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{2(k_2^2 - k_1^2)}{k_2^3}\left(1 - e^{-k_2 t}\right) + \frac{k_2^2}{2k_1^3}\left(1 - e^{-2k_1 t}\right) + \frac{k_1^2}{2k_2^3}\left(1 - e^{-2k_2 t}\right) - \frac{2}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)\right],$$

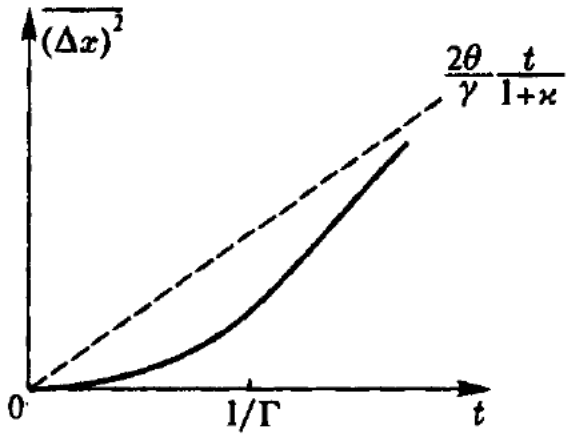



**Рис. 77.** Дисперсия смещений брауновских частиц, двигающихся в упруговязкой среде в случае апериодического процесса

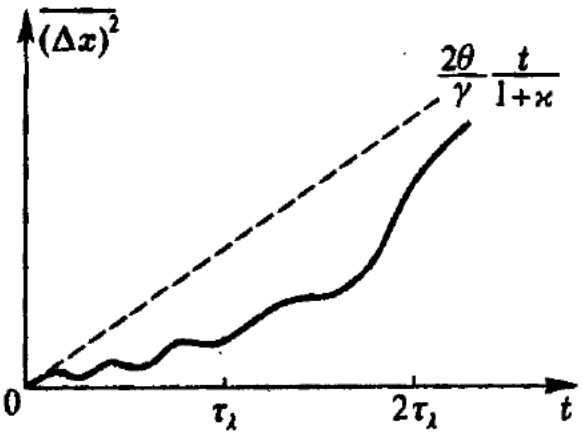



**Рис. 78.** Дисперсия смещений брауновских частиц, двигающихся в среде с последействием в колебательном режиме

где выражение для $\varphi\tau$ необходимо позаимствовать из задачи 37. Зависимость величины $\overline{(\Delta x)^2}$ от времени изображена на рис. 77. При $t \to 0$ (но $t \gg \tau$)

$$\overline{(\Delta x)^2} \cong \frac{\varphi\tau}{3} t^3,$$

а при больших $t$ дисперсия $\overline{(\Delta x)^2}$ релаксирует к формуле Эйнштейна

$$\overline{(\Delta x)^2} \cong \frac{2\theta}{\gamma} \frac{1}{1+\varkappa} t(1+\ldots).$$

При апериодической релаксации, $\varkappa = \Gamma\tau_\lambda < 1/4$, этот процесс сближения с формулой Эйнштейна является монотонным (с теми же тремя временами релаксации, характерными для $\overline{(\Delta p)^2}$ в аналогичном случае).

В случае же $\varkappa > 1/4$ получаем

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\theta}{2\gamma}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{4\varkappa}}\cos 3\chi\right)^{-1} \cdot \left[(2\sin 2\chi)^2 t + \frac{2}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) - \right.$$

$$\left. - \frac{8}{\Gamma}\sin\chi \cdot \left(\sin 3\chi - e^{-\lambda t/2}\sin(\omega t + 3\chi)\right) - \frac{\sqrt{\varkappa}}{\Gamma}\left(\cos 5\chi - e^{-\lambda t}\cos(2\omega t + 5\chi)\right)\right],$$

т. е. ширина «облака» броуновских частиц на фоне его среднего роста осциллирует сначала (при $t < \tau_\lambda$) с частотой $2\omega$, затем (при $\tau_\lambda < t < 2\tau_\lambda$) с частотой $\omega$ (рис. 78). Напомним, что это расплывание накладывается на осциллирующую траекторию $\overline{x(t)}$, определенную в задаче 35. ▷

**Задача 39.** Считая величины $\overline{p(t)}$ и $\overline{(\Delta p(t))^2}$ известными (см. задачи 35, 37), определить соответствующую начальному значению $p(0) = p_0$ и условию ненатянутости среды в момент $t = 0$ функцию распределения $w(p, t)$ и соответствующее ей дифференциальное уравнение типа Фоккера—Планка.

*Решение.* Стандартная схема рассмотрения дисперсий высших порядков (гл. 2, § 1), основывающаяся на свойствах случайного воздействия $F(t)$ и в случае систем с памятью, приведет к результату

$$\overline{(\Delta p)^3} = 0, \quad \overline{(\Delta p)^4} = 3\left[\overline{(\Delta p)^2}\right]^2, \quad \ldots .$$

Совокупность всех этих средних однозначно определяет функцию распределения $w(p, t)$ гауссова типа

$$w(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta p)^2}}} \exp\left\{-\frac{(p - \bar{p})^2}{2\overline{(\Delta p)^2}}\right\},$$

в которую мы должны еще подставить уже известные нам выражения для $\overline{p(t)}$ и $\overline{(\Delta p(t))^2}$. Частные производные этой функции по $p$ и $t$ снова выражаются через $w$ ввиду ее экспоненциальной структуры, однако нам надо построить такое для нее уравнение, в коэффициентах которого не содержалось бы начального условия. Действуя аналогично решению задачи 32, получаем уравнение типа Фоккера—Планка с довольно сложными, но известными коэффициентами при функции $w$ и ее производных по $p$:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \left(\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{(\Delta p)^2}}{\partial t} - \overline{(\Delta p)^2}\frac{\partial \ln\bar{p}}{\partial t}\right)\frac{\partial^2 w}{\partial p^2} - \frac{\partial \ln\bar{p}}{\partial t}\frac{\partial}{\partial p}(pw).$$

К этому уравнению необходимо добавить начальное условие $w(p, 0) = \delta(p - p_0)$ и условие ненатянутости среды в момент $t = 0$ (в данном случае — это только словесная фиксация характера рассматриваемого процесса). ▷

**Задача 40.** Определить временную корреляционную функцию $\overline{\Delta p(t)\Delta p(t + \Delta t)}$ (для определенности $\Delta t > 0$) в случае, когда процесс $\Delta p(t) = p(t) - \bar{p}$ становится стационарным.

*Решение.* Исходя из известного выражения для $\Delta p(t)$ (см. задачу 36) и действуя по аналогии с решением задачи 28, получаем

$$\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)} = \frac{m\theta}{k_2^2/(2k_1) - 2k_1k_2/(k_1+k_2) + k_1^2/(2k_2)} \cdot \left[ e^{-k_1\Delta t} \cdot \frac{k_2^2}{2k_1}\left(1 - e^{-2k_1 t}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(e^{-k_1\Delta t} + e^{-k_2\Delta t}\right)\frac{k_1k_2}{k_1+k_2}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) + e^{-k_2\Delta t} \cdot \frac{k_1^2}{2k_2}\left(1 - e^{-2k_2 t}\right)\right],$$

откуда для стационарного процесса в случае $\varkappa \ll 1$ (или $\tau_\lambda \ll \tau_M = 1/\Gamma$; условие стационарности $t \gg 1/\Gamma$) имеем результат, близкий к полученному в задаче 28,

$$\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)} \cong m\theta\left[(1+2\varkappa^2)e^{-\Gamma(1+\varkappa)\Delta t} - 2\varkappa^2 e^{-\lambda(1-\varkappa)\Delta t}\right].$$

В случае $\varkappa > 1/4$, когда $k_{1,2} = \lambda/2 \mp i\omega$, имеем (условие стационарности $t \gg \tau_\lambda = 1/\lambda$)

$$\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)} =$$

$$= m\theta e^{-\lambda\Delta t/2} \cdot \frac{\cos(\omega\Delta t) - \dfrac{1}{\sqrt{4\varkappa}}\cos(\omega\Delta t + 3\chi)}{1 - \dfrac{1}{\sqrt{4\varkappa}}\cos 3\chi}.$$

Это выражение по математической структуре напоминает результат, полученный в задаче 34. Воспользовавшись определением величины $\chi$, после несложных преобразований действительно получаем, опуская $t$ (см. рис. 79),

$$\frac{\overline{\Delta p\Delta p(\Delta t)}}{\overline{p^2}} = e^{-\lambda\Delta t/2} \cdot \frac{\cos(\omega\Delta t - \varphi)}{\cos\varphi},$$

где

$$\overline{p^2} = m\theta \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{1-\varkappa}{1+\varkappa} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\varkappa - 1}}. \qquad \triangleright$$

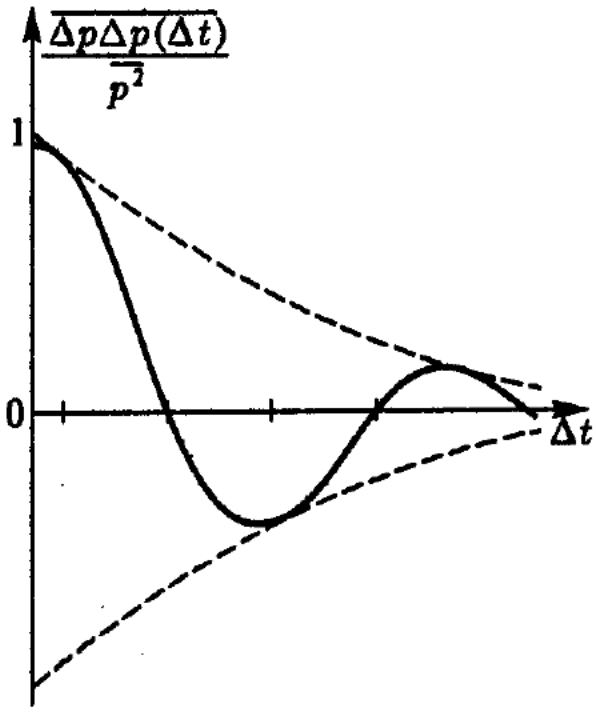



**Рис. 79.** Характер зависимости от разности аргументов $\Delta t$ временной корреляционной функции «импульс–импульс» для броуновского движения в колебательном режиме, происходящего в среде с памятью

# Глава 3

# Некоторые вопросы теории случайных процессов

В этой главе мы остановимся на некоторых имеющих физический интерес вопросах из указанного в заглавии большого раздела математической теории вероятностей. С точки зрения математиков, специализирующихся в этой области, наше рассмотрение будет и недостаточно полным, и недостаточно строгим. В рамках общего курса, в котором вследствие ограничения общего объема основное внимание приходится уделять пониманию общих задач теории и ее выходов на прикладные вопросы, особая строгость вряд ли уместна. Чтобы сделать рассмотрение замкнутым (без ссылок на математические руководства, в которых доказывается то или иное утверждение), мы рассмотрим, конечно, самые доступные и простые примеры, а при интерпретации общих вопросов теории случайных процессов будем использовать опыт рассмотрения таких процессов, приобретенный в предыдущей главе.

## § 1. Вероятности $w$ и $P$

Пусть величина $\xi(t)$ характеризует случайный процесс типа отклонения системы от равновесного состояния, для которого $\xi = 0$. Для простоты будем считать (хотя это и малоправдоподобно), что это отклонение характеризуется только одним параметром (обобщение несложно, и мы его приведем, как только в этом появится необходимость). Иными словами, будем полагать, что случайное отклонение $\xi(t)$ существует при всех значениях $t$, т. е. $\xi(t)$ можно представить во временной развертке как некоторый график, внешне похожий на электрокардиограмму, но отличающийся абсолютной нерегулярностью отклонений (рис. 80). Отметим, что речь идет о существовании этого графика в принципе, а не о возможности его записать с помощью какого-либо «кардиографа», так как любое измерение $\xi(t)$ тут же внесет в этот изначальный случайный процесс определенный элемент сглаживания (к этому вопросу мы еще вернемся, но несколько позже).

Уже из сказанного выше ясно, что мы ограничиваемся только весьма частной реализацией случайного процесса: во-первых, далеко не всякому случайному процессу можно сопоставить непрерывную траекторию $\xi(t)$; во-вторых, даже если это оказалось возможным, то не для любого типа траекторий $\xi(t)$ имеет смысл говорить о среднем значении величины $\xi$. Мы будем рассматривать случай $\bar{\xi} = \text{const} = 0$, а само «движение» $\xi(t)$ считать финитным.

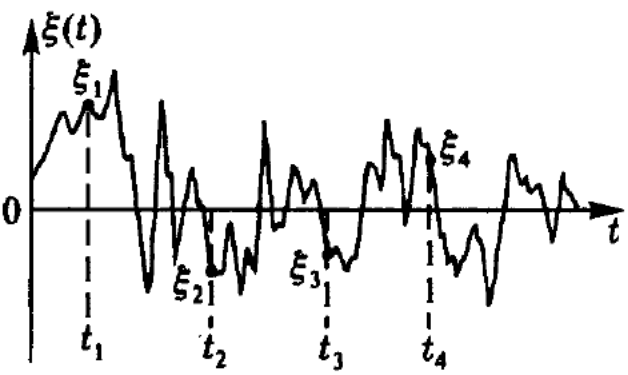



**Рис. 80.** График случайной переменной $\xi(t)$ и ее значения в моменты $t_1 < t_2 < \ldots < t_n$

Зафиксируем на воображаемом графике $\xi(t)$ (см. рис. 80) определенные моменты времени $t_i$, причем условимся всегда располагать их в порядке возрастания нижнего индекса, т. е.

$$t_1 < t_2 < \ldots < t_n.$$

Значения величины $\xi(t)$ в эти моменты будем обозначать как $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$, т. е. $\xi(t_i) = \xi_i$.

Будем полагать, наконец, что по отношению к случайному процессу $\xi(t)$ можно ввести плотности вероятности $w_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) \equiv w_n(\xi_1, t_1; \ldots; \xi_n, t_n)$, $n = 1, 2, \ldots$ (один из вариантов введения таких функций на примере $w_1$ мы рассмотрим в начале следующего параграфа), имеющие следующий смысл: плотность вероятности $w_1(\xi_1) \equiv w_1(\xi_1, t_1)$ такова, что величина $w_1\, d\xi_1$ определяет вероятность обнаружить величину $\xi$ в интервале значений $(\xi_1, \xi_1 + d\xi_1)$ в момент времени $t = t_1$; плотность вероятности $w_2(\xi_1, \xi_2) \equiv w_2(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2)$ такова, что $w_2\, d\xi_1\, d\xi_2$ представляет вероятность обнаружить величину $\xi$ в интервале $(\xi_1, \xi_1 + d\xi_1)$ в момент времени $t_1$ и в интервале $(\xi_2, \xi_2 + d\xi_2)$ в момент времени $t_2$ и т. д.

Помимо плотностей вероятностей $w_n$ введем условные вероятности

$$P_2(\xi_1|\xi_2) \equiv P_2(\xi_1, t_1 \mid \xi_2, t_2),$$

где $P_2\, d\xi_2$ определяет вероятность обнаружить величину $\xi$ в интервале $(\xi_2, \xi_2 + d\xi_2)$ в момент $t_2$, если в момент времени $t_1$ величина $\xi = \xi_1$;

$$P_3(\xi_1, \xi_2 \mid \xi_3)\, d\xi \equiv P_3(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2 \mid \xi_3, t_3)\, d\xi_3$$

определяет вероятность обнаружить $\xi$ в $(\xi_3, \xi_3 + d\xi_3)$ в момент $t_3$, если в $t_2$ осуществлялось $\xi = \xi_2$, а в $t_1$ осуществлялось $\xi = \xi_1$ и т. д.

Введенные величины не являются совершенно обособленными друг от друга. Они связаны несложными интегральными соотношениями, возникающими при свертках функции $w_n$ по каким-либо из ее аргументов, например

$$\int w_3(\xi_1, \xi_2, \xi_3)\, d\xi_2 = w_2(\xi_1, \xi_3)$$

и т. д., а также соотношениями типа

$$w_2(\xi_2 \mid \xi_3) = w_2(\xi_2) P_2(\xi_2 \mid \xi_3), \quad w_3(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = w_2(\xi_1, \xi_2) P_3(\xi_1, \xi_2 \mid \xi_3) \quad \text{и т. д.},$$

вытекающими из самого смысла введенных нами вероятностей (эти соотношения часто используются для определения самих условных вероятностей $P_2$, $P_3$ и т. д.).

Мы будем рассматривать главным образом *стационарные случайные процессы*, т. е. случаи, когда функции $w_n$ и $P_n$ однородны во времени:

$$w_n(\xi_1, t_1 + t_0; \xi_2, t_2 + t_0; \ldots; \xi_n, t_n + t_0) = w_n(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \ldots; \xi_n, t_n).$$

В этом случае

$$w_1(\xi, t) = w_1(\xi, t - t) = w_1(\xi)$$

вообще не зависит от времени,

$$w_2(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2) = w_2(\xi_1, 0; \xi_2, t_2 - t_1) = w_2(\xi_1, \xi_2; t_2 - t_1)$$

зависит от разности $t_2 - t_1$ и т. д. Аналогично

$$P_2(\xi_1, t_1 \mid \xi_2, t_2) = P_2(\xi_1 \mid \xi_2, t_2 - t_1)$$

и т. д. «Теоретически» стационарный случайный процесс реализуется только в равновесных статистических системах. Если же в этих системах совершаются еще и временные процессы (по грубой макроскопической шкале), на фоне которых имеется еще «шум» случайного процесса, то мы будем говорить о квазистационарном случайном процессе (критерий квазистационарности естественно возникнет после того, как мы введем соответствующие корреляционные интервалы времени, характеризующие данный случайный процесс).

Помимо случайных величин типа $\xi(t)$ у нас будут фигурировать регулярные функции случайного аргумента $f(\xi(t))$. Конечно, это тоже случайная величина. Нас будут интересовать ее средние значения, дисперсии и т. д. Эти величины будут сопоставляться с экспериментально наблюдаемыми эффектами.

Упомянутые средние — это средние по «распределению» $w(\xi)$. Экспериментально наблюдаемые величины — это средние по некоторому конечному времени наблюдения (или времени измерения) $\Delta T$, достаточно большому по сравнению с временами, характеризующими сам случайный процесс, но малому по сравнению с временем, определяющим квазистатичность или квазистационарность случайного процесса. Рассмотрим сопоставление этих средних величин несколько более подробно.

## § 2. Эргодичность случайного процесса

Проблема сопоставления средних по интервалу $\Delta T$ со средним, рассчитываемым с помощью функции распределения $w(\xi)$, — в данном случае это не та проблема эргодичности статистической системы, которая относится к разряду «вечных» и принципиальных вопросов теории, отсутствие полного и безусловного решения которых никак практически не мешает использованию канонических распределений Гиббса (более того, и не подрывает их авторитета) в равновесной статистической механике. В данном случае это совершенно конкретный и практически важный вопрос о том, каким требованиям должен удовлетворять случайный процесс и измеряющий его характеристики прибор, чтобы для описания этого процесса в рамках той точности, которую обеспечивает этот прибор, можно было использовать для расчета интересующих нас величин функции $w$ и $P$.

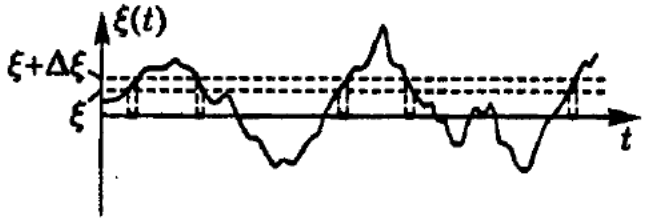



**Рис. 81.** Определение времени, проведенного системой в «состоянии» $(\xi, \xi + \Delta\xi)$. Соответствующие интервалы отмечены на оси $t$ жирной чертой

Рассмотрим сначала самый простой вопрос — проблему введения функции $w_1(\xi)$. Введем вспомогательную ступенчатую функцию, вырезающую малый интервал значений $(\xi, \xi + \Delta\xi)$:

$$\Delta(\xi - \xi(t)) = \begin{cases} 1, & \text{когда} \quad \xi \leqslant \xi(t) \leqslant \xi + \Delta\xi; \\ 0, & \text{когда} \quad \xi(t) \text{ вне интервала } \Delta\xi; \end{cases}$$

например,

$$\Delta(\xi - \xi(t)) = \int_{\xi}^{\xi+\Delta\xi} \delta(\xi(t) - \xi')\, d\xi',$$

где $\delta(\xi - \xi')$ — дельта-функция Дирака. Эта $\Delta$-функция вырезает из графика $\xi(t)$, как показано на рис. 81, кусочки, проекция которых на ось $t$ определяет то время, в течение которого параметр $\xi(t)$ попадает в заданный интервал $\Delta\xi$. Если существует предел

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_{\xi}^{\xi+\Delta\xi} \delta(\xi(t) - \xi')\, d\xi' =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{\text{время, проведенное системой в } (\xi, \xi + \Delta\xi)}{T} = \Delta W_1(\xi) = w_1(\xi)\Delta\xi,$$

то мы можем интерпретировать полученную величину $\Delta W_1(\xi)$ как вероятность обнаружить $\xi(t)$ в интервале значений $(\xi, \xi+\Delta\xi)$ и ввести соответствующую плотность вероятности $w_1(\xi)$. Эта функция нормирована:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w_1(\xi)\,d\xi = \sum_{\text{по всем } \Delta\xi} \Delta W_1(\xi) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(\xi(t)-\xi')\,d\xi' = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt = 1$$

(т. е. сама $w_1(\xi)$ — интегрируемая функция на интервале $-\infty < \xi < +\infty$). Если определить $w_1(\xi)$ указанным выше способом, то «проблема эргодичности» не возникает: так как $\Delta\xi \ll \xi$, а функция $t(\xi)$ — регулярная функция своего аргумента, то

$$f(\xi)\cdot\Delta(\xi-\xi(t)) = f(\xi(t))\Delta(\xi-\xi(t)),$$

и поэтому

$$\overline{f(\xi)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)w_1(\xi)\,d\xi = \sum_{\text{по всем } \Delta\xi} f(\xi)\Delta W_1(\xi) =$$

$$= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt\int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi(t))\delta(\xi(t)-\xi')\,d\xi' = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt\, f(\xi(t)) = \widetilde{f(\xi(t))},$$

т. е. среднее по распределению сводится к среднему по времени. Аналогичное рассмотрение можно провести для функции $w_2$ и т. д., заметим только, что этого с точки зрения ортодоксальной математической науки примитивного понимания вероятности (т. е., по существу, ее «частотного» определения) для наших исследований исключительно физических проблем будет вполне достаточно.

Предложенный способ рассмотрения — это, впрочем, не совсем то, что нам нужно, так как усреднение по формально бесконечному интервалу времени при практическом измерении каких-либо параметров системы не реализуется, а по сравнению с каким интервалом времени $\tau$ (являющимся характеристикой данного случайного процесса) это время $T$ должно быть бóльшим, из приведенного рассмотрения не следует.

Прежде чем выяснить этот вопрос, напомним известное в теории вероятностей неравенство Чебышёва для вероятности $P(|\zeta-\bar\zeta|\geqslant\varepsilon)$ того, что величина $\zeta$ отклоняется от среднего своего значения $\bar\zeta$ по модулю на величину, превышающую заданное значение $\varepsilon$

$$P(|\zeta-\bar\zeta|\geqslant\varepsilon) = \int_{|\zeta-\bar\zeta|\geqslant\varepsilon} w(\zeta)\,d\zeta.$$

Введем под знак интеграла величину $(\zeta-\bar\zeta)^2/\varepsilon^2 \geqslant 1$, превышающую единицу в данной области интегрирования, а затем расширим эту область интегрирования на все значения $\zeta$, тогда получим

$$P(|\zeta-\bar\zeta|\geqslant\varepsilon) \leqslant \frac{1}{\varepsilon^2}\int_{|\zeta-\bar\zeta|\geqslant\varepsilon}(\zeta-\bar\zeta)^2 w(\zeta)\,d\zeta \leqslant \frac{1}{\varepsilon^2}\int_{-\infty}^{+\infty}(\zeta-\bar\zeta)^2 w(\zeta)\,d\zeta,$$

откуда и следует необходимое нам неравенство Чебышёва

$$P(|\zeta-\bar\zeta|\geqslant\varepsilon) \leqslant \frac{\overline{(\Delta\zeta)^2}}{\varepsilon^2}.$$

Рассмотрим ради простоты стационарный случайный процесс, когда

$$w_1(\xi, t) = w_1(\xi) \quad \text{и} \quad w_2 = w_2(\xi_1, \xi_2;\ t_1 - t_2).$$

Пусть величина $\zeta$ представляет среднее по конечному интервалу времени $T$ некоторой регулярной функции $f(\xi)$ случайной переменной $\xi(t)$:

$$\zeta = \frac{1}{T}\int_0^T f(\xi(t))\,dt = \widetilde{f}.$$

Усредняя эту величину по всем значениям $\xi(t)$ с помощью функции распределения $w_1(\xi)$, получим, учитывая независимость этого распределения от $t$,

$$\bar{\zeta} = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(\xi(t))\,dt\,w_1(\xi(t))\,d\xi(t) = \frac{1}{T}\int_0^T dt\,\bar{f}(\xi) = \bar{f}\frac{1}{T}\int_0^T dt = \bar{f},$$

т. е. величина $\bar{\zeta}$ представляет собой среднее значение $f(\xi)$ по распределению $w_1(\xi)$. Напишем теперь дисперсию этой величины

$$\overline{(\Delta\zeta)^2} = \overline{\zeta^2} - (\bar{\zeta})^2 = \frac{1}{T^2}\int_0^T dt_1\int_0^T dt_2\left(\overline{f(\xi(t_1))f(\xi(t_2))} - \overline{f(\xi(t_1))}\;\overline{f(\xi(t_2))}\right) =$$

$$= \frac{1}{T^2}\int_0^T dt_1\int_0^T dt_2\iint_{-\infty}^{+\infty} d\xi_1\,d\xi_2\,f(\xi_1)f(\xi_2)\left[w_2(\xi_1, \xi_2;\ t_2 - t_1) - w_1(\xi_1)w_1(\xi_2)\right] =$$

$$= \frac{1}{T^2}\int_0^T dt_1\int_0^T dt_2\iint_{-\infty}^{+\infty} d\xi_1\,d\xi_2\,f(\xi_1)f(\xi_2)w_1(\xi_1)w_1(\xi_2)\left(g(\xi_1, \xi_2;\ t_2 - t_1) - 1\right),$$

где мы ввели функцию $g(\xi_1, \xi_2;\ t_2 - t_1)$, характеризующую корреляцию значений $\xi_1$ и $\xi_2$, «раздвинутых» на интервал времени $t_2 - t_1$. Если время корреляции $\tau$ «случайного процесса» $\xi(t)$ конечно, т. е. величина $\xi_2$, начиная с некоторого $t_2 > t_1 + \tau$, оказывается не зависящей от выбора значения $\xi_1$, иными словами, процесс $\xi(t)$ в масштабе $\Delta t > \tau$ становится действительно случайным (а не только из-за названия, которое мы ему с самого начала просто приписали), то функция $g(t_2 - t_1) - 1$ (рис. 82) отлична от нуля только при $|t_2 - t_1| < \tau$. В связи с этим область интегрирования по $t_1$ и $t_2$ из квадрата со стороной $T$ превратится в полосу шириной $\sim \tau$ вдоль его диагонали (рис. 83). Поэтому, если время усреднения $T \geqslant \tau$, то

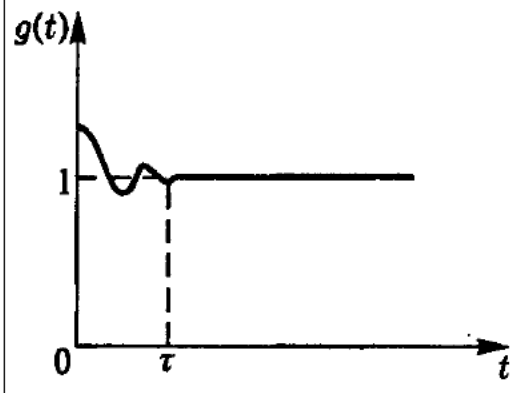



**Рис. 82.** Зависимость временной корреляционной функции от интервала $t_2 - t_1 = t$

$$\overline{(\Delta\zeta)^2} \sim \frac{1}{T^2}\cdot AT\cdot\tau \sim \frac{\tau}{T},$$

и отклонение среднего по времени от среднего по распределению можно сделать сколь угодно малым (сходимость «по вероятности», полученная на основе использования неравенства Чебышёва для $P(|\bar{f} - \widetilde{f}| \geqslant \varepsilon)$ при $\tau/T \to 0$.

С реализацией подобной ситуации мы уже встречались в § 1 предыдущей главы (там же приведены и характерные для брауновского движения порядки для времени $\tau$).

Таким образом, мы приходим к важному для всего нашего рассмотрения выводу, что *использование аппарата функций $w(\xi)$ в теории случайных процессов может быть эффективным в том случае, когда используемая для их описания «экспериментальная» шкала времени $t$ груба настолько, что время $T$, затрачиваемое на «фиксацию» (или «измерение») какой-либо зависящей от $\xi(t)$ характеристики системы, значительно превосходит время корреляции случайного процесса, $T \gg \tau$* (естественно, что это время $T$ значительно меньше отсчитываемых по грубой шкале времени $t$ интервалов). Получаемые при таком рассмотрении результаты для интервалов времени $t < \tau$ не имеют ни физических, ни формальных оснований.

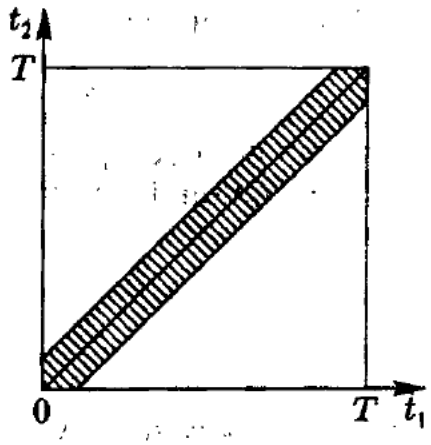



**Рис. 83.** Область интегрирования, определяющая зависимость от времени усреднения $T$ среднего квадратичного отклонения среднего по времени от среднего по распределению

Остановимся еще на одной часто используемой при рассмотрении случайных процессов интерпретации процедуры усреднения. Представим, что случайный процесс $\xi(t)$ как бы записан на ленту (типа бумажной ленты электрокардиографа), из которой взяты отрезки, соответствующие некоторому интервалу $t_0$. Для упрощения будем считать, что все эти отрезки равной длительности (это не обязательно: $t_0$ может быть средней длительностью в данном наборе интервалов). Среднее от заданной функции $f(\xi(t))$ берется по набору большого числа $N$ таких интервалов (по своеобразному «ансамблю отрезков» записи $\xi(t)$), т. е. в этом случае «измеряемая» величина записывается как

$$\zeta = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\int_{t_n}^{t_n+t_0}\frac{1}{t_0}f(\xi(t))\,dt,$$

причем

$$\bar{\zeta} = \overline{f(\xi)} = \int f(\xi)w_1(\xi)\,d\xi.$$

Если $t_0 \gg \tau$, то достаточно рассмотреть, как это делалось ранее, только один из интервалов, так как учет других уже не прибавляет новой информации. Поэтому рассмотрим случай $t_0 \lesssim \tau$. Если интервалы непосредственно следуют друг за другом, т. е. $t_{n+1} = t_n + t_0$, то проблема вновь сводится к уже рассмотренной, в которой $T = Nt_0$. Однако возможны случаи, когда интервалы $\Delta t_n = t_{n+1} - t_n$ раздвинуты ($\Delta t_n > t_0$) или перекрываются ($\Delta t_n < t_0$). Для определенности положим, что все $\Delta t_n$ одинаковы, $\Delta t_n = \Delta t$ (можно, конечно, предположить, что моменты $t_n$ расположены случайно, а $\Delta t$ — среднее значение $\Delta t_n$). Тогда $t_n = (n-1)\Delta t$ и мы имеем

$$\overline{(\Delta\zeta)^2} = \frac{1}{N^2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{N}\int_{n\Delta t}^{n\Delta t+t_0}\frac{dt_1}{t_0}\int_{m\Delta t}^{m\Delta t+t_0}\frac{dt_2}{t_0}\iint d\xi_1 d\xi_2\, f(\xi_1)f(\xi_2)\,w_1(\xi_1)\times$$
$$\times\, w_1(\xi_2)F(\xi_1,\xi_2;\ t_2-t_1),$$

где

$$F(\xi_1,\xi_2;\ t_2-t_1) = g(\xi_1,\xi_2;\ t_2-t_1) - 1.$$

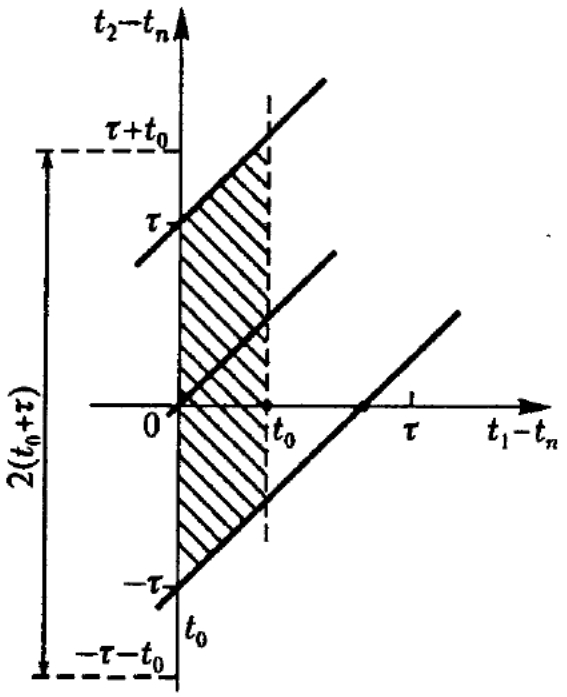



**Рис. 84.** Область интегрирования в $n$-м слагаемом суммы ($n=1,2,\ldots,N$), определяющей среднее квадратичное отклонение среднего по «ансамблю» отрезков случайного процесса от среднего по распределению $w_1$

Функция $F_2(t_2-t_1)$ отлична от нуля только в области $t_2-t_1<\tau$, т. е. она выбирает какое-либо из значений $n$, внутри заштрихованной на рис. 84 области.

Таким образом, для каждого $n$ имеется только $2(t_0+\tau)/\Delta t$ таких значений $m$, для которых $t_2-t_1<\tau$ (так как это отношение не обязано быть целым, то получающуюся дробь надо просто дополнить до целого числа). Поэтому получаем

$$\overline{(\Delta\zeta)^2}\sim\frac{1}{N^2}\cdot N\frac{t_0+\tau}{\Delta t}\cdot A\sim\frac{t_0+\tau}{N\Delta t},$$

и поэтому отождествление среднего по распределению $w_1(\xi)$ значения $\bar{f}$ с величиной $\zeta(t_1,\ldots,t_N)$, определяемой как среднее по набору $N$ отрезков случайного процесса $\xi(t)$ от временных средних по каждому из них, оказывается оправданной в случае

$$\frac{\tau+t_0}{N\Delta t}\ll 1.$$

С физической точки зрения этот результат эквивалентен полученному ранее, так как $N\Delta t$ порядка полного времени $T$ «наблюдения» процесса $\xi(t)$, а величина $\tau+t_0$ (при нашем предположении $t_0\lesssim\tau$) порядка времени корреляции $\tau$.

## § 3. Стационарный марковский случайный процесс

Пусть последовательность моментов времени $t_i$ упорядочена условленным нами способом $t_1<t_2<\ldots<t_{n-1}<t_n$, где $n=3,4,\ldots$. Случайный процесс $\xi(t)$ называется марковским, если условная вероятность

$$P_n(\xi_1,t_1;\ \ldots;\ \xi_{n-1},t_{n-1}\mid\xi_n,t_n)=P_2(\xi_{n-1},t_{n-1}\mid\xi_n,t_n),$$

т. е. это такой процесс, когда вероятность обнаружить систему в $(\xi_n,\xi_n+d\xi_n)$ в момент времени $t_n$, если в момент $t=t_{n-1}$ она находилась в положении $\xi=\xi_{n-1}$, не зависит от того, в каких положениях она находилась в предшествующие $t_{n-1}$ моменты времени (в § 2 предыдущей главы мы говорили, что не зависит от того, каким путем и откуда система попала к моменту времени $t=t_{n-1}$ в «точку» $\xi=\xi_{n-1}$). Для таких процессов

$$\begin{aligned}w_3(\xi_1,\xi_2,\xi_3)&=w_2(\xi_1,\xi_2)P_3(\xi_1,\xi_2\mid\xi_3)=\\&=w_2(\xi_1,\xi_2)P_2(\xi_2\mid\xi_3)=w_1(\xi_1)P_2(\xi_1\mid\xi_2)P_2(\xi_2\mid\xi_3)\end{aligned}$$

(аналогичным образом любые $w_n$ выражаются через функцию $w_1$ и произведение вероятностей $P_2$ от соответствующих аргументов). Интегрируя левую часть равенства по переменной $\xi_2$, имеем

$$\int w_3(\xi_1,\xi_2,\xi_3)\,d\xi_2=w_2(\xi_1,\xi_3)=w_1(\xi_1)P_2(\xi_1\mid\xi_3),$$

откуда получаем, сокращая на $w_1(\xi_1)$,

$$P_2(\xi_1 \mid \xi_3) = \int P_2(\xi_1 \mid \xi_2) P_2(\xi_2 \mid \xi_3)\, d\xi_2.$$

Это есть не что иное, как уравнение Смолуховского (или Чепмена—Колмогорова—Смолуховского), которое мы рассматривали в § 2 предыдущей главы. Восстанавливая временные аргументы, имеем

$$P_2(\xi_1 \mid \xi_3;\ t_3 - t_1) = \int P_2(\xi_1 \mid \xi_2;\ t_2 - t_1) P_2(\xi_2 \mid \xi_3;\ t_3 - t_2)\, d\xi_2.$$

Это нелинейное интегральное уравнение имеет разного типа решения, включая такие, которые к рассматриваемым нами физическим задачам вообще отношения не имеют, например, решение

$$P_2(\xi_0 \mid \xi;\ t) = \frac{1}{\pi} \frac{ct}{c^2t^2 + (\xi - \xi_0)^2}$$

(то, что оно удовлетворяет уравнению Смолуховского, читатель может проверить самостоятельно).

В предыдущей главе мы показали, что физический интерес представляют решения, соответствующие конечным скоростям изменения первого и второго моментов функции $P_2$ и равным нулю скоростям изменения всех высших моментов этой функции. В этом случае уравнение Смолуховского сводится к линейному дифференциальному уравнению параболического типа, называемому уравнением Фоккера—Планка, которое при соответствующих заданных начальных и граничных условиях имеет единственное решение.

## § 4. Гауссовский случайный стационарный марковский процесс

Как мы видели в предыдущем параграфе, марковский случайный процесс может быть описан с помощью функций распределения $w_1(\xi)$ и $P_2$, причем для условной вероятности $P_2$ мы сформулировали процедуру ее расчета, например, с помощью уравнения Фоккера—Планка. Для функции $w_1(\xi)$ такой процедуры нет, поэтому вопрос о виде распределения $w_1(\xi)$ остается одним из основных в теории случайных процессов. В отличие от статистической механики равновесных систем у нас нет какого-то общего (или исходного) выражения для $w$ (в равновесной статистической механике таким распределением является распределение Гиббса). Наиболее распространенный выбор функции $w_1(\xi)$ — это гауссово распределение. Для такого выбора, как мы убедились на материале гл. 1 и 2, имеются достаточно убедительные физические основания, но есть и чисто формальные обстоятельства, связанные с реализацией этого распределения. Рассмотрим этот вопрос на примере простейшего случая.

### а) Распределение вероятностей значений суммы независимых случайных величин

Имея дело с физическими системами, например, с броуновским движением, мы встречаемся со случайными величинами типа случайной силы $F(t)$ — равнодействующей многих сил, которые в используемой грубой шкале времени представляются некоррелированными, независимыми друг от друга случайными воздействиями на систему (см. гл. 2, § 1).

Рассмотрим для простоты одномерный случай. Пусть имеется некоторая функция распределения $w_1(\xi)$. Ее фурье-представление (называемое часто характеристической функцией распределения) будем обозначать $W_1(q)$:

$$w_1(\xi) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dq\, e^{-iq\xi} W_1(q), \quad W_1(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, e^{iq\xi} w_1(\xi) = \overline{e^{iq\xi}}.$$

Представляя $e^{iq\xi}$ в виде бесконечного степенного ряда, имеем

$$W_1(q) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(iq)^k}{k!} \cdot \overline{\xi^k}.$$

Таким образом, если известны все средние значения $\overline{\xi^k}$, называемые моментами функции распределения $w_1(\xi)$, то мы знаем и функцию $W_1(q)$, по которой можно восстановить интересующее нас распределение $w_1(\xi)$.

Аналогично для функции распределения по $\xi_1, \ldots, \xi_n$ можно записать

$$w_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) \overset{F}{\longleftrightarrow} W_n(q_1, \ldots, q_n) = \overline{\exp\left\{\sum_{i=1}^{n} iq_i\xi_i\right\}}.$$

Пусть теперь все $\xi_1, \ldots, \xi_n$ — независимые случайные величины, характеризуемые в отдельности одной и той же функцией $w_1(\xi_i)$ (в случае, если $\xi_1, \ldots, \xi_n$ представляют значения $\xi(t)$, взятые в моменты времени $t_1, \ldots, t_n$, эта ситуация реализуется тогда, когда временные аргументы разделены интервалами, превышающими время корреляции $\tau$). Тогда

$$w_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) = \prod_{i=1}^{n} w_1(\xi_i), \quad W_n(q_1, \ldots, q_n) = \prod_{i=1}^{n} W_1(q_i).$$

Если в последней формуле мы положим $q_1 = q_2 = \ldots = q_n = q$,

$$W_n(q, \ldots, q) = \overline{\exp\left\{iq(\xi_1 + \ldots + \xi_n)\right\}} = \tilde{W}_n(q) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(iq)^k}{k!} \overline{\left(\sum_{i=1}^{n} \xi_i\right)^k},$$

то получим характеристическую функцию одномерного распределения по сумме $\Xi_n = \sum_{i=1}^{n} \xi_i$ независимых величин $\xi_i$. Переходя от этой характеристической функции к $\xi$-представлению

$$w(\Xi_n) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq\Xi_n} \tilde{W}_n(q)\, dq,$$

мы получим функцию распределения по значениям суммы $\Xi_n$.

### б) Центральная предельная теорема (частный случай)

Если независимые случайные переменные $\xi_1, \ldots, \xi_n$ характеризуются одной и той же функцией распределения $w_1(\xi)$, имеют нулевые средние значения и конечную отличную от нуля дисперсию $\overline{\xi_i^2} = \overline{\xi^2}$, то вероятность того, что относительная

величина суммы $\sum_{i=1}^{n} \xi_i / \sqrt{n\overline{\xi^2}}$ меньше заданного значения $\zeta$, при $n \to \infty$ стремится к интегралу ошибок $\Phi(\zeta)$,

$$P\left(\frac{1}{\sqrt{n\overline{\xi^2}}}\sum_{i=1}^{n}\xi_i < \zeta\right)\Bigg|_{n\to\infty} \to \Phi(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\zeta} e^{-\zeta'^2/2}d\zeta'.$$

Обобщение на случай $\overline{\xi_i} \neq 0$ несложно, для этого надо заменить $\xi_i \to \xi_i - \overline{\xi_i}$ и $\overline{\xi^2} \to \overline{\xi^2} - (\bar{\xi})^2$.

Итак, пусть имеется некоторое распределение $w_1(\xi)$ такое, что

$$\bar{\xi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi w_1\, d\xi = 0, \quad \overline{\xi^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 w_1(\xi)\, d\xi \ \text{— конечная величина.}$$

Перейдем к безразмерным величинам $x_i = \xi_i / \sqrt{n\overline{\xi^2}}$. Сразу заметим, что это не просто переход к безразмерным переменным, а одновременно и заранее рассчитанное масштабное преобразование, включающее $n^{1/2}$. Тогда, если фурье-сопряженной к $\xi$ величиной является $q$, то для новой переменной $x \leftrightarrow \varkappa = \sqrt{n\overline{\xi^2}}q$ (реализуется известное правило $\xi \cdot q = x \cdot \varkappa$). Поэтому

$$W_1(q) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(iq)^k \overline{\xi^k}}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\varkappa)^k}{k!} \cdot \frac{\overline{\xi^k}}{(n\overline{\xi^2})^{k/2}} = W_1(\varkappa).$$

Характеристическую функцию распределения по величине суммы новых переменных $\sum_{i=1}^{n} x_i$ представим в виде $n$-й степени бесконечного степенного ряда

$$\widetilde{W}_n(\varkappa) = [W_1(\varkappa)]^n = \left(1 - \frac{\varkappa^2}{2n} - i\frac{\overline{\xi^3}\varkappa^3}{6(n\overline{\xi^2})^{3/2}} + \frac{\overline{\xi^4}\varkappa^4}{24n^2(\overline{\xi^2})^2} - \ldots\right)^n.$$

Чтобы бездумно не возводить многочлен в очень большую $n$-ю степень, рассмотрим логарифм этой функции:

$$\ln \widetilde{W}_n(\varkappa) = n \ln\left(1 - \frac{\varkappa^2}{2\pi} - \ldots\right) = -\frac{\varkappa^2}{2} - i\frac{\overline{\xi^3}\varkappa^3}{6n^{1/2}(\overline{\xi^2})^{3/2}} + \frac{\overline{\xi^4}\varkappa^4}{24n(\overline{\xi^2})^2} - \frac{\varkappa^4}{8n} + \ldots$$

(мы учли, что $\ln(1+\alpha) = \alpha - \alpha^2/2 + \ldots$). В пределе $n \to \infty$ при любом конечном $\varkappa$, все слагаемые правой части последнего выражения кроме первого обращаются в нуль, и мы получаем для предельной функции распределения $\widetilde{W}(\varkappa)$ нормальное (гауссово) распределение с единичной дисперсией

$$\ln \widetilde{W}_n(\varkappa)\big|_{n\to\infty} \to -\frac{\varkappa^2}{2}, \quad \widetilde{W}_n(\varkappa)\big|_{n\to\infty} \to e^{-\varkappa^2/2},$$

откуда

$$w(X_n) = w\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\Bigg|_{n\to\infty} \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right\},$$

или, переходя к исходным переменным $\xi_i$,

$$w(\Xi_n) = w\left(\sum_{i=1}^{n} \xi_i\right)\Big|_{n\to\infty} \to \frac{1}{\sqrt{2\pi n\overline{\xi^2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_1\right)^2}{n\overline{\xi^2}}\right\},$$

т. е. распределение по сумме большего числа случайных величин представляет собой гауссово распределение, и сформулированная выше предельная теорема является уже просто следствием такого распределения по величине $\Xi_n$. В дальнейшем изложении мы не будем использовать неудобную в написании большую букву $\Xi$, заменяя ее более удобной $\xi$, предполагая, что по отношению к ней выполнены все условия, оправдывающие гауссовую структуру функции распределения $w(\xi)$.

### в) Одно свойство гауссова распределения

Рассмотрим, безотносительно к предыдущему, более общий случай нескольких случайных величин $(\xi_1, \ldots, \xi_n)$, характеризуемых гауссовым распределением (эти величины не обязательно являются частными значениями какого-то одного процесса $\xi(t)$, а могут относиться к различным физическим характеристикам системы)

$$w_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) = C \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{ij}\lambda_{ij}\xi_i\xi_j\right\} = C\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{ij}\xi_i\lambda_{ij}\xi_j\right\},$$

и покажем, что

$$\sum_j \overline{\xi_i\xi_j}\cdot\lambda_{jl} = \delta_{il}.$$

Если мы введем $n$-компонентный «вектор» $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n)$, матрицу $\mathscr{F} = \|\mathscr{F}_{ij}\|$, элементами которой являются корреляционные функции $\mathscr{F}_{ij} = \overline{\xi_i\xi_j} = \mathscr{F}_{ji}$, матрицу $\lambda = \|\lambda_{ij}\|$ и единичную матрицу $I = \|\delta_{ij}\|$, то написанное выше гауссово распределение и интересующее нас его свойство запишутся так

$$w_n(\xi) = C\exp\left\{-\frac{1}{2}\xi\lambda\xi\right\}, \quad \mathscr{F}\cdot\lambda = I.$$

Пусть имеется линейное преобразование $A$ и обратное ему $a$,

$$\xi_i = \sum_k A_{ik}\eta_k = \sum_k \eta_k A_{ki}, \quad \eta_k = \sum_j a_{kj}\xi_j, \quad \sum_k A_{ik}a_{kj} = \delta_{ij},$$

или в матричной записи

$$\xi = A\eta = \eta A, \quad \eta = a\xi = \xi a, \quad Aa = I,$$

которое диагонализует квадратичную форму по $\xi$,

$$\xi\lambda\xi = \eta A\lambda A\eta = \eta\tilde{\lambda}\eta,$$

где $\tilde{\lambda} = \|\tilde{\lambda}_k\delta_{ik}\|$ — диагональная матрица. Тогда

$$w(\eta_1, \ldots, \eta_n) = C\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_k \tilde{\lambda}_k\eta_k^2\right\} = \prod_k w(\eta_k),$$

причем

$$\overline{\eta_k^2} = \frac{1}{\tilde{\lambda}_k}, \quad \overline{\eta_k\eta_i} = \overline{\eta_k}\cdot\overline{\eta_i} = 0, \quad k \neq i,$$

т. е. матрица $f = \|f_{ij}\| = \|\overline{\eta_i \eta_j}\|$ диагональна,

$$f_{ij} = \overline{\eta_i \eta_j} = \overline{\eta_i^2}\delta_{ij} = \frac{1}{\lambda_i}\delta_{ij},$$

причем в этом диагональном представлении сразу имеем

$$f\tilde{\lambda} = I.$$

Перейдем к переменным $\xi$, учтя, что $\mathscr{F} = AfA$:

$$\mathscr{F}\lambda = \mathscr{F}\lambda I = AfA\lambda Aa = Af\tilde{\lambda}a = Aa = I,$$

что и требовалось доказать.

### г) Зависимость от времени корреляционной функции случайного гауссова стационарного марковского процесса

Вернемся к исходной схеме:

$$t_1 < t_2 < \ldots < t_n, \quad \xi = \xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n.$$

Если процесс $\xi(t)$ марковский, то

$$P_3(\xi_1, \xi_2 \mid \xi_3) = \frac{w_3(\xi_1, \xi_2, \xi_3)}{w_2(\xi_1, \xi_2)} = P_2(\xi_2 \mid \xi_3),$$

т. е. отношение $w_3/w_2$ не зависит от $\xi_1$. Если процесс гауссовый, то это отношение можно записать в виде

$$\frac{w_3(\xi_1, \xi_2, \xi_3)}{w_2(\xi_1, \xi_2)} = \frac{C_3}{C_2} \exp\left\{ -\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3} \lambda_{ij}^{(3)}\xi_i\xi_j + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{2} \lambda_{ij}^{(2)}\xi_i\xi_j \right\}.$$

Чтобы эта функция не зависела от $\xi_1$, необходимо, чтобы коэффициенты $\lambda_{11}$ и $\lambda_{12}$ были одинаковыми для распределений $w_2$ и $w_3$, а коэффициент $\lambda_{13} = 0$. Распишем полученное в предыдущем пункте условие

$$\sum_{j=1}^{3} \mathscr{F}_{ij}^{(3)}\lambda_{jl} = \delta_{il}$$

для случая $l = 1, i = 1, 2, 3$:

$$\mathscr{F}_{11}\lambda_{11} + \mathscr{F}_{12}\lambda_{21} + \mathscr{F}_{13}\lambda_{31} = 1,$$

$$\mathscr{F}_{21}\lambda_{11} + \mathscr{F}_{22}\lambda_{21} + \mathscr{F}_{23}\lambda_{31} = 0,$$

$$\mathscr{F}_{31}\lambda_{11} + \mathscr{F}_{32}\lambda_{21} + \mathscr{F}_{33}\lambda_{31} = 0.$$

Вообще говоря, это три «уравнения» для величин $\lambda_{11}$, $\lambda_{12}$ и $\lambda_{13}$. Но «решение» $\lambda_{13} = 0$ задано заранее. Поэтому нетривиальная возможность для $\lambda_{11}$ и $\lambda_{12}$ существует уже не при всех $\mathscr{F}_{ij}$. Сокращение общего числа уравнений до двух возможно в случае совпадения двух последних однородных уравнений. Условие «нетривиальности» их решения по отношению к $\lambda_{11}$ и $\lambda_{12}$ (обращение их в нуль невозможно в силу первого уравнения) дает условие, которому должны удовлетворять корреляционные функции:

$$\mathscr{F}_{32}\mathscr{F}_{21} - \mathscr{F}_{31}\mathscr{F}_{22} = 0.$$

Для однородного во времени стационарного процесса

$$\mathscr{F}_{ij} = \overline{\xi(t_i)\xi(t_j)} = \mathscr{F}(t_j - t_i),$$

поэтому имеем

$$\mathscr{F}(0)\mathscr{F}(t_3 - t_1) = \mathscr{F}(t_3 - t_2)\mathscr{F}(t_2 - t_1), \quad t_1 < t_2 < t_3.$$

Решение этого уравнения (оно сводится к дифференциальному, например, при дифференцировании его по $t_2$, которое можно записать как $\frac{\partial \ln \mathscr{F}(t)}{\partial t} = \text{const}$ при всех $t$) единственно:

$$\mathscr{F}(t) = \mathscr{F}(0)e^{-\gamma t}.$$

Мы выбрали здесь знак в экспоненте так, чтобы при $\gamma > 0$ решение для $\mathscr{F}(t)$ соответствовало бы физически осмысленному поведению корреляционной функции случайного процесса, которая должна стремиться к нулю при $t \to \infty$.

Доказанное выше свойство корреляционной функции $\mathscr{F}(t)$ стационарного марковского гауссова процесса называют теоремой Дуба (J. L. Doob, 1944), а вариант ее доказательства принадлежит Марку Кацу (M. Kac).

Сделаем несколько замечаний по поводу вида функции $\mathscr{F}(t)$. Во-первых, результат, который был получен нами для случая $t > 0$ (т. е. $t_2 > t_1$), естественным образом распространяется на случай $t < 0$ (для этого просто надо поменять $t_1$ и $t_2$ местами, тогда $t_2 < t_1$). Имеем

$$\mathscr{F}(-t) = \mathscr{F}(t) = \mathscr{F}(|t|).$$

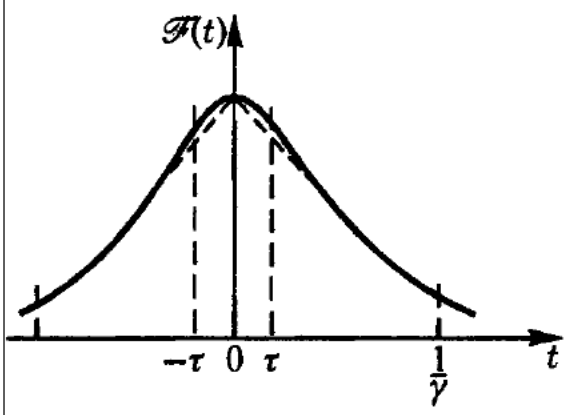



**Рис. 85.** График зависимости корреляционной функции $\mathscr{F}(t) = \overline{\xi(t_1)\xi(t_2)}$ от интервала времени $t = t_2 - t_1$. Область $-\tau < t < \tau$ преувеличена для наглядности

Во-вторых, $\mathscr{F}(t)$ как функция, зависящая от модуля $|t|$, имеет разрыв производной в точке $t = 0$. Однако полученный результат справедлив только для марковского случайного процесса, а это свойство процесса возникает во временной шкале определенной грубости (см. гл. 2, § 1). Поэтому полученное в области точки $t = 0$ поведение функции $\mathscr{F}(t)$ является интерполяцией зависимости, справедливой только начиная с некоторого $t > \tau$, к значению $\mathscr{F}(0)$ (рис. 85).

С другой стороны, из самых общих соображений ясно, что в функции $\overline{\xi(t_1)\xi(t_2)} = \mathscr{F}(t_2 - t_1)$ разрыву производной просто неоткуда взяться. Оценку действительного значения производной функции $\mathscr{F}(t)$ в точке $t = 0$ можно произвести, только войдя внутрь $\tau$-области. Полагая $t_1 = 0$ и $t_2 = t$, получим, что $\dot{\mathscr{F}}(t) = \overline{\xi\dot{\xi}(t)}$. Но при $t < \tau$, т. е. в области, в которой допустима только исходная механическая шкала времени, при $t \to 0$ смещение $\xi$ пропорционально скорости $\dot{\xi}$ и временному аргументу этого смещения, поэтому

$$\dot{\mathscr{F}}(t)\big|_{t\to 0} = \overline{\xi(0)\dot{\xi}(t)}\big|_{t\to 0} = \overline{\xi(-t)\cdot\dot{\xi}(0)}\big|_{t\to 0} = -(\dot{\xi}(0))^2 \cdot t\big|_{t\to 0} \to 0,$$

т. е. график $\mathscr{F}(t)$ в точке $t = 0$ имеет горизонтальную касательную, как это и изображено на рис. 85.

Заметим, что в § 1 гл. 2 мы, за неимением лучшего, использовали ступенчатую аппроксимацию для функции корреляции $\varphi(t)$. Вместо этой ступеньки мы могли бы теперь использовать полученную выше зависимость $\varphi(t) = \varphi_0 e^{-|t|/\tau}$. Естественно, что это привело бы нас в грубой шкале $t \gg \tau$ к тем же самым результатам, что и полученные с помощью упрощенной модели $\varphi(t)$.

## § 5. Спектральные представления для случайной переменной и корреляционной функции

Пусть случайный процесс $\xi(t)$ таков, что $\overline{\xi(t)} = 0$ (если $\bar{\xi} \neq 0$, то под $\xi(t)$ следует понимать отклонение $\xi - \bar{\xi}$). Определим так называемое спектральное представление величины $\xi(t)$ следующим образом:

$$\xi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \xi_\omega e^{-i\omega t}, \qquad \xi_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \xi(t) e^{i\omega t - \varepsilon|t|}\Big|_{\substack{\varepsilon>0,\\ \varepsilon\to 0}}.$$

Введенная здесь $\varepsilon$-процедура обеспечивает математическое существование величины $\xi_\omega$ как преобразования Фурье от функции $\xi(t)$, не имеющей необходимого для этого «убывающего» поведения на $t \to \pm\infty$. (Иной, но в конечном счете эквивалентный способ определения фурье-образа случайной переменной $\xi(t)$ приведен в обсуждении в конце главы, см. § 9.) Легко видеть, что если $\xi(t) = \xi^*(t)$ — действительная случайная величина, то $\xi_\omega^* = \xi_{-\omega}$ (это ограничение действительными случайными переменными не обязательно).

Корреляционная функция стационарного процесса $\xi(t)$

$$\overline{\xi^*(t_0)\xi(t_0 + t)} = \mathscr{F}(t_0, t_0 + t) = \mathscr{F}(t)$$

тоже может быть представлена в виде спектрального разложения

$$\mathscr{F}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) e^{-i\omega t}, \qquad J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \mathscr{F}(t) e^{i\omega t - \varepsilon|t|}\Big|_{\substack{\varepsilon>0,\\ \varepsilon\to 0}};$$

$$\mathscr{F}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) = \overline{\xi^2},$$

($\varepsilon$-процедура здесь сохранена на тот, вообще говоря, нефизический случай, когда корреляционная функция $\mathscr{F}(t)$ не имеет достаточно быстрого убывания при $t \to \infty$, т. е. когда время корреляции бесконечно). Возможность такого представления есть основное содержание так называемой теоремы Винера—Хинчина (А. Я. Хинчин, 1934; N. Wiener, 1940-е гг.). Спектральную плотность $J(\omega)$ иногда называют (в задачах радиотехники) «спектром мощности».

В предложенном варианте спектральных представлений $-\infty < \omega < +\infty$ и $-\infty < t < +\infty$. В таком симметричном варианте физические частоты определяются значениями $|\omega|$, а зависимость от времени при $t < 0$ определяется как

$$\mathscr{F}(-t) = \mathscr{F}(t) = \mathscr{F}(|t|),$$

откуда автоматически следует четность и действительность спектральной плотности:

$$J(\omega) = J^*(\omega) = J(-\omega).$$

Используем теперь спектральное представление для случайной переменной $\xi$ и корреляционной функции $\mathscr{F}(t)$ для того, чтобы получить условие стационарности случайного процесса. Имеем

$$\mathscr{F}(t) = \overline{\xi^*(t_0)\xi(t + t_0)} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left( \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, \overline{\xi_\omega \xi_{\omega'}^*}\, e^{-i(\omega-\omega')t_0} \right) e^{-i\omega t} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) e^{-i\omega t}.$$

Сопоставляя выписанные выражения, замечаем, что исчезновение зависимости от $t_0$ в первых из них (т. е. условие стационарности процесса $\xi(t)$, который представлен в этой формуле фурье-амплитудами $\xi_\omega$ и $\xi_{\omega'}$) возможно только в случае, когда величина $\overline{\xi_\omega \xi^*_{\omega'}} \cdot e^{i(\omega'-\omega)t_0}$ пропорциональна $\Delta$-функции $\delta(\omega - \omega')$. Тогда экспоненту, зависящую от $t_0$, можно заменить единицей, и условие стационарности приобретает вид

$$\overline{\xi_\omega \xi^*_{\omega'}} = J(\omega)\,\delta(\omega - \omega').$$

В качестве примера рассчитаем спектральную плотность гауссового стационарного марковского процесса. Распространяя полученный нами в предыдущем параграфе результат для $\mathscr{F}(t)$ на область $t < 0$, имеем (рис. 86)

$$\mathscr{F}(t) = \mathscr{F}(0)e^{-\Gamma|t|}.$$

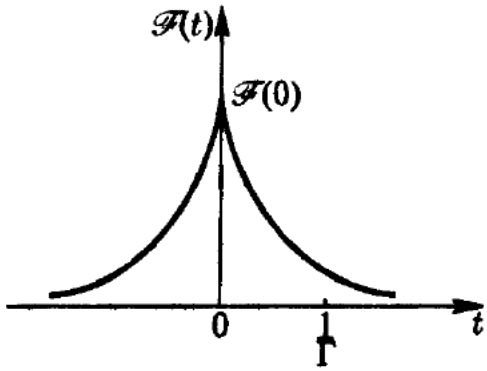



**Рис. 86.** Временная корреляционная функция гауссова случайного процесса

Вычислим теперь соответствующую этой зависимости спектральную плотность

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathscr{F}(0)e^{-\Gamma|t|+i\omega t}\,dt = \frac{\mathscr{F}(0)}{2\pi}\left[\int_{-\infty}^{0} e^{(\Gamma+i\omega)t}\,dt + \int_{0}^{\infty} e^{-(\Gamma-i\omega)t}\,dt\right];$$

беря интегралы, получим

$$J(\omega) = \frac{\mathscr{F}(0)\Gamma}{\pi(\omega^2+\Gamma^2)} = J(0)\cdot\frac{\Gamma^2}{\omega^2+\Gamma^2},$$

где

$$J(0) = \frac{\mathscr{F}(0)}{\pi\Gamma}.$$

График этой функции достаточно характерен (рис. 87).

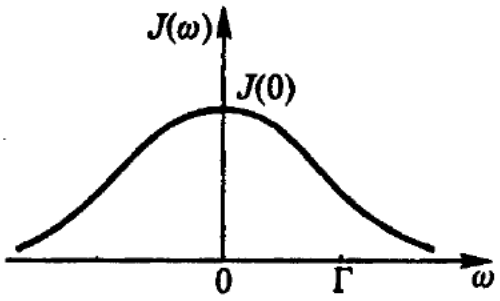



**Рис. 87.** Спектральная плотность гауссова случайного процесса

Заметим, что при увеличении времени корреляции $1/\Gamma$, т. е. при $\Gamma \to 0$, в спектральной плотности $J(\omega)$ остается только одна «линия» $\omega = 0$:

$$J(\omega)|_{\Gamma\to 0} \to \mathscr{F}(0)\,\delta(\omega).$$

Наоборот, при $\Gamma \to \infty$, или $1/\Gamma \to 0$ (что физически соответствует переходу к более грубой шкале времени, когда $t \gg 1/\Gamma$ и $\Delta t \gg 1/\Gamma$) спектральная плотность для конечного интервала частот $\Delta\omega = \omega \ll \Gamma$ превращается в константу

$$J(\omega) \cong J(0)$$

(напомним, что $J(\omega)$ — интегрируемая функция и равняться константе во всем интервале частот $-\infty < \omega < +\infty$ в принципе не может). Это так называемый «белый шум». Такое приближение для спектральной плотности $J(\omega)$ может быть использовано только в том случае, когда полоса рабочих частот $\Delta\omega_{эфф}$, вырезаемая или прибором, или какой-либо функцией, стоящей вместе с $J(\omega)$ под знаком интеграла, уже величины $\Gamma$, $\Delta\omega_{эфф} \ll \Gamma$. Во временном представлении белому шуму соответствует так называемый $\delta$-коррелированный случайный процесс

$$\mathscr{F}(t) = 2\pi J(0)\,\delta(t).$$

## § 6. Смещение во времени случайной величины и формула Эйнштейна

Рассмотрим процесс $\xi(t)$, представляющий случайные отклонения некоторой величины от своего среднего значения. Имеем поэтому $\bar{\xi} = 0$. Определим случайную величину, называемую «смещением» $\xi(t)$ (или «накоплением» $\xi(t)$),

$$\eta(t) = \int_0^t \xi(t')\, dt'.$$

Пусть $\xi(t)$ представляет собой стационарный случайный процесс. Запишем для этого случая смещение во времени (или накопление) среднего квадрата величины $\eta$:

$$\overline{\eta^*(t)\eta(t)} = \overline{|\eta(t)|^2} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2\, \overline{\xi^*(t_2)\xi(t_1)} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2\, \mathscr{F}(t_1 - t_2).$$

Записывая корреляционную функцию $\mathscr{F}(t_1 - t_2)$ с помощью спектрального представления и беря интеграл по $t_1$ и $t_2$,

$$\overline{|\eta(t)|^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2\, e^{-i\omega(t_1 - t_2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) \frac{1 - e^{i\omega t}}{-i\omega} \cdot \frac{1 - e^{-i\omega t}}{i\omega},$$

получим

$$\overline{|\eta(t)|^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \frac{2(1 - \cos(\omega t))}{\omega^2} J(\omega).$$

Пусть спектральная плотность $J(\omega)$ имеет вид, определенный в предыдущем параграфе,

$$J(\omega) = J(0) \frac{\Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2}.$$

В этом случае величину $|\eta(t)|^2$ можно рассчитать до конца. Введем безразмерные величины $\alpha = \Gamma t$ и $x = \omega t$. Тогда

$$\overline{|\eta(t)|^2} = 2\pi J(0)\, t \cdot \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{1 - \cos x}{x^2} \cdot \frac{\alpha^2}{x^2 + \alpha^2} =$$

$$= 2\pi J(0)\, t \cdot \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (1 - \cos x) \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x^2 + \alpha^2} \right) = 2\pi J(0)\, t \cdot (I_0 - I_\alpha).$$

При взятии интеграла $I_\alpha$ выберем соответствующее лемме Жордана замыкание контура интегрирования на комплексной $\tilde{x}$-плоскости полуокружностью сверху (рис. 88). Тогда сразу получим, беря вычет в точке $\tilde{x} = i\alpha$,

$$I_\alpha = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{1 - \cos x}{x^2 + \alpha^2} = \operatorname{Re} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{1 - e^{ix}}{(x + i\alpha)(x - i\alpha)} = \frac{1}{\pi} \cdot 2\pi i\, \frac{1 - e^{-\alpha}}{2i\alpha} = \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha}.$$

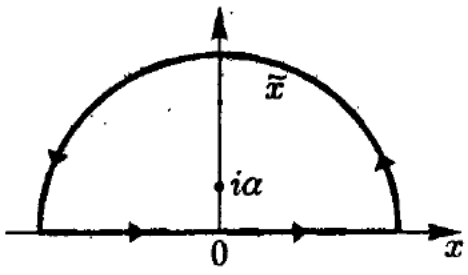



**Рис. 88.** Контур интегрирования при расчете интеграла $I_\alpha$

При $\alpha \to 0$ имеем $I_\alpha \to I_0 = 1$, и мы получаем окончательно

$$\overline{|\eta(t)|^2} = 2\pi J(0)\, t \left(1 - \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma t}\right).$$

Учитывая, что

$$\pi J(0)\Gamma = \mathscr{F}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\, d\omega = \overline{\xi^2},$$

получим в случае малых $t$, таких, что $\Gamma t \ll 1$,

$$\overline{|\eta(t)|^2} \cong \pi J(0)\Gamma\, t^2 = \overline{\xi^2}\, t^2$$

(как бы «механический» результат, являющийся следствием соотношения $\eta(t) = \xi \cdot t$, связывающего смещение и скорость при малых $t$), а в случае больших $t$, $\Gamma t \gg 1$,

$$\overline{|\eta(t)|^2} \cong 2\pi J(0)\, t = \frac{2\overline{\xi^2}}{\Gamma} \cdot t.$$

Это — уже формула Эйнштейна (см. гл. 2, § 1). График функции приведен на рис. 89.

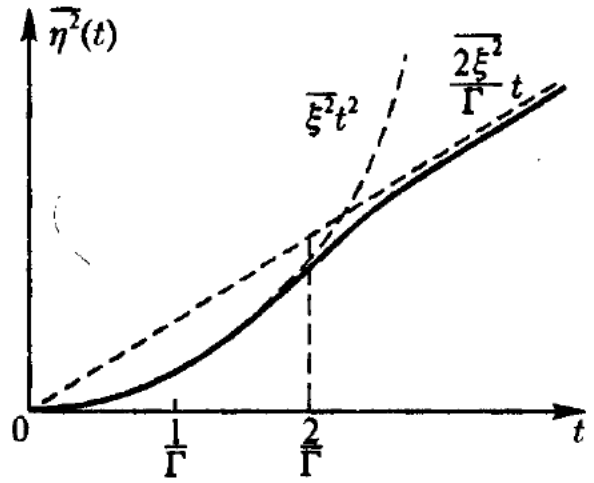



**Рис. 89.** Зависимость среднего квадрата смещения случайной величины от времени

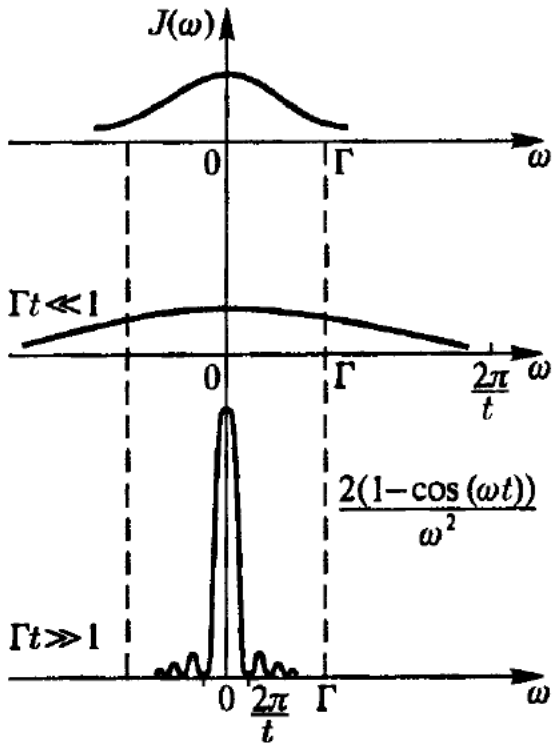



**Рис. 90.** Структура подынтегральных выражений, определяющих величину $\overline{\eta^2(t)}$ в случаях $\Gamma t \ll 1$ и $\Gamma t \gg 1$

Эту оценку величины $\overline{|\eta(t)|^2}$ при $\Gamma t \ll 1$ и $\Gamma t \gg 1$ можно было сделать и не прибегая к конкретному виду функции $J(\omega)$ (необходимо только знать величину $J(0)$ и ширину спектральной плотности $\Gamma$). При $\Gamma t \ll 1$, как это видно на рис. 90, область интегрирования по $\omega$ в интеграле для $\overline{|\eta(t)|^2}$ определяется функцией $J(\omega)$, причем в этой области $\frac{2(1-\cos(\omega t))}{\omega^2} \sim t^2$. Поэтому при $\Gamma t \ll 1$

$$\overline{|\eta(t)|^2} \cong t^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) = \overline{\xi^2} t^2.$$

При больших $t$, когда $\Gamma t \gg 1$ (шкала брауновского движения), область интегрирования по $\omega$ определяется функцией $\frac{2(1-\cos(\omega t))}{\omega^2}$, внутри которой «шум» переменной $\xi$ можно считать «белым», $J(\omega) \cong J(0)$, и мы сразу получаем формулу Эйнштейна

$$\overline{|\eta(t)|^2} \cong 2\pi J(0)\, t \cdot \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1-\cos x}{x^2}\, dx = 2\pi J(0)\, t = \frac{2\overline{\xi^2}}{\Gamma} \cdot t.$$

## § 7. Применение к брауновскому трансляционному движению

В качестве простейшего приложения метода спектральных разложений, называемого также методом Райса (S. Rice, 1940-е гг.), рассмотрим знакомое нам уже по гл. 2 брауновское одномерное движение. В результате проведенного в главе 2 физического анализа системы мы выявили следующее расположение характерных временных интервалов: $\tau \equiv 1/\Gamma_0 \ll \tau_M \equiv 1/\Gamma$, где $\tau$ — время корреляции случайной силы $F(t)$, $\tau_M = 1/\Gamma$ — время установления стационарного случайного процесса для импульса $p(t)$. Все рассмотрение задачи методом спектральных разложений представляется как последовательность частных случаев, соответствующих все возрастающим интервалам времени $t$.

1) $1/\Gamma_0 \ll t \ll 1/\Gamma$ — случайный процесс $F(t)$ стал стационарным, а случайный процесс $p(t)$ еще не стал таковым. Для спектральной плотности стационарного процесса $F(t)$ положим для определенности

$$J(\omega) = \frac{\mathscr{F}(0) \cdot \Gamma_0}{\pi(\omega^2 + \Gamma_0^2)} = J(0)\frac{\Gamma_0^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2}.$$

В рассматриваемом случае $\xi(t) = F(t)$ — случайная стационарная сила, действующая на частицу, смещение $\eta(t) = p(t)$ — ее импульс. Обозначим чисто формально $J(0) = \gamma\theta/\pi$ (т. е. просто введем вместо $J(0)$ величину $\gamma$), тогда согласно результату, полученному для $\overline{|\eta(t)|^2}$ в предыдущем параграфе, получаем формулу Эйнштейна для $p^2$:

$$\overline{p^2(t)} \cong 2\theta\gamma t.$$

Конкретная структура спектральной плотности $J(\omega)$ случайного процесса $F(t)$ на этом результате не сказывается.

2) Выясним теперь, что такое $\gamma$, т. е. чему равна величина $J(0)$. Пусть $t \gg \tau = 1/\Gamma$, где $\Gamma$ — коэффициент «вязкости» в уравнении

$$\dot{p} + \Gamma p = F(t).$$

В указанном промежутке $t$ процесс $p(t)$ является уже стационарным. В «спектральной» форме это уравнение имеет вид алгебраического уравнения для фурье-компонент

$$-i\omega p_\omega + \Gamma p_\omega = F_\omega, \quad \text{или} \quad p_\omega = \frac{F_\omega}{\Gamma - i\omega}.$$

Используя теперь условие стационарности случайного процесса, полученное в § 5, имеем по отношению к процессам $F(t)$ и $p(t)$ одновременно

$$\overline{p_\omega p^*_{\omega'}} = \frac{1}{\Gamma^2 + \omega^2}\overline{F_\omega F^*_{\omega'}} = \frac{J(\omega)}{\Gamma^2 + \omega^2}\delta(\omega - \omega') = J_p(\omega)\,\delta(\omega - \omega').$$

Подсчитаем теперь с помощью полученной спектральной плотности $J_p(\omega)$ величину $\overline{p^2}$ (рис. 91):

$$\overline{p^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\Gamma^2+\omega^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\gamma\theta}{\pi}\Gamma_0^2 \frac{1}{(\omega+i\Gamma_0)(\omega-i\Gamma_0)} \cdot \frac{1}{(\omega+i\Gamma)(\omega-i\Gamma)} =$$

$$= \frac{\gamma\theta\Gamma_0^2}{\pi} \cdot 2\pi i \left( \frac{1}{\Gamma_0^2-\Gamma^2} \cdot \frac{1}{2i\Gamma} + \frac{1}{\Gamma^2-\Gamma_0^2} \cdot \frac{1}{2i\Gamma_0} \right).$$

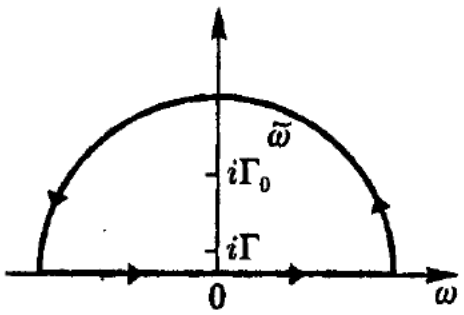



**Рис. 91.** Контур интегрирования на комплексной $\tilde{\omega}$-плоскости при расчете величины $\overline{p^2}$

В рассматриваемом нами случае $\Gamma_0 \gg \Gamma$ (или $\tau \ll \tau_M$) вторым слагаемым в скобках можно пренебречь, а в первом — положить $\Gamma_0^2 - \Gamma^2 \cong \Gamma_0^2$. Тогда величина $\Gamma_0$ вновь выпадает из рассмотрения, и мы получаем

$$\overline{p^2} = \frac{\gamma\theta}{\Gamma}.$$

Но так как мы знаем, что $\overline{p^2} = m\theta$ в случае установления равновесного распределения по импульсам, то выходит, что введенный нами «неизвестный» коэффициент $\gamma = m\Gamma = 6\pi R\eta$ действительно есть та самая величина, которая обозначалась этой же буквой в гл. 2.

3) $t \gg 1/\Gamma$. В этой шкале времени $p(t)$ — случайный стационарный процесс, характеризуемый спектральной плотностью с уже известным ее значением в точке $\omega = 0$:

$$J_p(\omega) = \frac{J(\omega)}{\Gamma^2+\omega^2}, \quad J_p(0) = \frac{\gamma\theta}{\pi} \cdot \frac{1}{\Gamma^2}.$$

Полагая теперь $\xi(t) = p(t)$, а смещение $\eta(t) = mx(t)$, получим сразу

$$\overline{x^2(t)} = \frac{1}{m^2} \cdot 2\pi \frac{\gamma\theta}{\pi} \frac{1}{\Gamma^2} t = \frac{2\theta}{\gamma} t$$

— это формула Эйнштейна для смещения броуновской частицы (в грубой шкале $t \gg 1/\Gamma$).

Сделаем небольшое замечание по поводу продемонстрированной методики. Мы выбрали в качестве исходного момента гауссовую спектральную плотность $J(\omega)$, характеризующую случайное воздействие $F(t)$, и получили сразу, что процесс $p(t)$, став при $t \gg 1/\Gamma$ стационарным, гауссовым в строгом понимании уже не является, так как

$$J_p(\omega) = J(\omega) \cdot \frac{1}{\Gamma^2+\omega^2} = \frac{\gamma\theta}{\pi} \frac{\Gamma_0^2}{\omega^2+\Gamma_0^2} \cdot \frac{1}{\Gamma^2+\omega^2}.$$

Спасает положение предельное соотношение $\Gamma_0 \gg \Gamma$. Действительно, вне зависимости от конкретной структуры функ-

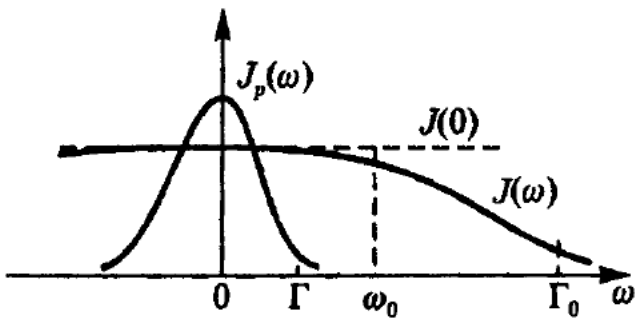



**Рис. 92.** Сравнительные графики спектральных плотностей $J(\omega)$, характеризующей случайное силовое воздействие на частицу, и $J_p(\omega)$, характеризующей изменение ее импульса $p(t)$ в результате этого случайного воздействия в случае $\Gamma_0 \gg \Gamma$

ции $J(\omega)$ спектральная плотность $J_p(\omega)$ определяется двумя сомножителями, изображенными на рис. 92, из которого ясно, что при $\Gamma_0 \gg \Gamma$ шум $J(\omega)$ в представленной конструкции можно аппроксимировать белым, т. е. положить $J(\omega) = J(0)$, а гауссовость процесса $p(t)$ будет обусловлена не деталями $J(\omega)$, а множителем $1/(\Gamma^2 + \omega^2)$, возникающим как следствие использованного нами уравнения Ланжевена для $p(t)$:

$$J_p(\omega) \cong \frac{\gamma\theta}{\Gamma} \frac{\Gamma/\pi}{\Gamma^2 + \omega^2}, \quad \overline{p^2} = \int J_p(\omega)\, d\omega = \frac{\gamma\theta}{\Gamma} = m\theta.$$

## § 8. Формула Найквиста

Предположим, что с помощью некоторого фильтра в спектральной плотности $J(\omega)$ случайного стационарного процесса $\xi(t)$ сохранена только полоса частот $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ в том диапазоне $(0, \omega_0)$, где $\omega_0 \ll \Gamma$, в котором спектральную плотность можно аппроксимировать константой $J(\omega) \cong J(0)$ («белый» шум, рис. 93). Тогда с помощью обрезанной спектральной интенсивности

$$J_{\Delta\omega}(\omega') = \begin{cases} J(0), & \text{если } \omega \leqslant |\omega'| \leqslant \omega + \Delta\omega, \\ 0 & \text{в иных случаях,} \end{cases}$$

можно определить стационарный «шум» величины $\xi^2$ в данной полосе частот

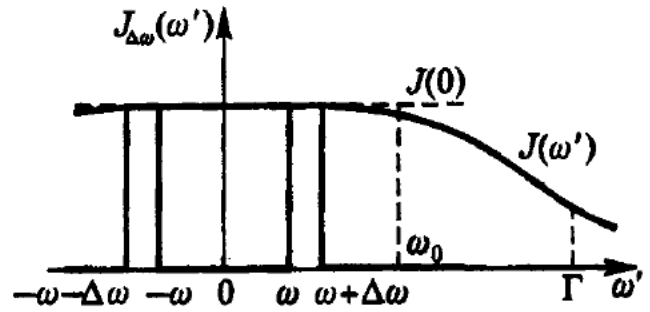



**Рис. 93.** Выбор полосы частот $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ при выводе формулы Найквиста

$$\overline{\xi^2}\big|_{\Delta\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' J_{\Delta\omega}(\omega') \cong 2J(0)\Delta\omega.$$

Заметим, что эту величину можно связать с другими характеристиками случайного процесса $\xi(t)$, в частности, со средней величиной $\overline{\xi^2}$ во всем диапазоне частот и с коэффициентом при $t$ в формуле Эйнштейна для дисперсии смещения $\xi$-процесса $\eta(t)$. Полагая процесс $\xi(t)$ гауссовым, имеем согласно § 5, 6

$$J(0) = \frac{\overline{\xi^2}}{\pi\Gamma} = \frac{\overline{\eta^2(t)}}{2\pi t},$$

откуда получаем сразу два варианта для $\overline{\xi^2}\big|_{\Delta\omega}$:

$$\overline{\xi^2}\big|_{\Delta\omega} = \frac{2\overline{\xi^2}}{\Gamma} \cdot \frac{\Delta\omega}{\pi} = \frac{\overline{\eta^2(t)}}{t} \cdot \frac{\Delta\omega}{\pi}.$$

Это и есть формула Найквиста, записанная в несколько абстрактном виде.

Используем ее прежде всего для системы, рассмотренной в предыдущем параграфе. Стохастическое уравнение движения для импульса броуновской частицы имело простейшую структуру (уравнение первого порядка)

$$\dot{p} + p\Gamma = F(t), \quad \Gamma = \frac{\gamma}{m}.$$

При $t \gg \tau = 1/\Gamma_0$ процесс случайного воздействия на частицу $F(t)$ становится стационарным, а процесс $p(t)$ — стационарным и гауссовым (см. также гл. 2, задача 28) при $t \gg \tau_M = 1/\Gamma$. Из физических соображений мы имеем $\Gamma \ll 1/\tau$.

Условие $\overline{p^2}/(2m) = \theta/2$ при $t \gg 1/\Gamma$ определяло нам значение в точке $\omega = 0$ спектральной плотности $J(\omega)$ процесса $\xi = F(t)$:

$$J(0) = \frac{\gamma\theta}{\pi}$$

или коэффициент в формуле Эйнштейна для $\eta(t) = p(t)$:

$$\overline{p^2(t)} = 2\theta\gamma t, \quad t \ll \frac{1}{\Gamma}.$$

Заметим, что для определения $\overline{\xi^2} = \overline{F^2(t)}$ сведений, включенных в стохастическое уравнение, недостаточно, необходимо привлечь еще один параметр — ширину спектральной интенсивности этого процесса $\Gamma_0 = 1/\tau$. Имеем

$$\overline{F^2} = \pi\Gamma_0 J(0) = \frac{\gamma\theta}{\tau},$$

что полностью согласуется с использованным нами в § 1 гл. 2 условием $\varphi\tau/(2\Gamma) = \overline{p^2} = m\theta$ (см. также гл. 2, задачу 2).

Согласно формуле Найквиста (после сделанных напоминаний — любому ее варианту) имеем для оценки теплового шума случайного воздействия на броуновскую частицу в полосе частот $\Delta\omega$, выбираемой произвольно внутри диапазона $(0, \omega_0)$, величину

$$\overline{F^2}\big|_{\Delta\omega} = 2\gamma\theta\frac{\Delta\omega}{\pi},$$

определяемую значениями только макроскопических параметров (температура, коэффициент вязкости среды, размер броуновской частицы).

Перейдем теперь от свободного броуновского движения частицы — несколько формального примера, на котором было удобно представить всю схему рассуждений, к физически более интересному случаю, для которого формула Найквиста и была впервые установлена, — к оценке теплового шума ЭДС на концах сопротивления $R$. Включим данное сопротивление в электрическую цепь так, чтобы реализовалась рассмотренная выше схема. Самый простой вариант такой цепи, эквивалентная схема которого представлена на рис. 94, — короткозамкнутое сопротивление (вариант с разомкнутым сопротивлением рассмотрен в задаче 17). Имеем для тока $I$

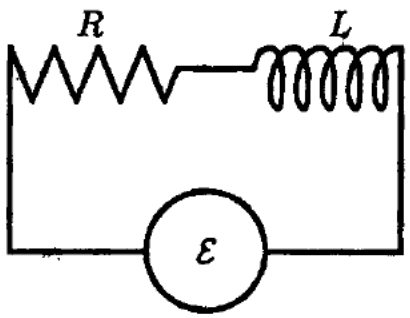



**Рис. 94.** Эквивалентная электрическая схема короткозамкнутого сопротивления с генератором теплового шума ЭДС $\mathcal{E}$

$$L\dot{I} + RI = \mathcal{E}, \quad \frac{L\dot{I}^2}{2} = \frac{\theta}{2}.$$

Обозначая $p = LI$, $m = L$, $\Gamma = R/L$, имеем сразу оценку шума ЭДС в интервале частот $\Delta\omega$ (опять — только через макроскопические величины)

$$\overline{\mathcal{E}^2}\big|_{\Delta\omega} = 2R\theta\frac{\Delta\omega}{\pi}.$$

Это и есть собственно формула Найквиста (H. Nyquist, 1928). Ее же можно получить и при других вариантах выбора электрической цепи (см. задачу 17), в которой участвует данное сопротивление. Использование спектральной техники — это лишь удобный прием ее получения, и мы видели (гл. 1, задача 28), что формула для теплового шума ЭДС сопротивления, находящегося в состоянии равновесия с термостатом, может быть получена из общих соображений, минуя процедуру частотных разложений, предположение о гауссовости случайного процесса и т. д.

## § 9. Обсуждение

Еще раз подчеркнем некоторые моменты проведенного в этой главе исследования.

1) Не располагая каким-либо общим аппаратом, из которого можно было бы как в частном случае получить необходимые функции распределения, нам пришлось, исходя из самых общих соображений, последовательно сужая класс рассматриваемых процессов и накладывая все большее число дополнительных условий на систему, прийти к замкнутому формализму, описывающему гауссовый марковский случайный процесс. Это, конечно, весьма частный случай случайного процесса, но физические основания принять эти ограничения были — мы их заимствовали из гл. 2. Может быть, экономнее было бы просто декларировать необходимые конструкции для функции распределения или уравнения для них, но такой метод построения теории (который можно оправдать только с практической точки зрения, но никак не с методической и научной) не выявил бы физических условий применимости аппарата.

2) Изложенная в главах 2 и 3 теория — это теория неравновесных процессов (конечно, только для систем определенного типа). Один из моментов ее построения — это условие, чтобы получаемые с ее помощью средние величины при наступлении стационарности случайного процесса (формально при $t \to \infty$) переходили бы в средние, рассчитанные по методу Гиббса.

3) Во второй половине главы (§ 4–6) мы познакомились с техникой спектральных разложений. Она имеет большое распространение, так как удобна при рассмотрении конкретных вопросов. Общие идеи этого метода, которые естественным образом возникли в недрах теории колебаний, оказались весьма универсальными и используются последние десятилетия (в различных модификациях) во многих разделах теоретической физики, особенно в квантовой теории, квантовой статистике и т. д.

4) Остановимся на несколько иной точке зрения на процедуру введения частотных представлений в теории случайных процессов. В § 5 мы сформулировали $\varepsilon$-процедуру с тем, чтобы обеспечить существование фурье-образа функции $\xi(t)$, не имеющей свойства достаточно быстро убывать при $|t| \to \infty$ (эта функция вообще даже не убывает, она блуждает около значения $\xi = 0$). Эта процедура является частным случаем более общей, заключающейся в замене исходной функции $\xi(t)$ на другую:

$$\xi(t) \to \xi(t) \cdot g(t) = \xi(t; g),$$

где $g(t)$ — регулярная функция, обеспечивающая существование фурье-образа $\xi_\omega$ и практически равная единице для конечных $t$ (рис. 95).

В § 5 мы сделали простейший выбор:

$$g(t) = e^{-\varepsilon|t|}, \quad \varepsilon > 0, \quad \varepsilon \to 0.$$

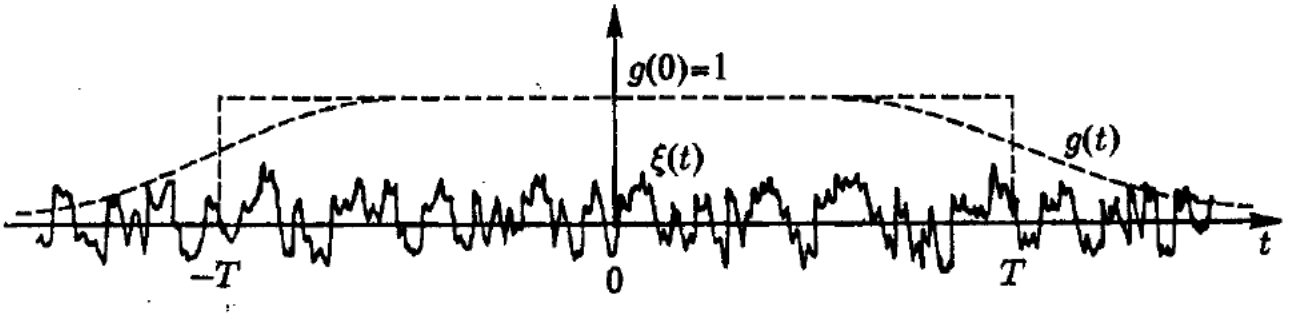



Рис. 95. Различные варианты выбора обрезающей на $t \to \pm\infty$ случайный процесс $\xi(t)$ функции $g(t)$

Из других возможностей рассмотрим только одну:

$$g(t) = \theta(T - |t|) = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad |t| < T, \\ 0 & \text{при} \quad |t| > T, \end{cases}$$

соответствующую тому случаю, когда из «ленты» значений $\xi(t)$ вырезается кусок (или серия одинаковых по длине кусков), для которого $-T < t < T$. Конечно, при этом выборе функция $g(t)$ уже не гладкая, но зато появляется возможность говорить о среднем значении по временному интервалу $(-T, T)$ вместо того, чтобы говорить о среднем, вычисляемом с помощью функции $w$. Этот способ исторически возник раньше $\varepsilon$-процедуры и в явном виде не использует обязательного для нас предположения об эргодичности случайного процесса $\xi(t)$ (см. § 2). Определим предельную $T$-процедуру (заменяющую в данном случае $\varepsilon$-процедуру) следующим образом:

$$\xi(t, T) = \begin{cases} \xi(t), & |t| < T, \\ 0, & |t| > T, \end{cases} \qquad \lim_{T\to\infty} \xi(t, T) = \xi(t),$$

и получим с ее помощью основные формулы § 5. При любом заданном $T$ введение фурье-представления теперь проблемы не представляет:

$$\xi(t, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_\omega(T) e^{-i\omega t}\, d\omega, \quad \xi_\omega(T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(t, T) e^{i\omega t}\, dt,$$

$$\xi_\omega(T) = \xi^*_{-\omega}(T).$$

Определим временную корреляционную функцию случайного процесса $\xi(t)$ как предел среднего по большому интервалу $2T$:

$$\overline{\xi^*(t')\xi(t'+t)} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \xi^*(t')\xi(t'+t)\, dt' = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^*(t', T)\xi(t'+t, T)\, dt' =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \iint_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, d\omega'\, \xi^*_\omega(T)\, \xi_{\omega'}(T)\, e^{i(\omega-\omega')t'} \cdot e^{-i\omega' t}.$$

Полагая случайный процесс стационарным:

$$\overline{\xi^*(t')\,\xi(t'+t)} = \mathscr{F}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) e^{-i\omega t},$$

получаем знакомое по § 5 условие стационарности

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, \xi^*_\omega(T)\, \xi_{\omega'}(T)\, e^{i(\omega-\omega')t'} = \overline{\xi^*_\omega \xi_{\omega'}\, e^{i(\omega-\omega')t'}} = J(\omega)\, \delta(\omega - \omega'),$$

где спектральная плотность случайного процесса $\xi(t)$

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \mathscr{F}(t)\, e^{i\omega t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \xi^*(t')\, \xi(t'+t)\, e^{i\omega t}\, dt'.$$

Отметим еще одну точку зрения на понимание среднего в теории случайных процессов. Можно представить, что «лента» записи процесса $\xi(t)$ разрезана для простоты на равные куски, соответствующие конечному интервалу $2T$, и затем производится усреднение по большому набору этих отрезков

$$\overline{f(\xi)} = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^{N} \frac{1}{2T} \int_{-T+2Tn}^{T+2Tn} f(\xi(t))\, dt.$$

Этот вариант сводится к рассмотренному выше случаю, так как, введя $\bar{T} = T(1+2N)$, получаем, что

$$\overline{f(\xi)} = \lim_{\bar{T}\to\infty} \frac{1}{2\bar{T}} \int_{-\bar{T}}^{\bar{T}} f(\xi(t))\, dt.$$

5) И наконец, кратко опишем материал, отнесенный к разделу задач. Задачи 1–3 интересны в том отношении, что, выявляя корреляционные свойства случайного процесса типа суммы независимых воздействий на систему, мы не делаем никаких предположений о гауссовости и т. д. (судя по результатам, они и оправдались бы). В параграфе, посвященном общим свойствам спектральной плотности, исследуется вопрос о модификации спектральной плотности, связанной с переходом к более грубой шкале времени (или к использованию для измерения случайного процесса более грубого прибора) (в задачах 4, 5 никакой гауссовости самостоятельно не возникает), выяснены условия, которым должна удовлетворять спектральная плотность $\xi$-процесса для того, чтобы $\eta$-процесс ($\eta$-смещение $\xi$) мог быть стационарным (7, 10), в задачах 10 и 13 обсужден вопрос о сопоставлении метода спектральных разложений и развитого в гл. 2 метода стохастических уравнений.

Задачи 11, 12 — примеры точного расчета корреляционных свойств на основе одного метода Гиббса (без дополнительных предположений). Такие расчеты проводятся до конца только для идеальных систем, в которых зависимость от времени операторов рождения и уничтожения может быть представлена в виде множителей $e^{\pm iE_p t}$. Мы остановились на равновесном излучении, так как несложные проблемы, предложенные в задачах 11 и 12, не требуют привлечения теоретико-полевых методов.

В задачах на метод Райса следует отметить задачу 14, где проведено исследование корреляционных функций и спектральных плотностей для систем типа осциллятора в вязкой среде. Такие системы встречаются в целом ряде проблем (у нас — в задачах 18, 24–26).

Задачи 16–21 о тепловых шумах в электрических цепях достаточно традиционны, за исключением, пожалуй, только задачи 21 — в ней исследуется вопрос, как модифицируется формула Найквиста при учете в проводнике токов смещения (высокие частоты, но эффектов запаздывания еще нет).

Наконец, в последнем параграфе рассмотрены задачи, в которых используется двумерное гауссово распределение $w_2(\xi_1, \xi_2)$ с целью выявления корреляционных свойств $\xi$-процесса. Наряду с общими вопросами рассмотрены случайные процессы в системах, включающих нелинейный элемент (у нас — детектор электрической цепи). В обсуждении к задаче 24 рассмотрен вопрос о том, каков должен быть тепловой шум простейшего нелинейного элемента (детектора), чтобы он не выполнял бы роль демона Максвелла. Последняя задача — о шуме фазы волны, прошедшей через систему с флуктуациями. В ней выяснено, как при этом меняется спектральный состав падающего на систему регулярного сигнала и каковы условия возникновения комбинационного рассеяния (эффекта Мандельштама—Рамана).

## § 1. Сумма независимых воздействий как случайный процесс и его корреляционные свойства

**Задача 1.** На систему со средней частотой $n$ раз в секунду действуют независимые импульсы так, что время возникновения каждого из них $t_i$ является случайной величиной. Определить дисперсию и относительную флуктуацию числа импульсов, действующих на систему в течение заданного интервала времени $\Delta T$.

*Решение.* Пусть $T$ — интервал времени, значительно превышающий $\Delta T$. Так как величина $n$ фиксирована, то при $T \to \infty$ полное число импульсов, действующих на систему за это время, $N \to \infty$. Введем вспомогательную ступенчатую функцию

$$f(t) = \begin{cases} 1, & \text{если } t \text{ попадает в интервал } \Delta T, \\ 0, & \text{если } t \text{ вне } \Delta T, \end{cases}$$

определяющую число импульсов в заданном интервале $\Delta T$,

$$N(\Delta T) = \sum_{i=1}^{N} f(t_i).$$

Так как

$$\overline{f(t)} = \overline{f^2(t)} = \frac{1}{T}\int_0^T f(t)\,dt = \frac{\Delta T}{T},$$

то

$$\overline{N(\Delta T)} = \overline{N f(t)} = \frac{N}{T}\Delta T = n\Delta T,$$

$$\overline{N^2(\Delta T)} = N\overline{f^2(t)} + N(N-1)\left(\overline{f(t)}\right)^2 = n\Delta T + \left(\overline{N(\Delta T)}\right)^2,$$

откуда

$$\overline{(\Delta N(\Delta T))^2} = \overline{N^2(\Delta T)} - \left(\overline{N(\Delta T)}\right)^2 = n\Delta T, \quad \delta_{N(\Delta T)} = \frac{1}{\sqrt{n\Delta T}}. \qquad \triangleright$$

**Задача 2.** Импульсы одинаковой формы $a_i F(t - t_i)$ независимо действуют на систему со средней частотой $n$ раз в секунду так, что время возникновения каждого из них $t_i$ является случайной величиной, а средний квадрат амплитуды $\overline{a^2}$ конечен (если распределение амплитуд симметрично относительно $a = 0$, то $\bar{a} = 0$). Определить временную корреляционную функцию этого однородного во времени процесса и спектральную его плотность для случаев ступенчатой и гауссоподобной формы импульсов

а) $\sqrt{\overline{a^2}} \cdot F(t) \equiv f(t) = f_0$ при $|t| < \frac{\tau}{2}$; $f(t) = 0$ при $|t| \geqslant \frac{\tau}{2}$;

б) $\sqrt{\overline{a^2}} \cdot F(t) \equiv f(t) = \frac{f_0}{\sqrt{\pi}} e^{-t^2/\tau^2}$.

Рассмотреть случай $\tau \to 0$, $f_0\tau = 1$ ($\delta$-образные импульсы).

*Решение.* Предлагаемый случайный процесс имеет вид суммы

$$\xi(t) = \sum_i a_i F(t - t_i).$$

Выберем достаточно большой интервал времени $T$ такой, что $T \gg 1/n$ (формально $T \to \infty$), и усредним величину $\xi(t)$ по интервалу $(-T/2, T/2)$, т. е. по $nT$ импульсам, считая, что их амплитуды распределены независимо от распределения $t_i$:

$$\overline{\xi(t)} = \sum_{i=1}^{nT} \overline{a_i F(t - t_i)} = nT\bar{a}\overline{F(t - t_i)} = nT\bar{a} \cdot \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt_i\, F(t - t_i).$$

Переходя к пределу $T \to \infty$, имеем

$$\overline{\xi(t)} = n\bar{a} \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, F(t').$$

В среднем

$$\overline{\xi(t_0 + t)\,\xi(t_0)} = \sum_{i=1}^{nT} \sum_{j=1}^{nT} \overline{a_i a_j F(t_0 + t - t_i) F(t_0 - t_j)}$$

выделим слагаемые $i = j$, тогда, переходя к пределу $T \to \infty$, получим

$$\overline{\xi(t_0 + t)\,\xi(t_0)} = nT\overline{a^2}\,\overline{F(t_0 + t - t_i) F(t_0 - t_i)} + (\bar{\xi})^2,$$

откуда для корреляционной функции имеем

$$\mathscr{F}(t) = \overline{\xi(t_0 + t)\,\xi(t_0)} - \overline{\xi^2} = n\overline{a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, F(t' + t) F(t').$$

Обозначим $\sqrt{\overline{a^2}}F(t) = f(t)$ и рассмотрим частные случаи.

а) Прямоугольные импульсы (рис. 96):

$$f(t) = \begin{cases} f_0, & \text{если} \quad |t| < \tau/2, \\ 0, & \text{если} \quad |t| > \tau/2, \end{cases}$$

$$\bar{\xi} = n \frac{\bar{a}}{\sqrt{\overline{a^2}}} f_0 \tau,$$

$$\mathscr{F}(t) = \begin{cases} n f_0^2 (\tau - |t|), & \text{если} \quad |t| < \tau \\ 0, & \text{если} \quad |t| > \tau. \end{cases}$$

Спектральная плотность случайного процесса из таких ступенек (разной амплитуды и знака, но одинаковой длительности $\tau$) имеет вид

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathscr{F}(t) e^{i\omega t}\, dt = n f_0^2 \tau^2 \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} \right)^2.$$

В пределе $\tau \to 0$ и $f_0\tau = 1$, когда $f(t) \to \delta(t)$, получаем

$$\mathscr{F}(t) \to n\,\delta(t), \quad J(\omega) \to \frac{n}{2\pi},$$

т. е. рассматриваемый процесс вырождается в «белый шум».

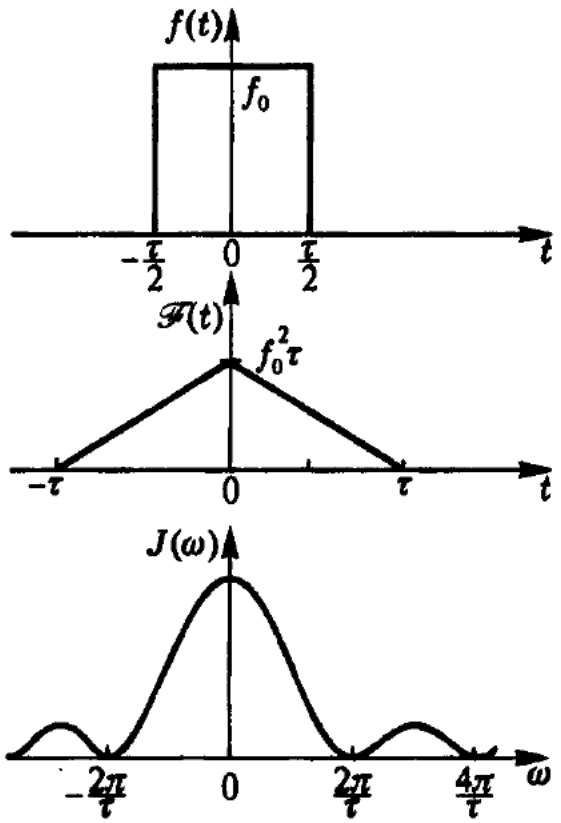



**Рис. 96.** Корреляционная функция $\mathscr{K}(t)$ и ее спектральная плотность $J(\omega)$ для случая импульсов $f(t)$ прямоугольной формы

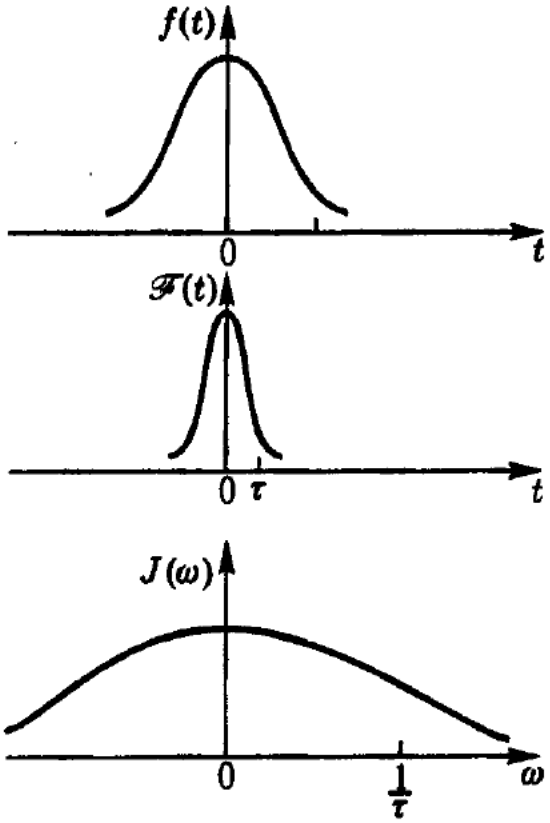



**Рис. 97.** Корреляционная функция $\mathscr{K}(t)$ и ее спектральная плотность $J(\omega)$ для импульсов $f(t)$ колоколообразной формы

б) Рассмотрим случай, когда

$$f(t) = \frac{f_0}{\sqrt{\pi}} \exp\left\{ -\frac{t^2}{\tau^2} \right\}.$$

Подставляя эту функцию в полученные ранее общие формулы, получаем (рис. 97)

$$\bar{\xi} = n \frac{\bar{a}}{\sqrt{\overline{a^2}}} f_0 \tau,$$

$$\mathscr{K}(t) = n f_0^2 \tau \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{ -\frac{t^2}{2\tau^2} \right\},$$

$$J(\omega) = n \frac{f_0^2 \tau^2}{2\pi} \exp\left\{ -\frac{\omega^2 \tau^2}{2} \right\}.$$

В пределе $\tau \to 0$ и $f_0 \tau = 1$ мы получим те же результаты, что и в первом случае. ▷

**Задача 3.** Случайный процесс представляет собой сумму независимых друг от друга импульсов, моменты наступления которых $t_i$ распределены случайным образом, а их длительности $\Delta t_i$ — по заданному распределению $w(\Delta t)$. Определить корреляционную функцию такого процесса и его спектральную интенсивность для случая прямоугольных импульсов, считая, что средний квадрат их амплитуды равен единице, $\overline{a_i^2} = \overline{a^2} = 1$, а распределение по длительности имеет вид

$$w(\Delta t) = \left(\frac{1}{\tau}\right) e^{-\Delta t/\tau} \quad \text{или} \quad w(\Delta t) = \delta(\Delta t - \tau)$$

(все импульсы одинаковой длительности $\tau$).

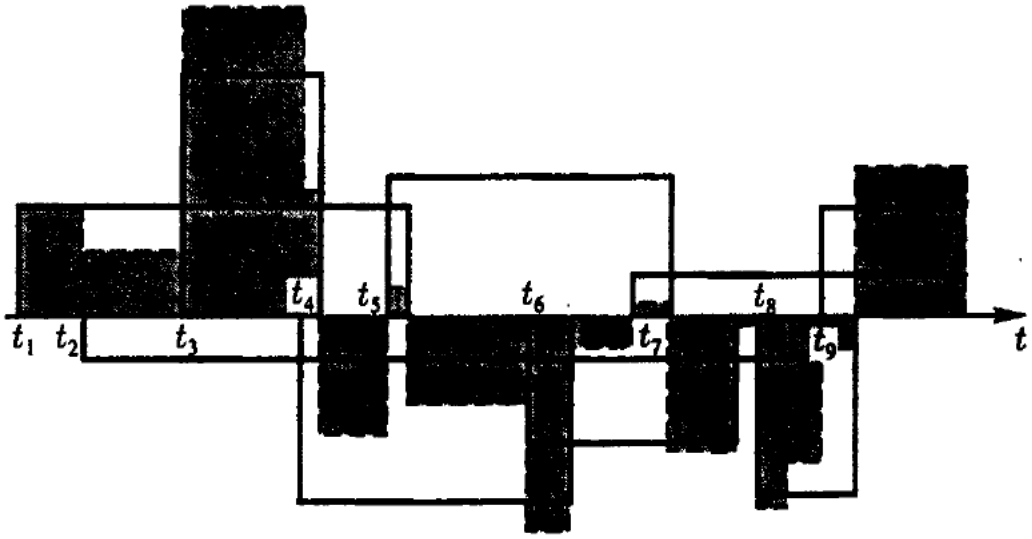



**Рис. 98.** Случайный процесс $\xi(t)$ (заштрихованный контур), образованный в результате сложения прямоугольных импульсов (сплошные линии)

*Решение.* Случайный процесс подобного типа мы рассматривали в § 1 гл. 2, когда исследовали характер одномерного броуновского движения.

В случае прямоугольных импульсов рассматриваемый случайный процесс имеет вид контура заштрихованной на рис. 98 многоступенчатой фигуры.

Запишем исследуемый случайный процесс в виде

$$\xi(t) = \sum_i a_i F\left(\frac{t - t_i}{\Delta t_i}\right).$$

Среднее значение для каждого из независимых импульсов (при усреднении по $\Delta t$ мы обозначили переменную интегрирования $\Delta t = t'$)

$$\overline{F\left(\frac{t-t_i}{\Delta t_i}\right)} = \int_0^\infty w(t')\,dt' \frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2} F\left(\frac{t-t_i}{t'}\right) dt_i = \int_0^\infty t' w(t')\,dt' \frac{1}{T}\int_{\frac{1}{t'}(t-T/2)}^{\frac{1}{t'}(t+T/2)} F(x)\,dx.$$

Если ширина $\tau$ распределения $w(t')$ конечна и время усреднения $T$ значительно больше средней длительности импульсов, $T \gg \bar{t}' = \tau$, то интеграл по $x$ можно распространить на все значения $x$, и мы получим

$$\overline{\xi(t)} = \bar{a} \cdot \frac{N\bar{\tau}}{T}\int_{-\infty}^{+\infty} F(x)\,dx = \bar{a}\, n\bar{\tau}\int_{-\infty}^{+\infty} F(x)\,dx,$$

где $n = N/T$ — среднее число импульсов, действующих в секунду на систему. При расчете корреляции $\overline{\xi(t_0)\,\xi(t_0+t)}$, как и в предыдущей задаче, выделим слагаемые с $i = j$ и перейдем к пределу $T \to \infty$, $n = \text{const}$. Тогда для корреляционной функции рассматриваемого случайного процесса получим

$$\mathscr{K}(t) = \overline{\Delta\xi(t_0)\,\Delta\xi(t_0+t)} = \overline{\xi(t_0)\,\xi(t_0+t)} - \overline{\xi^2} = n\overline{a^2}\int_0^\infty t' w(t')\,dt' \int_{-\infty}^{+\infty} F(x)\,F\left(x + \frac{t}{t'}\right) dx.$$

Подставим в эту формулу явный вид функции $F(x)$, определяющей форму отдельного импульса,

$$F(x) = \begin{cases} 1, & \text{если} \quad 0 < x < 1, \\ 0, & \text{если} \quad x \text{ вне } (0, 1), \end{cases}$$

распределение $w(t') = e^{-t'/\tau}/\tau$ и учтем, что $\overline{a^2} = 1$. Тогда получим (см. для сравнения § 5) после расчета интегралов

$$\mathscr{F}(t) = n\tau e^{-t/\tau} = \frac{n}{\Gamma} e^{-\Gamma t},$$

$$J(\omega) = \frac{n}{\pi} \frac{\tau^2}{\omega^2\tau^2 + 1} = \frac{n}{\pi} \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2},$$

где $\tau = 1/\Gamma = \overline{\Delta t}$ — время корреляции случайного процесса $\xi(t)$. Появление экспоненциальной зависимости $\mathscr{F}(t) \sim e^{-\Gamma t}$, характерной для корреляционной функции гауссовых процессов, в данном случае связано с выбором распределения $w(t')$.

Для другого варианта $w(t') = \delta(t' - \tau)$ — все импульсы одинакового размера, получаем выражения

$$\mathscr{F}(t) = \begin{cases} n(\tau - t) & \text{при} \quad 0 \leqslant t \leqslant \tau, \\ 0 & \text{при} \quad t > \tau, \end{cases}$$

$$J(\omega) = \frac{n\tau^2}{2\pi} \left( \frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} \right)^2,$$

повторяющие результаты задачи № 2а (при $f_0^2 = \overline{a^2} = 1$). ▷

## § 2. Некоторые общие свойства спектральной плотности

**Задача 4.** Определить, как изменится спектральная плотность $J(\omega)$ случайного стационарного процесса $\xi(t)$, если показание прибора, с помощью которого измеряется величина $\xi(t)$, соответствует среднему значению величины $\xi(t)$ за время каждого из измерений $\Delta t = \tau$.

*Решение.* Имеем согласно § 5 спектральное представление исходного случайного процесса

$$\xi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \xi_\omega e^{-i\omega t}.$$

Случайный процесс, измеряемый с помощью прибора в более грубой шкале времени, также может быть представлен в виде разложения по частотам,

$$\tilde{\xi}(t) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} \xi(t')\, dt' = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \tilde{\xi}_\omega e^{-i\omega t},$$

откуда для его спектральной амплитуды имеем

$$\tilde{\xi}_\omega = \frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} \cdot \xi_\omega.$$

Так как процесс $\xi(t)$, а следовательно, и $\tilde{\xi}(t)$ — стационарны,

$$\overline{\xi_\omega \xi_{\omega'}^*} = J(\omega)\,\delta(\omega - \omega'), \quad \overline{\tilde{\xi}_\omega \tilde{\xi}_{\omega'}^*} = \tilde{J}(\omega)\,\delta(\omega - \omega'),$$

то

$$\tilde{J}(\omega) = J(\omega) \cdot \left( \frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} \right)^2.$$

Мы видим, что прибор, дающий усредненные по интервалу $\tau$ показания, фактически обрезает частоты $|\omega| \gtrsim 2\pi/\tau$ в спектральной плотности исходного случайного процесса (рис. 99). Если ширина спектральной плотности $J(\omega)$ исходного процесса $\xi(t)$ намного

превышает величину $2\pi/\tau$, как это изображено на рис. 99, то в формуле для $\widetilde{J}(\omega)$ можно произвести замену $J(\omega) \to J(0)$, и структура эффективной спектральной плотности $\widetilde{J}(\omega)$ определится только параметрами прибора (от исходного процесса остается только $J(0)$, остальная информация теряется). Соответствующая $\widetilde{J}(\omega)$ временная корреляционная функция была получена в задаче 2а и 3:

$$\widetilde{\mathscr{F}}(t) = \begin{cases} 2\pi J(0)\dfrac{(\tau - |t|)}{\tau^2}, & 0 \leqslant |t| \leqslant \tau; \\ 0, & |t| > \tau. \end{cases}$$

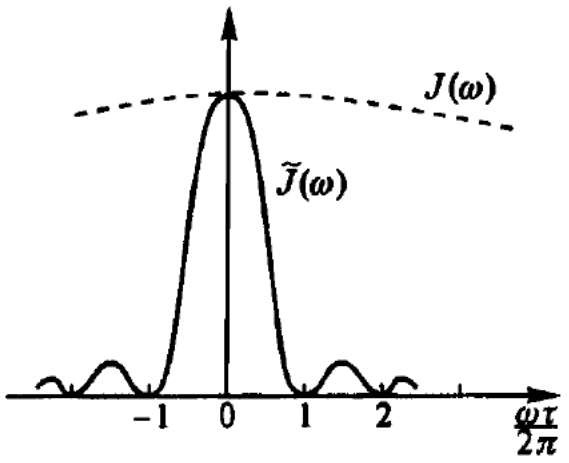



**Рис. 99.** Изменение спектральной плотности случайного процесса в результате огрубления шкалы времени

Мы полагали выше, что прибор производит усреднение всегда точно по интервалу $(t - \tau/2, t + \tau/2)$. Те же выводы можно получить и для случая, когда $\tau$ — среднее время измерения, а распределение по интервалу измерения $t'$ определяется некоторой функцией $w(t')$, например, гауссовым распределением

$$w(t') = \frac{1}{\tau\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{t'^2}{\tau^2}\right\}.$$

Тогда

$$\widetilde{\xi}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(t - t')\xi(t')\,dt', \quad \widetilde{\xi}_\omega = \exp\left\{-\frac{\omega^2\tau^2}{4}\right\}\xi_\omega,$$

и в соответствии с результатом задачи 2б

$$\widetilde{J}(\omega) = J(0)\exp\left\{-\frac{\omega^2\tau^2}{2}\right\}, \quad \widetilde{\mathscr{F}}(t) = 2\pi J(0)\frac{1}{\tau\sqrt{\pi}}\exp\left\{-\frac{t^2}{2\tau^2}\right\}. \quad \triangleright$$

**Задача 5.** Средняя тепловая скорость броуновской частицы массы $m \sim 10^{-12}$ г (что соответствует ее размеру $R \sim 10^{-4}$ см) в среде с температурой $T \sim 300$ К и вязкостью $\eta \sim 10^{-2}$ г/(см · с) оказывается в $10^3$ раз больше экспериментально наблюдаемой ее скорости. Учитывая, что визуальное измерение скорости реализуется за конечный промежуток $\tau \sim 0{,}1$ с, показать, что это расхождение теории с экспериментом является кажущимся.

*Решение.* Согласно задаче 4 среднее от квадрата огрубленной по $\Delta t \sim \tau$ амплитуды случайного процесса $\widetilde{\xi}(t)$ равно

$$\overline{\widetilde{\xi}^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(\frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2}\right)^2 J(\omega).$$

Подставляя в этот интеграл простейшее выражение для спектральной плотности (см. § 6, а также задачу 28 из гл. 2), модель ее, как мы увидим, несущественна,

$$J(\omega) = J(0)\frac{\Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2},$$

получим, обозначая $x = \omega\tau$ и $\alpha = \Gamma\tau$,

$$\overline{\widetilde{\xi}^2} = \frac{2J(0)\pi}{\tau}\cdot\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}\cdot\frac{\alpha^2}{x^2+\alpha^2}\,dx = \frac{2J(0)\pi}{\tau}\left(1 - \frac{1 - e^{-\Gamma\tau}}{\Gamma\tau}\right),$$

откуда, учитывая, что $\overline{\xi^2} = J(0) \cdot \pi\Gamma$, получаем

$$\frac{\overline{\tilde{\xi}^2}}{\overline{\xi^2}} = \frac{2}{\Gamma\tau}\left(1 - \frac{1 - e^{-\Gamma\tau}}{\Gamma\tau}\right).$$

Полагая $\gamma = m\Gamma = 6\pi\eta R$ и используя данные, приведенные в условии задачи, получаем, что $\Gamma\tau \sim 2 \cdot 10^6$, т. е. замену $J(\omega)$ на $J(0)$ в исходной формуле можно сделать сразу. Опуская второе слагаемое в круглых скобках, получаем

$$\sqrt{\frac{\overline{v^2}_{\text{набл}}}{\overline{v^2}_{\text{теор}}}} \sim 10^{-3},$$

где

$$\sqrt{\overline{v^2}_{\text{теор}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ см/с}. \quad \triangleright$$

**Задача 6.** Показать, что корреляционная функция $\mathscr{F}(t)$ стационарного процесса, описываемого действительной случайной переменной $\xi(t)$, имеет экстремум в точке $t = 0$, а спектральная плотность $J(\omega)$ — в точке $\omega = 0$.

*Решение.* В стационарном случае для действительных $\xi(t)$

$$\mathscr{F}(t) = \overline{\xi(t_0)\xi(t_0 + t)} = \overline{\xi(t_0 - t)\xi(t_0)} = \mathscr{F}(-t),$$

откуда сразу же следует аналогичное свойство спектральной плотности

$$J(\omega) = J^*(\omega) = J(-\omega).$$

Так как в силу четности $J(\omega)$

$$\mathscr{F}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{-i\omega t}\, d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \cos(\omega t)\, d\omega,$$

то

$$\dot{\mathscr{F}}(t) = -\int_{-\infty}^{+\infty} \omega J(\omega) \sin(\omega t)\, d\omega.$$

Полагая, что спектральная плотность $J(\omega)$ имеет ширину $\Gamma$, будем иметь для малых $t$, таких, что $\Gamma t \ll \pi/2$,

$$\dot{\mathscr{F}}(t) = -t \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 J(\omega)\, d\omega,$$

откуда сразу следует, что при $t = 0$ $\dot{\mathscr{F}}(0) = 0$. Естественно, что этот результат справедлив только для таких случайных процессов, для которых не только $J(\omega)$, но и $\omega^2 J(\omega)$ являются интегрируемыми функциями. Гауссовский процесс этому требованию не удовлетворяет, так как $J_G(\omega) \sim (\omega^2 + \Gamma^2)^{-1}$ и при $\omega \to \infty$ величина $\omega^2 J_G(\omega) \to \text{const}$ (кстати, для гауссова процесса производная $\dot{\mathscr{F}}(t)$ в точке $t = 0$ вообще не определена).

Исследование спектральной плотности $J(\omega)$ в области $\omega \cong 0$ производится аналогичным образом. Имеем

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathscr{F}(t) \cos(\omega t)\, dt = J(0) - \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathscr{F}(t) \cdot 2 \sin^2 \frac{\omega t}{2}\, dt.$$

При малых значениях $\omega$, таких, что $\omega/\Gamma \ll \pi/2$, получаем

$$J(\omega) = J(0) - \frac{\omega^2}{2} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} t^2 \mathscr{F}(t)\, dt,$$

откуда и следует (при условии существования написанного интеграла по $t$), что $J'(\omega) \to 0$ при $\omega \to 0$. ▷

**Задача 7.** Стационарный случайный процесс $\xi(t)$ имеет временную корреляционную функцию $\mathscr{F}(t) = \mathscr{F}(0)e^{-\Gamma|t|}$. Найти корреляционную функцию $\mathscr{G}(t)$ и спектральную плотность $I(\omega)$ для процесса $\zeta(t) = \dot{\xi}(t)$.

*Решение.* Так как для стационарного процесса

$$\overline{\xi^*(t_1)\xi(t_2)} = \mathscr{F}(t_2 - t_1) = \mathscr{F}(t), \quad t = t_2 - t_1,$$

то

$$\overline{\zeta^*(t_1)\,\zeta(t_2)} = \frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial t_2}\, \mathscr{F}(t_2 - t_1) = -\frac{d^2}{dt^2}\, \mathscr{F}(t) = \mathscr{G}(t).$$

Отсюда следует также и связь спектральных плотностей

$$I(\omega) = \omega^2 J(\omega).$$

Эти формулы верны, если функция $\mathscr{F}(t)$ всюду дифференцируема, а умножение спектральной плотности $J(\omega)$ на $\omega^2$ не нарушает ее интегрируемости. Однако предложенный вариант $\mathscr{F}(t)$ (в области $|t| < \tau$ являющийся формальной интерполяцией действительного поведения при $|t| > \tau$) производной в точке $t = 0$ вообще не имеет. Поэтому представим себе графически поведение реальной корреляционной функции с учетом свойств $\mathscr{F}(t)$ и $J(\omega)$, отмеченных в задаче 6. При $\tau \to 0$ реальная функция $\mathscr{F}(t)$ все ближе подходит к модельной, а центральный пик $\mathscr{G}(t)$ неограниченно возрастает как $\Delta$-функция. Формально же

$$I(\omega) = \omega^2 J(\omega) = \frac{\mathscr{F}(0)\Gamma}{\pi} \cdot \frac{\omega^2}{\Gamma^2 + \omega^2} = \frac{\Gamma}{\pi}\mathscr{F}(0) - \Gamma^2 J(\omega),$$

т. е. случайный процесс $\zeta(t) = \dot{\xi}(t)$ содержит в качестве компонента белый шум $\Gamma\mathscr{F}(0)/\pi$. Переходя к $t$-представлению, получаем

$$\mathscr{G}(t) = 2\Gamma\mathscr{F}(0)\,\delta(t) - \Gamma^2\mathscr{F}(0)e^{-\Gamma|t|},$$

где $\Delta$-функцию надо понимать как пик ширины $\tau$, ограничивающий над осью $t$ единичную площадь. Графики функций $\mathscr{F}(t)$, ее производной и $\mathscr{G}(t)$ представлены на рис. 100. ▷

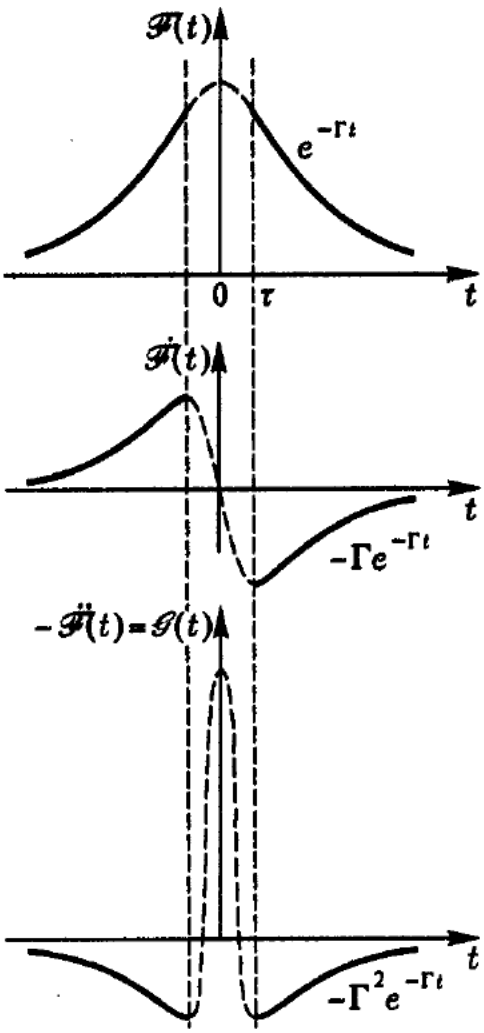



**Рис. 100.** Графики корреляционной функции $\mathscr{F}(t) = \overline{\xi^*\xi(t)}$, ее производной и корреляционной функции $\mathscr{G}(t) = \overline{\dot{\xi}^*(0)\dot{\xi}(t)}$ с учетом их реального поведения в негауссовой области $|t| < \tau$

**Задача 8.** Стационарный случайный процесс $\xi(t)$ характеризуется временной корреляционной функцией $\mathscr{F}(t) = \mathscr{F}(0)e^{-\Gamma|t|}$. Определить корреляционную функцию $G(t)$ и спектральную плотность $I(\omega)$ для стационарного процесса $\zeta(t)$, связанного с $\xi(t)$ дифференциальным соотношением $\dot{\zeta}(t) + \bar{\Gamma}\zeta(t) = \dot{\xi}(t)$ в случае $\bar{\Gamma} < \Gamma$.

*Решение.* Переходя к спектральному представлению, имеем

$$i\omega\zeta_\omega + \bar{\Gamma}\zeta_\omega = i\omega\xi_\omega,$$

откуда

$$\overline{\zeta_\omega \zeta_\omega^*} = \frac{\omega^2}{\omega^2 + \widetilde{\Gamma}^2}\,\overline{\xi_\omega \xi_\omega^*},$$

и мы, учитывая явный вид спектральной плотности $J(\omega)$ гауссова процесса $\xi(t)$ для спектральной плотности процесса $\zeta(t)$, получаем

$$I(\omega) = J(0)\cdot\frac{\Gamma^2}{\Gamma^2-\widetilde{\Gamma}^2}\left(\frac{\Gamma^2}{\omega^2+\Gamma^2}-\frac{\widetilde{\Gamma}^2}{\omega^2+\widetilde{\Gamma}^2}\right).$$

Соответствующая ей временная корреляционная функция $\zeta$-процесса имеет вид (см. рис. 101)

$$G(t) = \mathscr{F}(0)\cdot\frac{\Gamma^2}{\Gamma^2-\widetilde{\Gamma}^2}\left(e^{-\Gamma|t|}-\frac{\widetilde{\Gamma}}{\Gamma}e^{-\widetilde{\Gamma}|t|}\right). \quad \triangleright$$

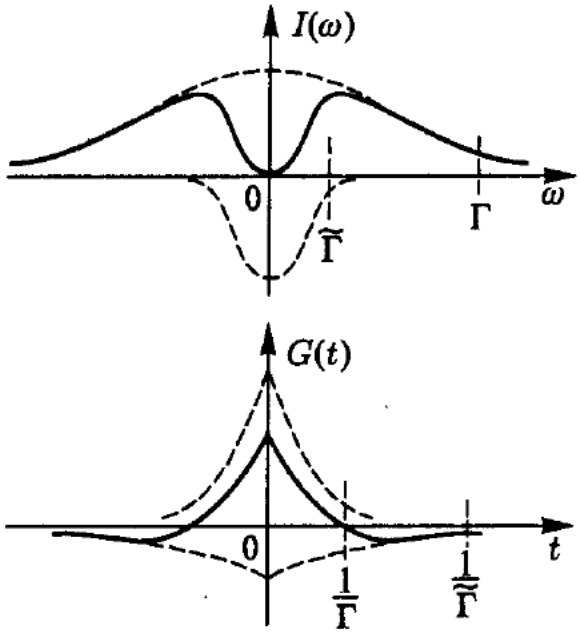



**Рис. 101.** Спектральная плотность $I(\omega)$ и соответствующая ей корреляционная функция $G(t)$, характеризующая случайный процесс $\zeta(t)$ (см. задачу 8)

**Задача 9.** Для стационарного процесса, описываемого действительной случайной переменной $\xi(t)$, такой, что среднее от квадрата ее смещения $\overline{\eta^2(t)}$ на временах, превышающих время установления стационарности $\xi(t)$, ведет себя в соответствии с формулой Эйнштейна, определить поведение на этих временах средних $\overline{\eta(t)\xi(t)}$ и $\overline{\eta(t)\dot{\xi}(t)}$ (т. е. корреляцию «координаты» со скоростью $\overline{\eta\dot{\eta}}$ и ускорением $\overline{\eta\ddot{\eta}}$).

*Решение.* Согласно § 6 дисперсия смещения величины $\xi(t)$

$$\eta(t) = \int_0^t \xi(t')\,dt'$$

определяется интегралом

$$\overline{\eta^2(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\frac{2(1-\cos(\omega t))}{\omega^2}\,J(\omega).$$

Используя известное представление для $\Delta$-функции

$$\delta(x) = \lim_{K\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-K}^{K} e^{ikx}dk = \frac{1}{\pi}\,\frac{\sin Kx}{x}\Big|_{K\to\infty},$$

выделим подобную структуру в подынтегральном выражении для $\overline{\eta^2}$. Учитывая, что $\delta(\omega/2) = 2\,\delta(\omega)$ и что $\sin(\omega t/2)/(\omega t/2)\big|_{\omega=0} = 1$, имеем сразу

$$\overline{\eta^2(t)}\Big|_{t\to\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\frac{\sin(\omega t/2)}{\omega/2}\cdot\frac{\sin(\omega t/2)}{\omega t/2}\cdot J(\omega)\cdot t\Big|_{t\to\infty} \to \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\pi\delta\left(\frac{\omega}{2}\right)\cdot\frac{\sin(\omega t/2)}{\omega t/2}\cdot J(\omega)\cdot t = 2\pi J(0)t$$

— формулу Эйнштейна, полученную в § 6 несколько другим способом. Продифференцировав исходную формулу для $\overline{\eta^2(t)}$ по $t$,

$$\frac{d}{dt}\,\overline{\eta^2(t)} = \overline{2\eta(t)\xi(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin(\omega t)}{\omega}\,2J(\omega)\,d\omega,$$

получаем в пределе $t \to \infty$ требуемую величину

$$\overline{\eta(t)\xi(t)}\Big|_{t\to\infty} = \overline{\eta(t)\dot{\eta}(t)}\Big|_{t\to\infty} = \pi J(0).$$

Вторая же производная выражается через корреляционную функцию $\overline{\xi(0)\xi(t)} = \mathscr{F}(t)$,

$$\frac{d^2}{dt^2}\,\overline{\eta^2(t)} = \overline{2\eta(t)\dot{\xi}(t)} + 2\overline{\xi^2(t)} = 2\int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\omega t) J(\omega)\, d\omega = 2\mathscr{F}(t),$$

откуда

$$\overline{\eta(t)\dot{\xi}(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\cos(\omega t) - 1) J(\omega)\, d\omega = \mathscr{F}(t) - \mathscr{F}(0),$$

$$\overline{\eta(t)\dot{\xi}(t)}\Big|_{t\to\infty} = \overline{\eta(t)\ddot{\eta}(t)}\Big|_{t\to\infty} = -\mathscr{F}(0) = -\overline{\xi^2}. \quad \triangleright$$

**Задача 10.** Пусть $\xi(t)$ — стационарный случайный процесс со спектральной плотностью $J(\omega)$. Выяснить, каким условиям должна удовлетворять функция $J(\omega)$, чтобы процесс смещения во времени (или накопления во времени) случайной величины $\xi(t)$

$$\eta(t) = \int_0^t \xi(t')\, dt'$$

был бы тоже стационарным.

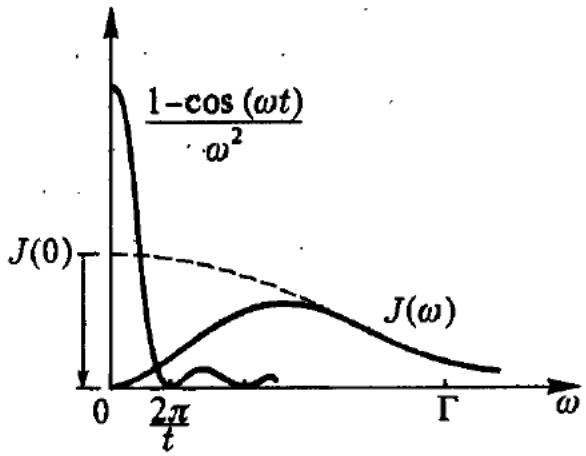



**Рис. 102.** Структура функций, образующих подынтегральное выражение в формуле для $\overline{\eta^2(t)}$ в случае, когда эта величина при $t \to \infty$ перестает зависеть от $t$ (сплошные линии)

*Решение.* Из результатов задачи 9 следует, что процесс $\eta(t)$ может быть стационарным только в случае $J(0) = 0$ (рис. 102). Это, конечно, только необходимое условие.

Чтобы более подробно выяснить ситуацию при больших $t$ (формально даже $t \to \infty$) в связи с возможностью стационарности процесса $\eta(t)$, заметим, что используемая нами формула для $\eta(t)$ несколько неудобна, она как бы приспособлена для конечных $t$. Полагая для определенности $t_0 > 0$, напишем выражения для $\eta(t_0)$ и $\eta(t_0 + t)$, сдвинув интервал интегрирования на величину $-t_0$,

$$\eta(t_0) = \int_{-t_0}^{0} \xi(t_1)\, dt_1, \quad \eta(t_0 + t) = \int_{-t_0}^{t} \xi(t_2)\, dt_2,$$

и обратим внимание, что интегралы по $t_1$ и $t_2$ при $t_0 \to \infty$ требуют доопределения в том же смысле, что и интегралы, определяющие спектральные амплитуды $\xi_\omega$. Введем, как и в § 5, $\varepsilon$-процедуру, заключающуюся в замене $\xi(t) \to \xi(t)e^{\varepsilon t}$, $\varepsilon > 0$, $\varepsilon \to 0$ (при конечных $t_0$ и $t$ это доопределение на результатах никак не сказывается). Тогда, представляя $\xi^*(t_1)$ и $\xi(t_2)$ в виде спектральных разложений, используя условие стационарности $\xi$-процесса, $\overline{\xi^*_\omega \xi_{\omega'}} = J(\omega)\,\delta(\omega - \omega')$, и интегрируя по $t_1$ и $t_2$, получаем

$$\overline{\eta^*(t_0)\eta(t_0 + t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \frac{J(\omega)}{\omega^2 + \varepsilon^2} \left(1 - e^{-i(\omega - i\varepsilon)t_0}\right)\left(e^{-i(\omega + i\varepsilon)t} - e^{i(\omega + i\varepsilon)t_0}\right).$$

Если $t_0$ и $t$ конечны, то, полагая $\varepsilon \to 0$, мы можем получить отсюда все результаты, которые обсуждались ранее, а также будут рассматриваться в задаче 13 и др. В пределе же $t_0 \to \infty$ зависимость от $t_0$ исчезает, что характерно для стационарного процесса, и мы имеем

$$\overline{\eta^*(t_0)\eta(t_0+t)}\Big|_{t_0\to-\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \frac{J(\omega)}{\omega^2}\, e^{-i\omega t} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J_\eta(\omega) e^{-i\omega t},$$

что полностью соответствует результату, полученному в задаче 7. Условие того, что $\eta$-процесс может быть стационарным, — это условие существования написанной выше корреляционной функции, т. е. сходимости интеграла

$$\overline{\eta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \frac{J(\omega)}{\omega^2},$$

что возможно, если при $\omega \to 0$ спектральная плотность $J(\omega)$ убывает как $\omega^2$ или еще быстрее.

Физическая реализация случая, когда и процесс $\xi(t)$ и $\eta(t)$ могут быть стационарными (и выполняются все условия для $J(\omega)$), — это броуновское движение в поле, обеспечивающем финитность пространственных смещений, например, в поле $U = \alpha x^2$, когда $\overline{x^2} = \theta/(2\alpha)$ — конечная величина (см. задачу 33 из гл. 2, а также задачу 15).

Может показаться, что полученные выше выводы противоречат процедуре, предложенной в § 7 для рассмотрения броуновского движения. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. В случае, когда стохастическое уравнение имеет вид $\dot{p} + \Gamma p = F(t)$, схема

$$\eta(t) = \int_0^t \xi(t_1)\, dt_1$$

реализуется как

$$e^{\Gamma t}\left(p - p_0 e^{-\Gamma t}\right) = e^{\Gamma t}\Delta p(t) = \int_0^t e^{\Gamma t_1} F(t_1)\, dt_1$$

(т. е. сопоставление $F(t) = \xi(t)$, $p(t) = \eta(t)$ справедливо только при $\Gamma t \ll 1$, когда о стационарности процесса $p(t)$ еще не приходится говорить). Отсюда, как и в § 1 гл. 2, мы получаем

$$e^{2\Gamma t}\overline{(\Delta p(t))^2} = \overline{\eta^2(t)} = \left(e^{2\Gamma t} - 1\right) m\theta.$$

В случае $\Gamma t \ll 1$ мы получаем формулу Эйнштейна

$$\overline{\eta^2(t)} = \overline{(\Delta p)^2} = 2m\Gamma\theta t,$$

но при $t \to \infty$ для данного процесса $\eta(t)$ никакой стационарности не наступает.

При использовании в § 7 метода Райса, когда мы писали

$$\dot{p} + \Gamma p = F(t) \to -i\omega p_\omega + \Gamma p_\omega = F_\omega, \quad p_\omega = \frac{F_\omega}{\Gamma - i\omega},$$

мы полагали, что случайный процесс $p(t)$ (а не $\eta(t)$) уже стал стационарным, иначе представление стохастического уравнения в виде алгебраического для спектральных амплитуд не имело бы вообще смысла (поэтому метод Райса и не давал промежуточных этапов перехода от $t \ll 1/\Gamma$ к $t \gg 1/\Gamma$, т. е. формулы $\overline{(\Delta p)^2} = m\theta(1 - e^{-2\Gamma t})$). Это приводило к спектральной плотности процесса $p(t)$, которая не являлась гауссовой:

$$J_p(\omega) = J_F(0)\frac{\Gamma_F^2}{\Gamma_F^2 + \omega^2} \cdot \frac{1}{\Gamma^2 + \omega^2}.$$

Однако, используя физические соображения, мы полагали $\Gamma_F \gg \Gamma$ и сводили тем самым случайный процесс $p(t)$ также к процессу гауссова типа

$$J_p(\omega) \cong J_F(0)\frac{1}{\Gamma^2 + \omega^2}. \qquad \triangleright$$

## § 3. Временные корреляции в равновесном излучении

Предлагаемые примеры интересны в том отношении, что для равновесного электромагнитного излучения расчеты корреляционных свойств можно произвести точно, без характерной для теории брауновского движения процедуры перехода к огрубленной шкале времени.

**Задача 11.** Для равновесного электромагнитного излучения определить временную корреляцию отклонений числа фотонов от их среднего значения $\overline{\Delta N(t)\Delta N} = \mathscr{F}_N(t)$.

*Решение.* Используя результат задачи 14 из гл. 1, имеем

$$\overline{(\Delta N)^2} = \sum_p n_p(1+n_p) = \int_{-\infty}^{+\infty} J_N(\omega)\,d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} V\frac{e^{\hbar\omega/\theta}}{(e^{\hbar\omega/\theta}-1)^2}\cdot\frac{\omega^2}{2\pi^2c^3}\,d\omega.$$

Поэтому временная корреляционная функция определится интегралом

$$\overline{\Delta N(t)\Delta N} = \int_{-\infty}^{+\infty} J_N(\omega)e^{-i\omega t}d\omega = V\frac{\theta^3}{2\pi^2\hbar^3c^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^x x^2}{(e^x-1)^2}\,e^{-ikx}\,dx = V\frac{\theta^3}{2\pi^2\hbar^3c^3}\,I_2(k),$$

где $x = \hbar\omega/\theta$, $k = \theta t/\hbar$. Рассчитывая интеграл (см. приложение к задачам 11 и 12), получаем

$$\overline{\Delta N(t)\Delta N} = V\frac{2\theta^3}{\hbar^3c^3}\cdot e^{(2\pi\theta/\hbar)t}\cdot\frac{(2\pi\theta/\hbar)\,t\left(e^{(2\pi\theta/\hbar)t}+1\right)-2\left(e^{(2\pi\theta/\hbar)t}-1\right)}{\left(e^{(2\pi\theta/\hbar)t}-1\right)^3};$$

откуда

$$\overline{\Delta N(t)\Delta N} \cong V\cdot\frac{4\pi\theta^3}{\hbar^3c^3}\cdot\frac{\theta}{\hbar}\,te^{-(2\pi\theta/\hbar)t}, \qquad \frac{2\pi\theta}{\hbar}t \gg 1;$$

$$\overline{\Delta N(t)\Delta N} \cong V\frac{\theta^3}{3\hbar^3c^3}\left[1-\frac{4\pi^2}{5}\left(\frac{2\pi\theta}{\hbar}t\right)^2\right], \qquad \frac{2\pi\theta}{\hbar}t \ll 1.$$

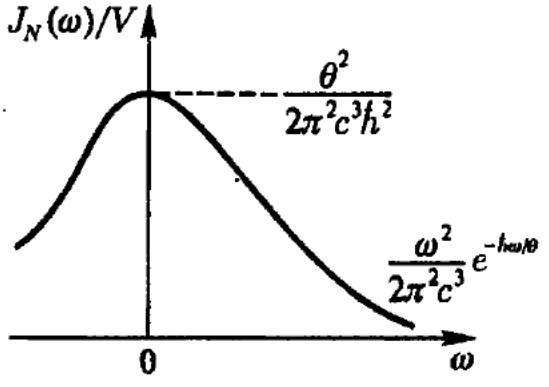



**Рис. 103.** Спектральная плотность корреляционной функции отклонений числа фотонов от их равновесного значения

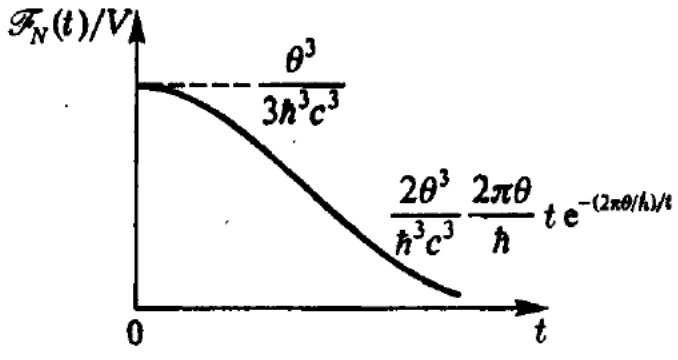



**Рис. 104.** Временная корреляционная функция отклонений числа фотонов от их равновесного значения

Графикн временной корреляционной функции $\mathscr{F}_N(t)$ и соответствующей ей спектральной плотности приведены на рис. 104 и 103. Заметим, что рассчитанный пример случайного процесса (точный расчет) ни в каком из приближенний (для $t$ или $\omega$) не соответствует гауссовому случайному стационарному процессу (это было видно из формулы для $J_N(\omega)$, а также из поведения временной корреляционной функцин $\mathscr{F}_N(t)$). ▷

**Задача 12.** Для равновесного электромагнитного излучения рассчитать временную корреляцию отклонений энергии от ее среднего зиачеиия $\overline{\Delta E(t)\Delta E} = \mathscr{F}_E(t)$.

*Решение.* Так как (см. задачи 14, 16 из гл. 1, а также предыдущую задачу)

$$\overline{(\Delta E)^2} = \sum_p (pc)^2 n_p (1 + n_p),$$

то

$$J_E(\omega) = V \frac{\hbar^2}{2\pi^2 c^3} \frac{e^{\hbar\omega/\theta}}{(e^{\hbar\omega/\theta} - 1)^2} \cdot \omega^4 = \begin{cases} V \dfrac{\theta^2}{2\pi^2 c^3} \omega^2 & \text{в случае} \quad \hbar\omega \ll \theta, \\ V \dfrac{\hbar^2}{2\pi^2 c^3} \omega^4 e^{-\hbar\omega/\theta} & \text{в случае} \quad \hbar\omega \gg \theta, \end{cases}$$

и

$$\mathscr{F}_E(t) = V \frac{\theta^5}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x \cdot x^4}{(e^x - 1)^2} e^{-ikx}\, dx = V \frac{\theta^5}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} I_4(k),$$

где $k = \theta t/\hbar$. Расчет этого интеграла приведен в последующем за задачей приложении. Приведем частные случаи:

$$\begin{cases} I_4(k) \cong \dfrac{8}{15} \pi^4 \left(1 - \dfrac{5}{14}(2\pi k)^2\right) & \text{в случае} \quad k \ll 1, \\ I_4(k) \cong -(2\pi)^4 \cdot 2\pi k e^{-2\pi k} & \text{в случае} \quad k \gg 1. \end{cases}$$

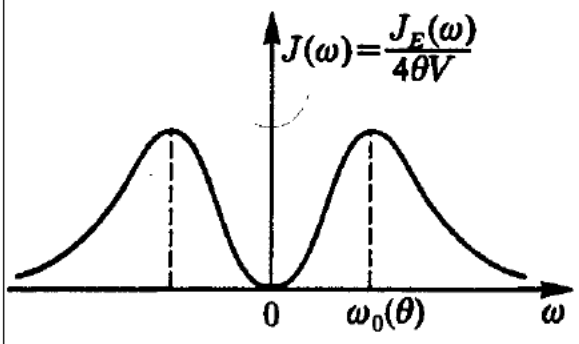



**Рис. 105.** Спектральная плотность корреляционной функции флуктуаций энергии равновесного излучения $J_E(\omega) = V \cdot 4\theta J(\omega)$

Заметим, что величиной $I_4(k)$ определяется также временная корреляция случайной величины $\xi(t) = \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}}(E(t) + iH(t))$, такой, что

$$\overline{\xi^*(t)\xi(t)} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{1}{8\pi^2}(E^2 + H^2)\, dt = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\, d\omega = u,$$

где $u$ — средняя плотность энергии равновесного излучения. В этом случае спектральная плотность корреляционной функции имеет вид (см. рис. 105)

$$J(\omega) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 c^3 \theta} \cdot \frac{\omega^4}{4 \operatorname{sh}^2 \dfrac{\hbar\omega}{2\theta}} = \begin{cases} \dfrac{\theta}{8\pi^2 c^3} \cdot \omega^2 & \text{в случае} \quad \hbar\omega \ll \theta, \\ \dfrac{\hbar^2}{8\pi^2 c^3 \theta} \cdot \omega^4 e^{-\hbar\omega/\theta} & \text{в случае} \quad \hbar\omega \gg \theta \end{cases}$$

(а не распределение Планка для спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$, которое несимметрично относительно $\omega = 0$) с максимумом, расположение которого на оси $\omega$ удовлетворяет уравнению $\operatorname{th}\xi = \xi/2$, решение которого $\xi = \hbar\omega_0(\theta)/(2\theta) \cong 1{,}4$ определяет константу в законе смещения, а сама корреляционная функция определяется формулой

$$\overline{\xi(t)\,\xi(0)} = \frac{\theta^4}{8\pi^2 \hbar^3 c^3} \cdot I_4(k), \quad k = \frac{\theta}{\hbar} t.$$

## Приложение к задачам 11, 12

Встречающийся в этих задачах интеграл имеет вид

$$I_{2n}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot x^{2n} e^{-ikx}\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^{2n} e^{-ikx}}{4 \operatorname{sh}^2 (x/2)}\, dx.$$

При $k = 0$ эти интегралы (с помощью однократного взятия по частям) сводятся к интегралам, определяющим числа Бернулли:

$$\int_0^\infty \frac{x^{2n-1}}{e^x - 1}\,dx = \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n},$$

поэтому предложенный ниже способ взятия этих интегралов является одновременно и способом расчета чисел Бернулли.

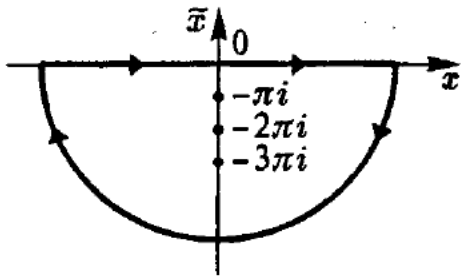



**Рис. 106.** Расположение полюсов подынтегральной функции в выражении для $I_{2n}(x)$ и выбор пути интегрирования на комплексной $\bar{x}$-плоскости

Рассмотрим случай $n = 1$. В области полюсов подынтегральной функции (рис. 106), расположенных вдоль мнимой полуоси на плоскости $\bar{x}$,

$$\operatorname{sh}^2 \frac{x}{2} = \operatorname{sh}^2 \left( -m\pi i + \frac{y}{2} \right) = \frac{(x - 2\pi m i)^2}{4},$$

где $m = 1, 2, 3 \ldots$ (в точке $x = 0$ полюса нет), поэтому, подсчитывая вычет в кратном полюсе, получим

$$(-2\pi i) \frac{d}{dx} x^2 e^{-ikx}\Big|_{x_m = -2\pi m i} = e^{-ikx}(2x - ikx^2)(-2\pi i)\Big|_{x = -2\pi m i} = 2\pi \left( 2\frac{\partial}{\partial k} + k \frac{\partial^2}{\partial k^2} \right) e^{-2\pi m k},$$

откуда, суммируя по всем $m$ начиная с $m = 1$, получаем

$$I_2(k) = 2\pi \left( 2\frac{\partial}{\partial k} + k \frac{\partial^2}{\partial k^2} \right) \sum_{m=1}^{\infty} e^{-2\pi m k} = 2\pi \left( 2\frac{\partial}{\partial k} + k \frac{\partial^2}{\partial k^2} \right) \frac{1}{e^{2\pi k} - 1} =$$

$$= 4\pi^2 \cdot e^{2\pi k} \frac{2\pi k (e^{2\pi k} + 1) - 2(e^{2\pi k} - 1)}{(e^{2\pi k} - 1)^3}.$$

Поступая аналогичным образом, в случае $n = 2$ (см. задачу 12) получаем

$$I_4(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^4 e^{-ikx} \cdot e^x}{(e^x - 1)^2}\,dx = (-2\pi) \left( 4\frac{\partial^3}{\partial k^3} + k \frac{\partial^4}{\partial k^4} \right) \frac{1}{e^{2\pi k} - 1}$$

(взятие производной предоставляем читателям) и т. д. ▷

## § 4. Метод спектральных разложений (метод Райса) в задачах о трансляционном броуновском движении

**Задача 13.** Выразить корреляцию $\overline{\eta^*(t)\,\eta(t + \Delta t)}$ смещений во времени случайной стационарной величины $\xi(t)$ через спектральную плотность этого процесса $J(\omega)$ и рассчитать эту корреляцию в случае, когда процесс $\xi(t)$ является марковским гауссовым процессом.

*Решение.* Обобщая расчет, выполненный в § 6 для одновременного среднего $\overline{\eta^*(t)\eta(t)}$ на случай несовпадающих времен, имеем

$$\overline{\eta^*(t)\eta(t + \Delta t)} = \int_0^t dt_1 \int_0^{t+\Delta t} dt_2\, \overline{\xi^*(t_1)\xi(t_2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega) \cdot \exp\left\{ \frac{i\omega \Delta t}{2} \right\} \frac{\sin \dfrac{\omega t}{2} \cdot \sin \dfrac{\omega (t + \Delta t)}{2}}{(\omega/2)^2}.$$

Подставляя в эту формулу спектральную плотность $J(\omega) = J(0) \cdot \dfrac{\Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2}$, получим

$$\overline{\eta^*(t)\eta(t + \Delta t)} = 2\pi J(0) \cdot t \cdot \left( 1 - \frac{1 + e^{-\Gamma \Delta t}}{2} \cdot \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma t} \right).$$

Так как по условию $\xi$-процесс является гауссовым, а при получении $\overline{\eta^*(t)\eta(t+\Delta t)}$, как и в § 6, использовалось условие его стационарности, то в полученном результате мы должны считать $\Gamma t \gg 1$ ($\Gamma\Delta t$ — любое) и опустить все неглавные члены. Как уже отмечалось в задаче 28 гл. 2, в данном случае $\eta$-процесс не является ограниченным (необходимое условие его стационарности, обсуждаемое в задаче 10, не выполняется), основным членом в корреляции смещений является $2\pi J(0)t$, а зависимость от $\Delta t$ описывается на уровне негарантированных членов (порядка $O\big(1/(\Gamma t)\big)$ по сравнению с единицей).

Представляет интерес сравнить результаты, получаемые методом Райса, с результатами, которые следовали из анализа стохастического уравнения движения (см. результаты задач 28 из гл. 2 и 13, 29 из гл. 2 и 14 и др.) Они разные. Это и понятно: в методе стохастических уравнений переход от одного этапа эволюции к следующему (от первой грубой шкалы $t \gg \tau$ к последующей $t \gg 1/\Gamma$) был полностью согласован; в методе же Райса этого согласования нет (см. обсуждение в задаче 28 из гл. 2). Различие появляется уже при определении корреляционной функции $\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)}$ (см. задачу 28), которая в методе спектральных разложений в своем исходном виде уже не зависит от $t$, $\overline{\Delta p(t)\Delta p(t+\Delta t)} = m\theta e^{-\Gamma\Delta t}$, а процесс приближения этой функции к стационарной не фиксируется (в отличие от метода стохастических уравнений).

Если в методе Райса вместо того, чтобы в силу исходного условия стационарности $\xi$-процесса опускать негарантированные члены, возникающие в процессе прямого расчета, отодвинуть интервал $(0, t)$ в прошлое, превратив его в $(-t, 0)$, как это мы делали в задаче 10, а результаты, полученные с помощью стохастического уравнения, рассмотреть в частном случае $\Gamma t \gg 1$, $\Gamma\Delta t$ — любое, т. е. опустить члены $e^{-\Gamma t}$ и положить $1 + O(1/\Gamma) = 1$, сохраняя члены $\sim e^{-\Gamma\Delta t}$, то результаты обоих методов полностью совпадут (несмотря на то, что в формуле для $\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t)}$ эти члены и будут иметь вид негарантированных, пропорциональных $e^{-\Gamma\Delta t}/(\Gamma t)$). ▷

**Задача 14.** В предложениях § 7 определить величину $\overline{p(t)x(t)}$ для свободного броуновского движения в случае $t \gg 1/\Gamma$.

*Решение.* Имеем

$$\overline{\xi^*(t)\eta(t)} = \int_0^t dt' \,\overline{\xi^*(t)\xi(t')} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot J(\omega)\frac{e^{i\omega t} - 1}{i\omega}.$$

Полагая, что процесс $\xi(t) = p(t)$ стал стационарным ($\Gamma t \gg 1$), в случае $\Gamma_0 \gg \Gamma$ можем считать

$$J(\omega) \equiv J_p(\omega) = \frac{\gamma\theta}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_0^2}{\Gamma_0^2 + \omega^2} \cdot \frac{1}{\Gamma^2 + \omega^2} \cong \frac{\gamma\theta}{\pi} \cdot \frac{1}{\Gamma^2 + \omega^2},$$

поэтому после взятия интеграла по частоте $\omega$ имеем для «соотношения неопределенностей» в случае $t \gg 1/\Gamma$

$$\overline{p(t)x(t)} = \frac{\theta}{\Gamma}\big(1 - e^{-\Gamma t}\big) \cong \frac{\theta}{\Gamma}.$$

Этот результат совпадает с полученным в задаче 29 из гл. 2 методом стохастических уравнений и взятым в том же предельном случае $\Gamma t \gg 1$. В общем случае он был получен в задаче 9, в которой надо положить $\eta = x$, $\xi = p/m$ и $J(0) = \theta/(\pi m\Gamma)$. ▷

**Задача 15.** Методом спектральных разложений получить корреляционные функции смещений $\mathscr{F}_x(t) = \overline{x(t)x(0)}$ и скоростей $\mathscr{F}_v(t) = \overline{v(t)v(0)}$ броуновской частицы, двигающейся в вязкой среде в поле $U(x) = m\omega_0^2 x^2/2$, в случае, когда процесс блужданий уже стал стационарным.

*Решение.* Введем обозначения

$$\Psi(t) = \frac{\mathscr{F}(t)}{\mathscr{F}(0)}, \quad I(\omega) = \frac{J(\omega)}{\mathscr{F}(0)}, \quad \mathscr{F}_x(0) = \overline{x^2} = \frac{\theta}{m\omega_0^2}, \quad \mathscr{F}_v(0) = \overline{v^2} = \frac{\theta}{m}$$

(так называемая автокорреляционная функция $\Psi(t)$ и ее спектральная плотность, или, что то же, преобразование Фурье $I(\omega)$). Из спектрального представления стохастического уравнения движения

$$\ddot{x} + 2\Lambda\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{1}{m} F(t),$$

где $\Lambda = \Gamma/2 = m\gamma/2$, сразу следует

$$x_\omega = \frac{1}{m} F_\omega \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i2\Lambda\omega}.$$

Так как в стационарном случае $\overline{F_\omega^* F_{\omega'}} = J_F(\omega)\,\delta(\omega - \omega')$ и $\overline{x_\omega^* x_{\omega'}} = J_x(\omega)\,\delta(\omega - \omega')$, причем, как мы выяснили в § 7,

$$J_F(0) = \frac{m\Gamma\theta}{\pi} = \frac{2m\Lambda\theta}{\pi},$$

то, полагая, что ширина спектральной плотности $J_F(\omega)$ случайного воздействия на частицу $\Gamma_F \gg \Gamma$ (т. е. шум силы $F(t)$ «белый»), имеем

$$I_x(\omega) = \frac{2\Lambda}{\pi} \frac{\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\Lambda^2\omega^2}.$$

Если $\Lambda^2 < \omega_0^2$, то, обозначая

$$\Omega^2 = \omega_0^2 - \Lambda^2, \quad \cos\varphi = \frac{\Omega}{\omega_0}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{\Lambda}{\omega_0},$$

получим, замыкая контур интегрирования по $\omega$ в случае $t > 0$ снизу (при $t < 0$ — сверху) и беря вычеты в точках $\omega = \pm\Omega - i\Lambda$ (рис. 107), результат

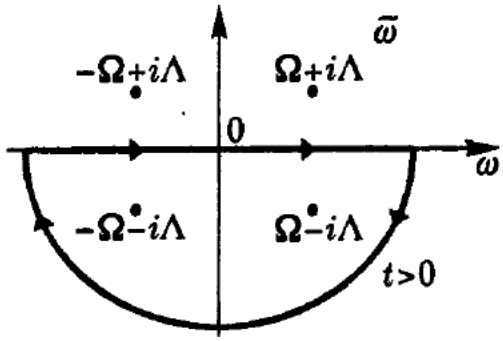



**Рис. 107.** Расположение особенностей спектральной плотности корреляционной функции смещений на комплексной $\bar{\omega}$-плоскости

$$\Psi_x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, I_x(\omega) e^{-i\omega t} = e^{-\Lambda t} \frac{\cos(\Omega t - \varphi)}{\cos\varphi},$$

который нам уже знаком по задаче 34 к гл. 2. Полученные результаты имеют характерный вид, представленный на рис. 108 и 109 (функция $I(\omega)$ — для четырех значений $\Lambda$).

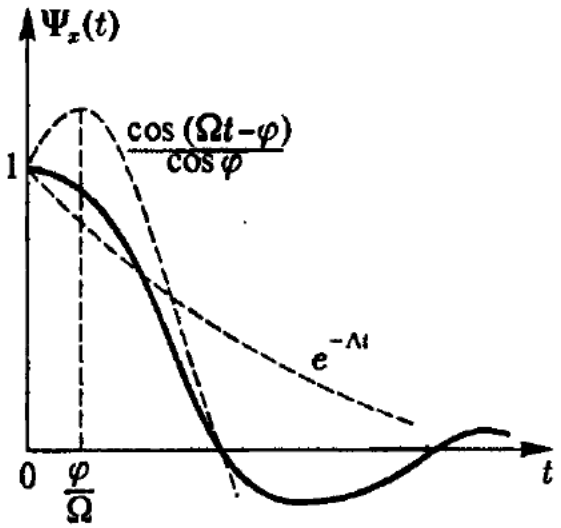



**Рис. 108.** Автокорреляционная функция смещений броуновской частицы, двигающейся в поле упругой силы $U = m\omega_0^2 x^2/2$

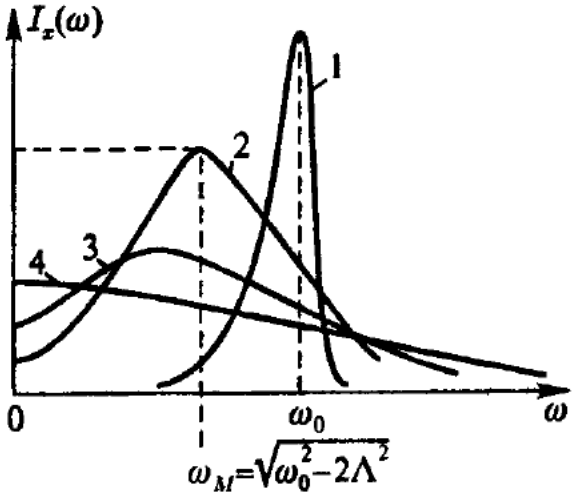



**Рис. 109.** Спектральная плотность автокорреляционной функции смещений броуновской частицы, двигающейся в поле упругой силы, при четырех значениях затухания $\Lambda_1 < \Lambda_2 < \Lambda_3 < \Lambda_4$

Расчет корреляционной функции скоростей довольно прост. Так как $v(t) = \dot{x}(t)$, то согласно задаче 7

$$\mathscr{F}_v(t) = \overline{v(t)v(0)} = -\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathscr{F}_x(t), \quad J_v(\omega) = \omega^2 J_x(\omega).$$

Учитывая, что $\overline{x^2}/\overline{v^2} = 1/\omega_0^2$, получаем практически без труда

$$\Psi_v(t) = e^{-\Lambda t}\frac{\cos(\Omega t + \varphi)}{\cos\varphi}, \quad I_v(\omega) = \frac{2\Lambda}{\pi}\frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\Lambda^2\omega^2}.$$

Графики этих функций, представленные на рис. 110 и 111, тоже достаточно характерны.

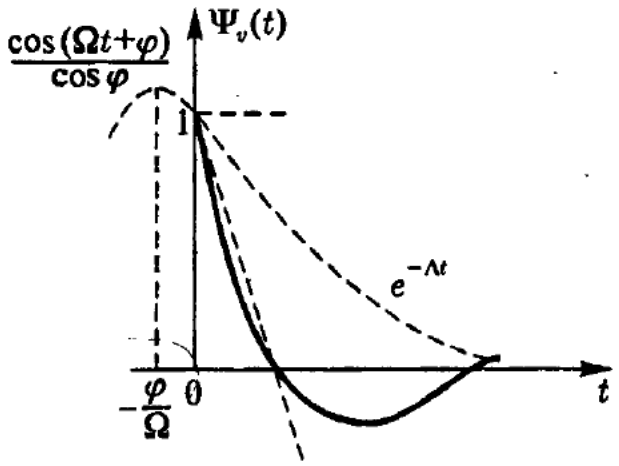



**Рис. 110.** Автокорреляционная функция скоростей частиц, совершающих броуновское движение в поле упругой силы

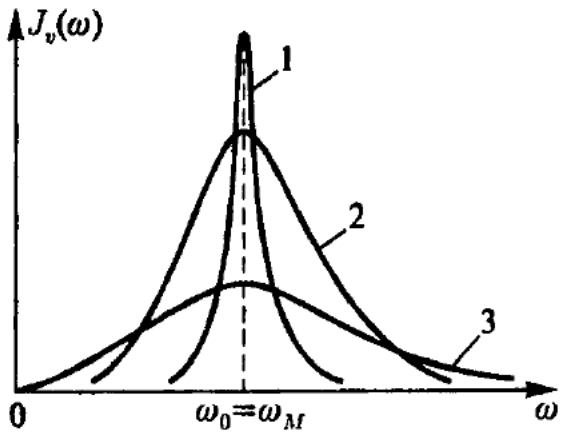



**Рис. 111.** Спектральная плотность корреляционной функции скоростей частиц, совершающих броуновское движение в поле упругой силы при трех значениях затухания $\Lambda_1 < \Lambda_2 < \Lambda_3$

Оба графика необходимо зеркально продолжить на области $t < 0$ и $\omega < 0$. В пределе $\Lambda \to 0$ обе спектральные плотности $I_x(\omega)$ и $I_v(\omega)$ перестают быть размытыми, превращаясь в две линии на резонансных частотах $\omega = \pm\omega_0$,

$$I_x(\omega)\big|_{\Lambda\to 0} = I_v(\omega)\big|_{\Lambda\to 0} = \frac{1}{2}[\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)].$$

С ростом $\Lambda$ максимум функции $I_x(\omega)$, расширяясь, сползает к нулю, достигая его при $\Lambda^2 = \omega_0^2/2$ (осцилляция $\Psi_x(t)$ при этом еще сохраняется, так как $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \Lambda^2}$). Максимум $I_v(\omega)$ остается на месте, $\omega_M = \omega_0$.

В случае $\Lambda^2 > \omega_0^2$ все четыре полюса функции $I_x(\omega)$ лежат на мнимой оси, и зависимость $\Psi(t)$ от времени будет уже чисто экспоненциальной:

$$\Psi_x(t) = \frac{1}{2\sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}}\left(\left(\Lambda + \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)e^{-\left(\Lambda - \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)t} - \left(\Lambda - \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)e^{-\left(\Lambda + \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)t}\right),$$

$$\Psi_v(t) = \frac{1}{2\sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}}\left(\left(\Lambda + \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)e^{-\left(\Lambda + \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)t} - \left(\Lambda - \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)e^{-\left(\Lambda - \sqrt{\Lambda^2 - \omega_0^2}\right)t}\right).$$

Рассмотренная выше схема достаточно абстрактна. Ее реализация — это не обязательно движение закрепленной на пружинке частицы или стрелки прибора в вязкой среде. Величина $x(t)$ может описывать процесс типа собственного колебания системы, в электрических цепях это могут быть электромагнитные колебания и т. д. В этих случаях величины $x(t)$, $m$, $\Gamma$ (или $\Lambda = \Gamma/2$), $\omega_0^2$ необходимо соответствующим образом переименовать. ▷

**Задача 16.** Определить в диапазоне основной и первых гармоник спектральную интенсивность теплового шума звуковых колебаний в органной трубе заданной длины

и поперечного сечения, закрытой на верхнем ее конце (нижний конец закрыт всегда), полагая в этом диапазоне скорость звука постоянной, а затухание колебаний очень малым. Выяснить также, как изменится этот спектр, если открыть верхний конец органной трубы.

*Решение.* Амплитуды стоячих волн вдоль органной трубы и ее резонансные частоты в идеализированном безрелаксационном варианте определяются как и в случае струны с закрепленными концами (см. задачу 29 к гл. 1) соотношениями

$$u_n(x) = A_n\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(k_n x), \quad k_n = \frac{\pi}{L}n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots; \quad \Omega_n = ck_n = \frac{c\pi}{L}n,$$

где $L$ — длина трубы, $c = \sqrt{\gamma\theta/m}$ — скорость звука, $\gamma = c_p/c_v \cong 7/5$.

Заменяя натяжение струны $T$ в нашем случае на $pS$, где $S$ — сечение трубы, а $p = \theta/v$ — давление воздуха, считающегося практически идеальным газом, имеем согласно упомянутой задаче в случае состояния равновесия с термостатом

$$\overline{u_n^2} = A_n^2\frac{2}{L} = \frac{2Lv}{S\pi^2}\cdot\frac{1}{n^2}.$$

Учет затухания акустических волн $\Lambda_n$, как бы мало оно ни было, принципиально важен, так как именно затухание ограничивает максимальное значение формально расходящихся в случае $\Lambda_n = 0$ резонансных амплитуд. Согласно задаче 54 к гл. 5 оно определяется величиной скорости звука и коэффициентами вязкости и теплопроводности, подставляя значения которых, полученных в задаче 15 к гл. 5, получим в приближении $\tau = \text{const}$

$$\Lambda_n = \frac{2}{5}\tau\Omega_n^2$$

(в приближении $\lambda = \text{const}$ вместо $\tau$ надо подставлять $\lambda\cdot\frac{7}{15}\left(\frac{8m}{\tau\theta}\right)^{1/2}$).

Определяя максимальное значение числа $n$ из условия $\Lambda_n = \Omega_n$, получим, что условие малого затухания $\Lambda_n \ll \Omega_n$ ограничивает число реальных обертонов трубы,

$$n \ll n_{\max} = \sqrt{\frac{15m}{8\theta}}\cdot\frac{L}{\pi\tau}.$$

Полагая в пределе исчезающе малых значений вязкости и теплопроводности колебания отдельных гармоник независимыми друг от друга, т. е. $\overline{u_n u_m} = \overline{u_n}\cdot\overline{u_m} = 0$ при $n \neq m$, в соответствии с предыдущей задачей этой главы имеем для временной корреляционной функции смещений газа в пределе $\Lambda_n \ll \Omega_n$

$$\overline{u_n(t)u_n(0)} = \mathscr{T}_n(t) = \frac{\overline{u_n^2}e^{-\Lambda_n t}\cos(\Omega_n t + \varphi)}{\cos\varphi} \cong \overline{u_n^2}\cos(\Omega_n t)$$

и для соответствующей ей спектральной плотности $J_n(\omega) = \overline{u_n^2}I_n(\omega)$

$$J_n(\omega) = \overline{u_n^2}\cdot\frac{1}{2}\left(\tilde{\delta}(\omega - \Omega_n) + \tilde{\delta}(\omega + \Omega_n)\right),$$

где символом $\tilde{\delta}(\omega \mp \Omega_n)$ обозначена слегка размытая $\delta$-функция, имеющая «высоту» $(I_n)_{\max} = 1/(2\pi\Lambda_n)$, и где мы пренебрегли незначительным смещением максимумов частотных распределений в басовую сторону,

$$(\Omega_n)_{\max} = \sqrt{\Omega_n^2 - 2\Lambda_n^2} \cong \Omega_n.$$

На рис. 112 изображен вид многорезонансной спектральной плотности $J(\omega) = \sum_n J_n(\omega)$ в единицах $\overline{u_1^2}(I_1)_{\max}$, имеющей $\delta$-образную структуру из последовательности уменьшающихся как $1/n^2$ максимумов:

$n = 1$, $\Omega_1 = \dfrac{\pi c}{L}$, $\lambda_1 = 2L$ — основной тон трубы,

$n = 2$, $\Omega_2 = 2\Omega_1$, $\lambda_2 = \dfrac{\lambda_1}{2}$ — октава и т. д.

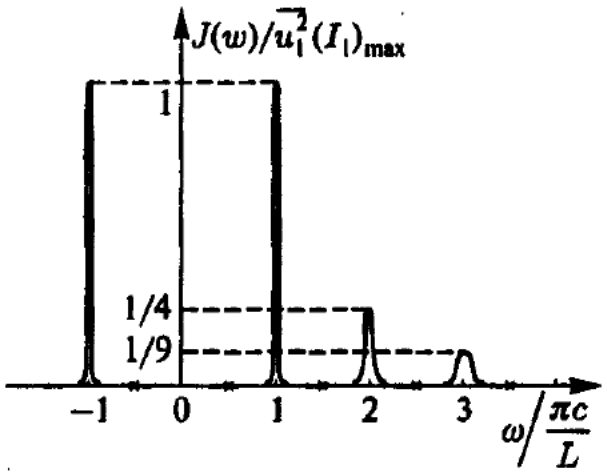



**Рис. 112.** Спектральная плотность акустического шума амплитуды колебаний газа в закрытой органной трубе в единицах $\overline{u_1^2}(I_1)_{max}$. Крестиками на оси $\omega$ обозначены расположения максимумов спектральной плотности в случае трубы, открытой сверху

В случае открытого верхнего конца трубы спектр частоты $\Omega_n$ в соответствии с изменившимся граничным условием изменится,

$$\widetilde{\Omega}_n = \frac{\pi c}{L}\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots,$$

и максимумы спектральной плотности сдвинутся в басовую сторону, как это отмечено косыми крестиками на рис. 112:

$$n = 0, \quad \Omega_0 = \frac{\pi c}{2L}, \quad \lambda_0 = 4L \text{ — основной тон,}$$

$$n = 1, \quad \Omega_1 = 3\Omega_0, \quad \lambda_1 = \frac{\lambda_0}{3} \text{ — квинта и т. д.} \qquad \triangleright$$

## § 5. Тепловой шум в электрической цепи. Формула Найквиста

**Задача 17.** Получить формулу Эйнштейна для среднего от квадрата заряда $Q(t)$, протекающего за счет существования флуктуационных токов $I(t)$ через соединяющий прокладки конденсатора проводник с сопротивлением $R$ за время $t$, если это сопротивление находится в термостате с температурой $\theta$.

*Решение.* Напомним самую простую схему стохастического процесса: исследование уравнения движения и дополнительного условия

$$\dot{p} + \Gamma p = F(t), \quad \Gamma = \frac{\gamma}{m}, \quad \left.\frac{\overline{p^2}}{2m}\right|_{t \gg 1/\Gamma} = \frac{\theta}{2},$$

или в «скоростном» варианте

$$m\dot{v} + \gamma v = F(t), \quad \left.\frac{m\overline{v^2}}{2}\right|_{t \gg 1/\Gamma} = \frac{\theta}{2},$$

приводило к формулам Эйнштейна

$$\overline{p^2(t)} = m\theta\left(1 - e^{-2\Gamma t}\right) \approx 2\gamma\theta t \quad \text{или} \quad \overline{v^2(t)} = \frac{2\gamma\theta}{m^2}t \quad \text{при} \quad t \ll \frac{1}{\Gamma},$$

$$\overline{x^2(t)} = \frac{2\theta}{\gamma}t \quad \text{при} \quad t \gg \frac{1}{\Gamma}.$$

Эту, вообще говоря, абстрактную схему мы рассматривали в связи с исследованием свободного броуновского движения в вязкой среде (отсюда и обозначения).

Нам требуется написать формулу Эйнштейна для $\overline{Q^2(t)}$. В соответствии с вышеизложенным возможны два варианта.

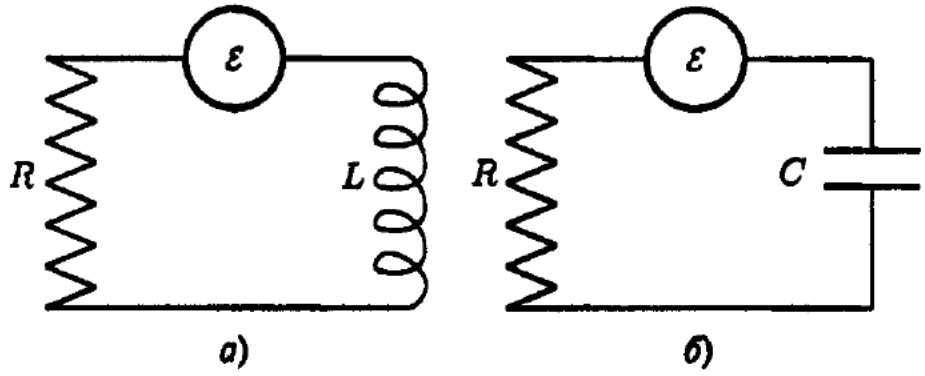



**Рис. 113.** Эквивалентные электрические схемы короткозамкнутого (*а*) и разомкнутого (*б*) сопротивлений, помещенных в термостат

1-й вариант, $Q(t) = x(t)$, соответствует электрической цепи типа $R$–$L$ («короткозамкнутое» сопротивление в термостате, рис. 113 *а*). Имеем для тока $I = \dot{Q}$ ($I(t) = v(t)$):

$$L\dot{I} + RI = \mathcal{E}(t), \quad \frac{L\overline{I^2}}{2} = \frac{\theta}{2},$$

т. е. $m = L$, $\Gamma = R/L$, и мы сразу имеем

$$\overline{Q^2(t)} = \left(\frac{2\theta}{R}\right) t, \quad t \gg \frac{L}{R}.$$

2-й вариант соответствует выбору $Q(t) = p(t)$. Модельному стохастическому уравнению для $p(t)$ соответствует уравнение движения заряда в $RC$-цепочке («разомкнутое» сопротивление в термостате, рис. 113 *б*):

$$\dot{Q} + \frac{1}{RC} Q = \frac{1}{R} \mathcal{E}(t), \quad \frac{\overline{Q^2}}{2C} = \frac{\theta}{2},$$

т. е. $m = C$, $\Gamma = 1/(RC)$, и поэтому

$$\overline{Q^2(t)} = \frac{2\theta}{R} t, \quad t \ll RC.$$

Это та же формула. Дополнительные условия на $t$ включают параметры внешней цепи ($L/R$ — время релаксации в $RL$-цепочке, а $RC$ — в $RC$-цепочке). Из физических соображений ясно, что свободные, не зависящие от других элементов цепи, флуктуации тока в проводнике в первом случае соответствуют случаю $L \to 0$, а во втором — $C \to \infty$. ▷

**Задача 18.** Получить формулу Найквиста для теплового шума ЭДС сопротивления $R$, используя в качестве электрической схемы модель разомкнутого проводника.

*Решение.* Напомним формальную схему, предложенную в § 8:

$$\overline{\xi^2}\big|_{\Delta\omega} \cong 2J_\xi(0)\Delta\omega = \frac{2\overline{\xi^2}}{\Gamma} \cdot \frac{\Delta\omega}{\pi} = \frac{\overline{\eta^2(t)}}{t} \cdot \frac{\Delta\omega}{\pi},$$

где $J_\xi(0)$ — спектральная плотность $\xi$-процесса при $\omega = 0$, $\eta(t)$ — его смещение.

Полученная в предыдущей задаче формула Эйнштейна для $\overline{Q^2(t)}$ решает задачу автоматически. Если же «не знать» этой формулы, то, полагая $\xi = Q(t)$ и учитывая $\overline{Q^2} = C\theta$, $\Gamma = 1/(RC)$, имеем

$$\overline{Q^2}\big|_{\Delta\omega} = 2\overline{Q^2}RC\,\frac{\Delta\omega}{\pi} = 2RC^2\theta\,\frac{\Delta\omega}{\pi}.$$

Так как в квазистационарной области в пределе «низких» частот $\omega \ll 1/(RC)$ (проще говоря, при стремлении к нулю величины условной емкости $C \to 0$) для каждой гармоники $\mathcal{E}_\omega = Q_\omega/C$, то для искомой формулы получаем

$$\overline{\mathcal{E}^2}\big|_{\Delta\omega} = 2J_\mathcal{E}(0)\Delta\omega = 2R\theta\frac{\Delta\omega}{\pi}.$$ ▷

**Задача 19.** Считая, что тепловой шум ЭДС сопротивления определяется формулой Найквиста, определить временные корреляции тепловых флуктуаций тока и напряжения на конденсаторе в электрическом колебательном контуре.

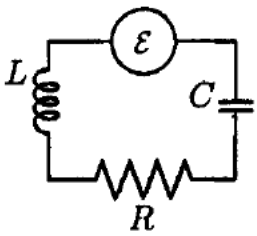



**Рис. 114.** Электрическая схема колебательного контура с источником случайной ЭДС

*Решение.* Согласно стохастическому уравнению движения для контура (рис. 114)

$$L\dot{I} + RI + \frac{Q}{C} = \mathcal{E}(t)$$

в квазистационарной области спектральные амплитуды тока $I_\omega$ и ЭДС $\mathcal{E}_\omega$ связаны соотношением

$$I_\omega = \frac{\mathcal{E}_\omega}{R + i\omega L + \dfrac{1}{i\omega C}}.$$

Полагая, что в полосе $|\omega| < R/L$ шум ЭДС можно считать белым, $J_\varepsilon(\omega) \cong J_\varepsilon(0)$, и учитывая, что согласно формуле Найквиста (см., например, задачу 18)

$$J_\varepsilon(0) = \frac{\theta R}{\pi},$$

получаем в стационарной области, когда

$$\overline{I^*_\omega I_{\omega'}} = J_I(\omega)\,\delta(\omega - \omega') \quad \text{и} \quad \overline{\mathcal{E}^*_\omega \mathcal{E}_{\omega'}} = J_\varepsilon(\omega)\,\delta(\omega - \omega'),$$

для спектральной плотности тока

$$J_I(\omega) = \frac{\theta R}{\pi} \frac{1}{R^2 + \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega C}\right)^2}.$$

Так как $I = \dot{Q}$, то согласно задаче 10 (или 7)

$$J_Q(\omega) = \frac{1}{\omega^2} J_I(\omega).$$

Учитывая, что для каждой гармоники напряжение на конденсаторе $U_\omega = Q_\omega / C$, получаем для спектральной плотности корреляционной функции напряжений на конденсаторе

$$J_U(\omega) = \frac{\theta R}{\pi C^2} \frac{1}{\omega^2} \frac{1}{R^2 + \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega C}\right)^2}.$$

Если обозначить

$$\omega_0^2 = \frac{I}{LC}, \quad \Lambda = \frac{\Gamma}{2} = \frac{R}{2L}, \quad \Omega^2 = \omega_0^2 - \Lambda^2$$

и учесть, что в случае статистического равновесия

$$\frac{L\overline{I^2}}{2} = \frac{\theta}{2}, \quad \frac{C\overline{U^2}}{2} = \frac{\overline{Q^2}}{2C} = \frac{\theta}{2},$$

то для частотных представлений автокорреляционных функций получим стандартные выражения

$$I_I(\omega) = \frac{J_I(\omega)}{\overline{I^2}} = I_\theta(\omega), \quad I_U(\omega) = I_Q(\omega) = \frac{J_U(\omega)}{\overline{U^2}} = I_z(\omega),$$

где функции $I_x(\omega)$ и $I_v(\omega)$ определены в задаче 15. Согласно этой же задаче в $t$-представлении

$$\Psi_I(t) = \frac{\mathscr{F}_I(t)}{\overline{I^2}} = \Psi_v(t), \quad \Psi_U(t) = \frac{\mathscr{F}_U(t)}{\overline{U^2}} = \frac{\mathscr{F}_Q(t)}{\overline{Q^2}} = \Psi_x(t).$$

Графики и формулы для этих функций приведены в задаче 15. ▷

**Задача 20.** Полагая, что средняя энергия индуктивности $L$ в колебательном контуре $\frac{L\overline{I^2}}{2} = \frac{\theta}{2}$ (или средняя энергия конденсатора $C$ $\frac{\overline{Q^2}}{2C} = \frac{\theta}{2}$), получить формулу Найквиста для теплового шума ЭДС сопротивления $R$.

*Решение.* Поступая как в задаче 19 (только считая теперь $J_\varepsilon(0)$ неизвестной величиной), имеем, взяв несложные интегралы по $\omega$ (см. задачу 15)

$$\frac{L\overline{I^2}}{2} = \frac{L}{2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} J_I(\omega)\,d\omega = \frac{L}{2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} J_\varepsilon(0)\frac{d\omega}{R^2 + \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega C}\right)^2} = \frac{\pi J_\varepsilon(0)}{R} = \frac{\theta}{2},$$

откуда

$$J_\varepsilon(0) = \frac{\theta R}{\pi} \quad \text{и} \quad \overline{\mathcal{E}^2}\big|_{\Delta\omega} = 2J_\varepsilon(0)\,\Delta\omega = 2\theta R\,\frac{\Delta\omega}{\pi}.$$

Если за основу взять среднюю энергию конденсатора, то

$$\frac{\overline{Q^2}}{2C} = \frac{1}{2C}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} J_Q(\omega)\,d\omega = \frac{1}{2C}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} J_\varepsilon(0)\frac{1}{\omega^2}\frac{d\omega}{R^2 + \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega C}\right)^2} = \frac{\pi J_\varepsilon(0)}{R} = \frac{\theta}{2},$$

что приводит к тому же ответу для $\overline{\mathcal{E}^2}\big|_{\Delta\omega}$. ▷

**Задача 21.** Определить дисперсию ЭДС теплового шума на концах соединенных параллельно сопротивлений $R_1$ и $R_2$, если каждое из них поддерживается при температуре $\theta_1$ и $\theta_2$.

*Решение.* Для каждой из спектральных гармоник в квазистационарном случае имеем согласно приведенной на рис. 115 эквивалентной электрической схеме для ЭДС $\mathcal{E}$ на концах сопротивлений

$$\mathcal{E} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\left(\frac{\mathcal{E}_1}{R_1} + \frac{\mathcal{E}_2}{R_2}\right).$$

Так как тепловой шум каждого из сопротивлений независим от другого, то для полосы частот $\Delta\nu = \Delta\omega/(2\pi)$

$$\overline{(\mathcal{E}_1)^2_{\Delta\nu}} = 4\theta_1 R_1 \Delta\nu, \quad \overline{(\mathcal{E}_2)^2_{\Delta\nu}} = 4\theta_2 R_2 \Delta\nu, \quad \overline{(\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2)_{\Delta\nu}} = 0,$$

поэтому

$$\overline{\mathcal{E}^2_{\Delta\nu}} = \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right)^2 \cdot 4\left(\frac{\theta_1}{R_1} + \frac{\theta_2}{R_2}\right)\Delta\nu.$$

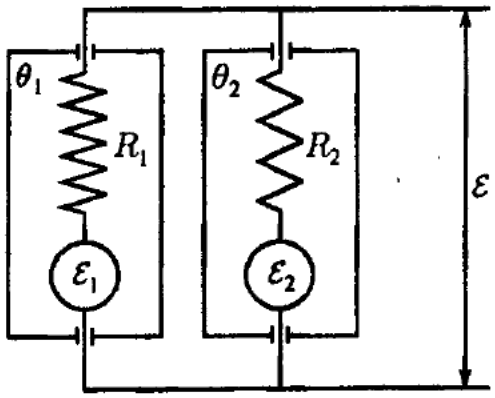



**Рис. 115.** Электрическая схема двух параллельно соединенных сопротивлений, находящихся в термостатах с разными температурами

При $\theta_1 = \theta_2$ получается стандартная формула Найквиста, в которой стоит полное сопротивление цепочки двух параллельно соединенных сопротивлений $R_1$ и $R_2$.

Флуктуации в более сложных цепях в квазистационарном приближении, когда можно пренебречь токами смещения, рассчитываются аналогичным образом с помощью использования уравнений Кирхгофа для разветвленных цепей и формулы Найквиста. ▷

**Задача 22.** Определить дисперсию ЭДС теплового шума для цилиндрического участка проводника, имеющего сечение $S$ и длину $l$, в области частот, для которых нельзя пренебречь токами смещения по сравнению с током проводимости (но можно пренебречь перераспределением плотности тока вследствие скин-эффекта и, конечно, явлениями запаздывания).

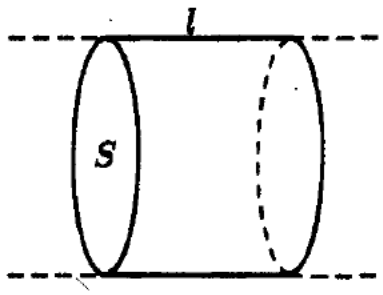



Рис. 116. Участок цилиндрического проводника, для которого рассчитывается дисперсия ЭДС теплового шума

*Решение.* Пусть $R$ — сопротивление рассматриваемого участка цилиндрического проводника, а $C$ — емкость конденсатора, образованного его торцами (рис. 116). Тогда проводимость $\sigma$ и диэлектрическую проницаемость материала проводника $\varepsilon$ можно записать через его параметры

$$\sigma = \frac{l}{SR}, \quad \varepsilon = \left(\frac{4\pi l}{S}\right) C.$$

Чтобы учесть токи смещения, мы должны вместо уравнения Максвелла (мы используем общепринятые обозначения и гауссовую систему единиц)

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(t) = \frac{4\pi}{c}\,\mathbf{j}(t) = \frac{4\pi}{c}\,\sigma \mathbf{E}(t),$$

на котором фактически основывалось предыдущее рассмотрение квазистационарных явлений в проводниках, использовать его полный вариант

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(t) = \frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\,\sigma \mathbf{E}(t).$$

Записывая последнее уравнение в спектральном представлении (т. е. для фурье-образов напряженностей полей) и вводя динамическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega)$, такую, что $D_\omega = \varepsilon(\omega) E_\omega$, получим

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}_\omega = \frac{i\omega}{c}\,\varepsilon(\omega)\mathbf{E}_\omega + \frac{4\pi}{c}\,\sigma \mathbf{E}_\omega = \frac{i\omega}{c}\left(\varepsilon(\omega) + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}\right)\mathbf{E}_\omega = \frac{i\omega}{c}\,\tilde{\varepsilon}(\omega)\mathbf{E}_\omega,$$

где с помощью комплексной диэлектрической проницаемости (в нашем случае только продольной ее части) $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ мы записали уравнение Максвелла в виде, формально совпадающем с уравнением для диэлектрика.

Чтобы учесть в этой схеме тепловые флуктуационные явления, мы должны в правую часть уравнения Максвелла, написанного для средних значений, добавить член

$$\frac{4\pi}{c}\,\tilde{\mathbf{j}} = \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \tilde{\mathbf{D}}}{\partial t},$$

обязанный «сторонним» флуктуационным токам (или соответствующим случайным полям $\tilde{\mathbf{D}}(t)$). Отдельную фурье-гармонику этого тока (в нашем упрощенном случае только продольную его составляющую) можно представить в виде

$$\tilde{j}_\omega = \frac{i\omega}{4\pi}\,\tilde{D}_\omega = \frac{i\omega}{4\pi}\,\tilde{\varepsilon}(\omega)\cdot\tilde{E}_\omega.$$

Считая, что толщина скин-слоя для данной частоты значительно превышает радиус проводника, т. е.

$$\frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} \gg \sqrt{S}, \quad \omega \ll \frac{c^2 R}{2\pi l},$$

мы можем определить разность потенциалов, наведенную этим случайным полем $E_\omega$, как

$$\mathcal{E}_\omega = \tilde{E}_\omega l = \frac{4\pi}{i\omega}\cdot\frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\omega)}\cdot\tilde{j}_\omega l = \frac{4\pi}{i\omega}\cdot\frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\omega)}\cdot\frac{l}{S}\,I_\omega,$$

где полный ток через рассматриваемый участок $I_\omega = Sj_\omega$. Среднее от квадрата модуля этого тока нами было определено в § 8 гл. 2. Используя найквистовский результат $R^2\overline{I_\omega^2} = 2\theta R/\pi$ и учитывая, что квадрат модуля диэлектрической проницаемости равен

$$|\tilde{\varepsilon}(\omega)|^2 = \left(\frac{4\pi l}{SR\omega}\right)^2 (1 + R^2C^2\omega^2),$$

получим для интересующей нас ЭДС формулу

$$\overline{|\mathcal{E}_\omega|^2} = \frac{1}{1 + R^2C^2\omega^2} \cdot \frac{2\theta R}{\pi}.$$

В области частот $\omega \ll 4\pi\sigma/\varepsilon$ результат переходит в полученный нами ранее. С повышением частоты среднее значение $\overline{|\mathcal{E}_\omega|^2}$ уменьшается (хотя шум тока $\overline{I_\omega^2}$ полагался белым, т. е. не зависящим от частоты) за счет токов смещения. Вследствие принятого нами определения среднего $\overline{\xi^2}\big|_{\Delta\omega}$ по интервалам положительных и отрицательных частот спектральная плотность $J(\omega)$ случайной ЭДС $\mathcal{E}(t)$ равна $J(\omega) = \overline{|\mathcal{E}_\omega|^2}/2$, откуда для временной корреляции получаем

$$\overline{\mathcal{E}(t)\mathcal{E}(0)} = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)e^{i\omega t}\,d\omega = \frac{\theta}{C}\,e^{-t/(RC)} = \frac{4\pi\theta}{\varepsilon} \cdot \frac{l}{S}\,\exp\left\{-\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}\,t\right\}.$$

В частности, полагая $t = 0$, приходим к естественному результату

$$\frac{C\overline{\mathcal{E}^2}}{2} = \frac{\theta}{2}.$$

При переходе к очень большим частотам при оценке величины $\overline{|\mathcal{E}_\omega|^2}$ мы должны учитывать неравномерное по сечению распределение тока вследствие скин-эффекта, а если не выполняется неравенство $\hbar\omega/\theta \ll 1$, то вместо величины $\theta$ должны поставить среднюю энергию квантового осциллятора $\hbar\omega/\left(e^{\hbar\omega/\theta} - 1\right)$ (см. задачу 28 из гл. 1). ▷

## § 6. Двумерное гауссово распределение и проявление корреляционных свойств случайного процесса

Рассмотрим стационарный случайный процесс $\xi(t)$ отклонения некоторой величины от своего среднего значения $\overline{\xi} = 0$ (рис. 117). Чтобы выявить корреляционную структуру этого процесса, необходимо как минимум рассмотреть двумерное распределение

$$w_2(\xi_1, t_1;\ \xi_2, t_2) = w_2(\xi_1, \xi_2;\ t_2 - t_1).$$

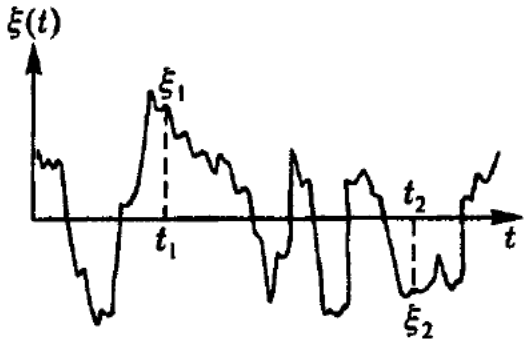



**Рис. 117.** Случайный процесс $\xi(t)$ и выбор моментов $t_1$ и $t_2$ в двумерном распределении по величинам $\xi_1$ и $\xi_2$

Будем считать известными дисперсию

$$\overline{\xi_1^2} = \overline{\xi_2^2} = \overline{\xi^2} > 0$$

и временную корреляционную функцию с конечным временем корреляции $\tau$

$$\overline{\xi_2\xi_1} = \overline{\xi^2}\Psi(t), \quad t = |t_2 - t_1|, \quad \Psi(0) = 1, \quad \Psi(t)\big|_{t\gg\tau} = 0.$$

Двумерное нормированное на единицу гауссово распределение имеет общий вид

$$w_2(\xi_1, \xi_2) = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{2\pi}\,\exp\left\{-\frac{a}{2}\left(\xi_1^2 + \xi_2^2\right) + b\xi_1\xi_2\right\},$$

где в соответствии с предположением об устойчивости неотклоненного от нуля состояния $a > |b| \geqslant 0$. Преобразование

$$\eta_1 = \xi_1 - \left(\frac{b}{a}\right)\xi_2, \quad \eta_2 = \xi_2$$

сводит это распределение к произведению двух одномерных гауссовых распределений (так берутся нормировочный и некоторые другие интегралы). Удобно записать это распределение $w_2$ не с помощью параметров $a$ и $b$, а с помощью имеющих непосредственный физический смысл величин $\overline{\xi^2}$ и $\Psi(t)$:

$$\frac{1}{a} = \overline{\xi^2}\left(1 - \Psi^2(t)\right), \quad b = a\Psi(t),$$

$$w_2(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{2\pi\overline{\xi^2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \Psi^2(t)}} \exp\left\{ - \frac{\xi_1^2 + \xi_2^2 - 2\Psi(t)\xi_1\xi_2}{2\overline{\xi^2}(1 - \Psi^2(t))} \right\}.$$

В случае $t \gg \tau$ оно превращается в произведение двух одномерных гауссовых распределений

$$w_1(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}} \exp\left\{ - \frac{1}{2} \cdot \frac{\xi^2}{\overline{\xi^2}} \right\},$$

а в случае $t \to 0$, воспользовавшись модификацией

$$w_2(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}(1 - \Psi^2)}} \exp\left\{ - \frac{(\xi_1 - \xi_2)^2}{2\overline{\xi^2}(1 - \Psi^2)} \right\} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}} \exp\left\{ - \frac{\xi_1\xi_2}{(1 + \Psi)\overline{\xi^2}} \right\},$$

получаем естественный результат

$$w_2(\xi_1, \xi_2)\big|_{\Psi \to 1} \to \delta(\xi_1 - \xi_2) w_1(\xi_1).$$

Средние по распределению $w_2(\xi_1, \xi_2)$ рассчитываются точно, если берутся соответствующие интегралы по $\eta_1$ и $\eta_2$. Три из них нам понадобятся в дальнейшем:

$$\overline{\left(\exp\{\xi_1 \varkappa\}\right)} = \exp\left\{ \frac{\varkappa^2\overline{\xi^2}}{2} \right\},$$

$$\overline{\left(\exp\{(\xi_1 + \xi_2)\varkappa\}\right)} = \exp\left\{\varkappa^2\overline{\xi^2}(1 + \Psi)\right\},$$

$$\overline{\left(\exp\{i(\xi_2 - \xi_1)\}\right)} = \exp\left\{ - \overline{\xi^2}(1 - \Psi)\right\}.$$

В качестве автокорреляционных функций $\Psi(t)$ в приложениях используются несколько простых вариантов, три из которых нам уже знакомы.

$$\Psi_1(t) = \begin{cases} 1, & \text{если} \quad |t| < \tau, \\ 0, & \text{если} \quad |t| > \tau, \end{cases}$$

$$I_1(\omega) = \frac{\tau}{\pi} \cdot \frac{\sin \omega\tau}{\omega\tau}.$$

Выбор такой формы $\Psi(t)$ (рис. 118) позволяет значительно упростить расчеты, а многие из них произвести точно.

$$\Psi_2(t) = e^{-t/\tau}, \quad I_2(\omega) = \frac{1}{\pi\tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + (1/\tau)^2}.$$

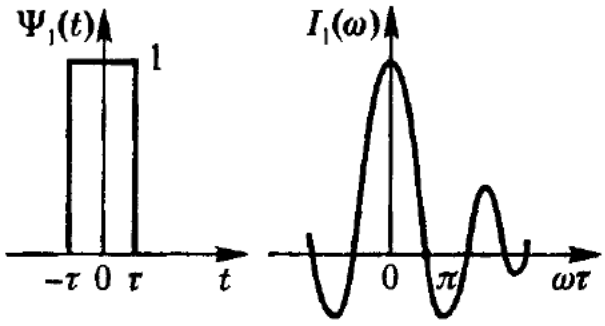



**Рис. 118.** Модель ступенчатой автокорреляционной функции $\Psi_1(t)$ и ее спектральная плотность

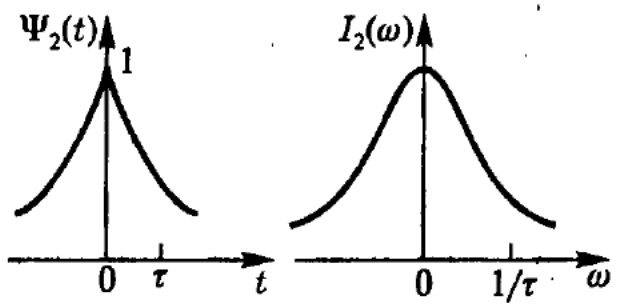



**Рис. 119.** Модель экспоненциально убывающей автокорреляционной функции $\Psi_2(t)$ и ее спектральная плотность

Эта форма является содержанием теоремы Дуба (гл. 3, § 4) и соответствует гауссовому процессу в полном понимании этого слова (рис. 119).

$$\Psi_3(t) = e^{-t/(2\tau)}\,\frac{\cos(\Omega t + \varphi)}{\cos\varphi},$$

$$\cos\varphi = \frac{\Omega}{\omega_0}, \quad \Omega^2 = \omega_0^2 - \left(\frac{1}{2\tau}\right)^2,$$

$$I_3(\omega) = \frac{1}{\pi\tau}\cdot\frac{\omega^2}{(\omega^2-\omega_0^2)^2 + (\omega/\tau)^2}.$$

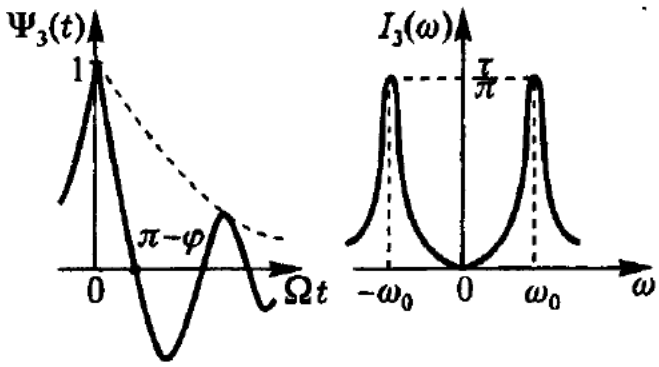



**Рис. 120.** Модель автокорреляционной функции $\Psi_3(t)$ системы, имеющей собственную резонансную частоту, и ее спектральная плотность

Такая форма автокорреляционной функции (рис. 120) соответствует случаю, когда в рассматриваемой системе могут существовать собственные колебания (в данном случае — только одно, см. более подробно в задаче 15).

**Задача 23.** Рассчитать корреляционную функцию

$$\mathscr{F}(t) = \overline{\Delta f(\xi(t))\,\Delta f(\xi(0))}, \quad \Delta f(\xi) = f(\xi) - \bar{f},$$

где $f(\xi)$ — регулярная функция случайной переменной $\xi(t)$, если временная корреляция последней определяется ступенчатой функцией $\Psi_1(t)$.

*Решение.* Так как $\Psi_1(t) = 1$ или $\Psi_1(t) = 0$ в зависимости от того, $|t| < \tau$ или $|t| > \tau$, то

$$w_2(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \delta(\xi_1 - \xi_2)\cdot w_1(\xi_1), & |t| < \tau, \\ w_1(\xi_1)w_1(\xi_2), & |t| > \tau, \end{cases}$$

поэтому искомая корреляционная функция

$$\mathscr{F}(t) = \iint_{-\infty}^{+\infty} d\xi_1\, d\xi_2\, f(\xi_1)\, f(\xi_2)\left[w_2(\xi_1, \xi_2) - w_1(\xi_1)w_1(\xi_2)\right]$$

будет равна

$$\mathscr{F}(t) = \left\{\begin{array}{ll} \overline{f^2} - (\bar{f})^2, & |t| < \tau \\ 0, & |t| > \tau \end{array}\right\} = \overline{(\Delta f)^2}\,\Psi_1(t),$$

т. е. в корреляционном отношении функция $\mathscr{F}(t)$ ничего нового по сравнению с $\overline{\xi(t)\xi}$ не содержит. ▷

**Задача 24.** Определить характер зависимости от $t$ корреляционной функции $\mathscr{F}(t)$, введенной в предыдущей задаче, для случаев, когда автокорреляционная функция $\xi$-процесса определяется формулами $\Psi_2(t)$ и $\Psi_3(t)$.

*Решение.* В случае $t = 0$, когда $\Psi(t) = 1$, мы имеем для любого из вариантов

$$\mathscr{F}(0) = \overline{f^2} - (\overline{f})^2 = \overline{(\Delta f)^2}.$$

Чтобы определить зависимость корреляционной функции от $t$ при $t > 0$, представим распределение $w_2$ в виде

$$w_2(\xi_1, \xi_2) = w_1(\xi_1) w_1(\xi_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \Psi^2(t)}} \exp\left\{ - \frac{(\xi_1^2 + \xi_2^2)\Psi^2 - 2\xi_1\xi_2\Psi}{2\overline{\xi^2}(1 - \Psi^2)} \right\}$$

и разложим два последних сомножителя в ряд по степеням $\Psi(t)$ (при $t \sim \tau$ $\Psi(t)$ мало и выступает как малый параметр). Тогда для $\mathscr{F}(t)$ получим ряд, зависимость от времени каждого члена которого определяется соответствующей степенью известной функции $\Psi$:

$$\mathscr{F}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n \cdot \Psi^n(t),$$

где первые коэффициенты $\Phi_n$ имеют вид

$$\Phi_1 = \frac{(\overline{\xi f})^2}{\overline{\xi^2}}, \quad \Phi_2 = \frac{1}{2}\left(\overline{f} - \frac{\overline{\xi^2 f}}{\overline{\xi^2}}\right)^2, \quad \Phi_3 = \frac{1}{6\overline{\xi^2}}\left(3\overline{\xi f} - \frac{\overline{\xi^3 f}}{\overline{\xi^2}}\right)^2,$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{8}\,\overline{f\left(3 - 6\,\frac{\xi^2}{\overline{\xi^2}} + 2\,\frac{\xi^4}{(\overline{\xi^2})^2}\right) f} + \frac{1}{24}\left(\frac{6\overline{\xi^2 f}}{\overline{\xi^2}} - \frac{\overline{\xi^4 f}}{(\overline{\xi^2})^2}\right)^2.$$

Заметим, что если $f(\xi)$ — четная функция, то все $\Phi_{2n-1} = 0$ и зависимость $\mathscr{F}(t)$ от времени определяется только четными степенями $\Psi(t)$. Если же $f(-\xi) = -f(\xi)$, то $\Phi_{2n} = 0$, и в разложение $\mathscr{F}(t)$ войдут только нечетные степени $\Psi(t)$.

В случае, когда $\Psi = \Psi_2(t)$, $\mathscr{F}(t)$ имеет «апериодический» характер как сумма стандартных вкладов, соответствующих долям исходного времени релаксации $\tau$ (рис. 121),

$$\mathscr{F}(t) = \frac{(\overline{\xi f})^2}{\overline{\xi^2}}\, e^{-t/\tau} + \frac{1}{2}\left(\overline{f} - \frac{\overline{\xi^2 f}}{\overline{\xi^2}}\right)^2 e^{-2t/\tau} + \ldots,$$

$$J(\omega) = \frac{(\overline{\xi f})^2}{\overline{\xi^2}}\, \frac{1/(\pi\tau)}{\omega^2 + (1/\tau)^2} + \frac{1}{2}\left(\overline{f} - \frac{\overline{\xi^2 f}}{\overline{\xi^2}}\right)^2 \frac{2/(\pi\tau)}{\omega^2 + (2/\tau)^2} + \ldots.$$

На рис. 121 приведены графики экспонент и их фурье-образов, соответствующих первому и второму слагаемым в корреляционной функции и ее спектральной плотности $J(\omega)$.

Если же $\Psi$ принадлежит к типу $\Psi_3(t)$, то каждый член ряда по степеням $\Psi$ добавляет в $\mathscr{F}(t)$ дополнительную гармонику, кратную резонансной частоте системы:

$$\Psi_3^2(t) = \frac{1}{2\cos^2\varphi}\, e^{-t/\tau} + \frac{1}{2\cos^2\varphi}\, e^{-t/\tau}\cos(2\Omega t + 2\varphi),$$

$$\Psi_3^3(t) = \frac{1}{4\cos^3\varphi}\, e^{-3t/(2\tau)}\left(3\cos(\Omega t + \varphi) + \cos(3\Omega t + 3\varphi)\right),$$

$$\Psi_3^4(t) = \frac{3}{8\cos^4\varphi}\, e^{-2t/\tau} + \frac{1}{8\cos^4\varphi}\, e^{-2t/\tau}\left(4\cos(2\Omega t + 2\varphi) + \cos(4\Omega t + 4\varphi)\right)$$

и т. д. Обращает на себя внимание также и то, что во всех четных степенях $\Psi_3(t)$ проявляются «апериодические» члены типа функции $\Psi_2(t)$. В спектральной плотности $J(\omega)$ функции $\mathscr{F}(t)$ на соответствующем этим апериодическим вкладам общем горбе (напомним, что если $I_3(\omega)$ имеет характер $I_\nu(\omega)$ в обозначениях задачи 15, то $I_3(0) = 0$, и первоначально никакого «горба» в точке $\omega = 0$ не было, см. рис. 120) будут располагаться пики, все более расширяющиеся по мере увеличения кратности соответствующей им резонансной частоты (рис. 122). ▷

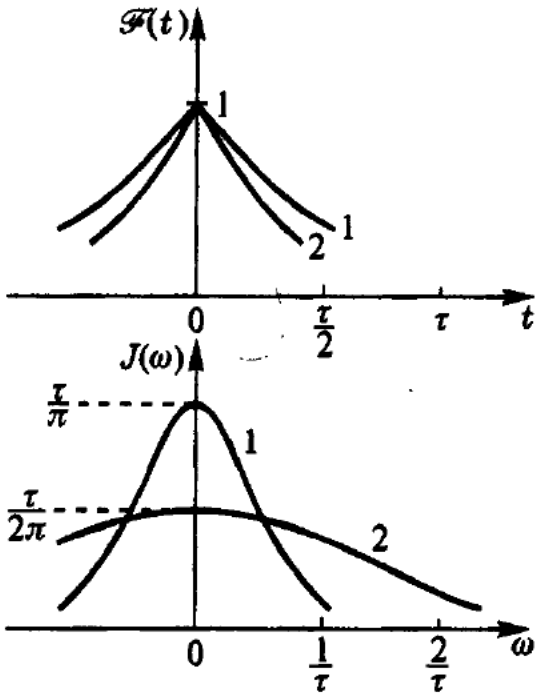



**Рис. 121.** Графики временных экспонент и их фурье-образов, определяющих первые два слагаемых в корреляционной функции $\mathscr{F}(t) = \overline{\Delta f(\xi(t))\Delta f(\xi(0))}$ и спектральной плотности $J(\omega)$

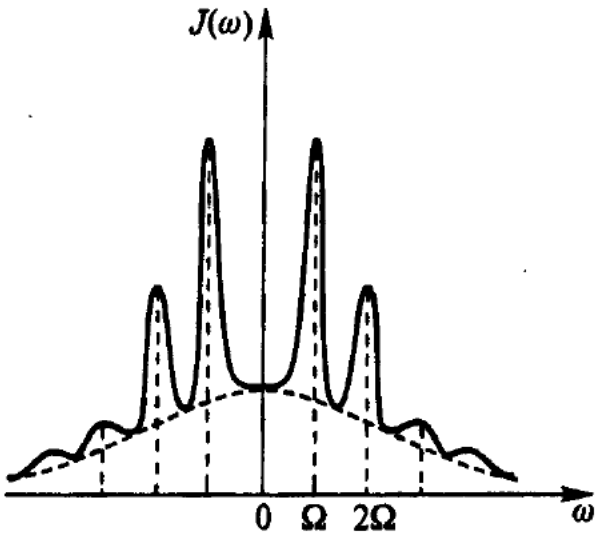



**Рис. 122.** Спектральная плотность корреляционной функции отклонений $\Delta f(\xi)$ от равновесных значений в случае, когда система имеет собственную частоту $\Omega$

**Задача 25.** Определить корреляционную функцию флуктуационных токов через выпрямитель, обладающий идеальной характеристикой и не имеющий собственного шума.

*Решение.* Будем считать, что выпрямляющий элемент (рис. 123), включенный в цепь внешнего сопротивления (вариант $\Psi = \Psi_2(t)$), колебательного контура ($\Psi = \Psi_3(t)$) или в более сложную схему, имеет по отношению к подаваемому на него напряжению $\xi = \mathcal{E}(t)$ характеристику (рис. 124), соответствующую бесконечной величине сопротивления обратному току:

$$I(t) = f(\xi) = \begin{cases} \dfrac{1}{R}\xi, & \text{если} \quad \xi > 0, \\ 0, & \text{если} \quad \xi < 0, \end{cases}$$

и сам не участвует в тепловом движении (т. е. случайное ЭДС $\mathcal{E}(t) = \xi$ возникает только на тех участках электрической цепи, которые не содержат нелинейного элемента). Положим $\xi$-процесс гауссовым с заданной величиной $\overline{\xi^2}$,

$$w(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi^2}}\right\}.$$

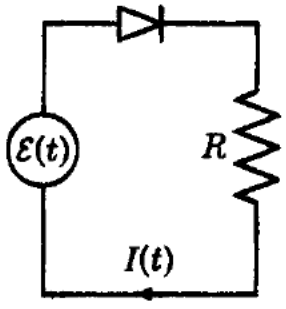



**Рис. 123.** Схема электрической цепи с выпрямителем и генератором теплового шума ЭДС

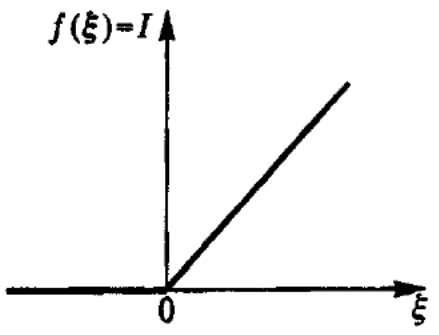



**Рис. 124.** Токовая характеристика идеального выпрямляющего элемента

Действие выпрямителя (при условии $\overline{\mathcal{E}(t)} = \bar{\xi} = 0$ — электрическая цепь замкнута) приводит к появлению среднего тока

$$\bar{f} = \overline{I(t)} = \int_0^\infty \frac{1}{R}\,\xi w(\xi)\,d\xi = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{\overline{\xi^2}}{2\pi}}.$$

Воспользовавшись результатами предыдущей задачи, можно, вычислив с помощью $w(\xi)$ средние, сразу записать и корреляционную функцию токов

$$\mathscr{F}(t) = \overline{\Delta I(t)\,\Delta I(0)} = \overline{I^2}\left(\frac{1}{2}\,\Psi(t) + \frac{1}{2\pi}\,\Psi^2(t) + \ldots\right),$$

где $\overline{I^2} = \pi(\bar{I})^2 = \overline{\xi^2}/(2R^2)$. Характер полученной для $\mathscr{F}(t)$ зависимости от $t$ обсужден в предыдущей задаче. Этот результат легко получить и не прибегая к ссылке на задачу 24. Имеем

$$\overline{I(t)I(0)} = \frac{1}{R^2}\,\frac{\sqrt{a^2-b^2}}{2\pi}\int_0^\infty\int_0^\infty d\xi_1\,d\xi_2\,\exp\left\{-\frac{a}{2}\,\xi_1^2\right\}\exp\left\{-\frac{a}{2}\,\xi_2^2\right\}\xi_1\xi_2\exp\{b\xi_1\xi_2\} =$$

$$= \frac{1}{R^2}\,\frac{\sqrt{a^2-b^2}}{2\pi}\sum_{k=0}^\infty \frac{b^k}{k!}\left(\int_0^\infty \xi^{k+1}\exp\left\{-\frac{a}{2}\,\xi^2\right\}d\xi\right)^2.$$

Интегралы все берутся точно, и мы, подставив выражения $a$ и $b$ через $\overline{\xi^2}$ и $\Psi(t)$, получаем

$$\overline{I(t)I(0)} = \frac{\overline{\xi^2}}{2\pi R^2}(1-\Psi^2(t))^{3/2}\sum_{n=0}^\infty\left(\frac{2^{2n}(n!)^2}{(2n)!}\,\Psi^{2n}(t) + \frac{(1\cdot 3\cdot 5\cdot\ldots\cdot(2n-1))^2}{(2n+1)!}\cdot\frac{\pi}{2}\,\Psi^{2n+1}(t)\right) =$$

$$= \frac{\overline{\xi^2}}{2\pi R^2}\left(1 + \frac{\pi}{2}\,\Psi(t) + \frac{1}{2}\,\Psi^2(t) + 0\cdot\Psi^3(t) + \frac{1}{24}\,\Psi^4(t) + \ldots\right),$$

что, конечно, повторяет выписанный выше ответ. Отметим, что если ограничиться выписанными членами и сделать переход $t \to 0$ ($\Psi(t) \to 1$), то вместо требуемой единицы получим

$$\overline{I(t)I(0)}\big|_{t\to 0} \cong \overline{I^2}\left(\frac{1}{\pi} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{24\pi}\right) = \overline{I^2}\cdot 0{,}99\ldots.$$

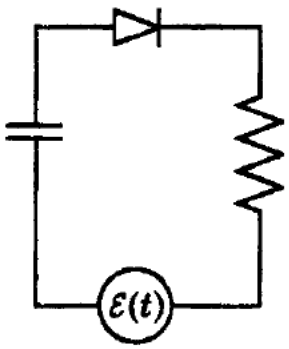



**Рис. 125.** Эквивалентная схема включения детектора в разомкнутую цепь

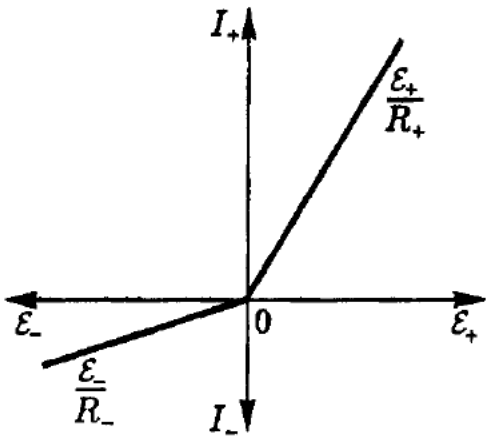



**Рис. 126.** Токовая характеристика детектора, обладающего разными сопротивлениями при прохождении через него тока в противоположных направлениях

Поставленная задача формально решена. Отметим теперь, что рассмотренный в ней выпрямляющий элемент — это, по существу, электрический вариант демона Максвелла. В нарисованной выше электрической цепи $\overline{\mathcal{E}(t)} = 0$, но создается постоянный ток $\overline{I(t)} \neq 0$,

в «разомкиутом» варианте $\overline{I(t)} = 0$ (рис. 125), но смещается рабочая точка $\overline{\mathcal{E}(t)} = U_C \neq 0$. В обоих случаях получается источиик тока или постояиной ЭДС, работающий за счет эиергии тепловых флуктуаций (т. е. за счет энергии только одиого термостата) — вечный двигатель второго рода, существование которого для термодииамических систем запрещено вторым началом термодииамики.

Но выключеиных из теплового движения (как бы вымороженных до $\theta = 0$) элементов термодинамических систем на самом деле не бывает. Поэтому их использование в общем статистическом рассмотрении требует известиой осторожности, так как такие системы в целом термодинамическими уже ие являются и для них могут быть получены такие результаты, которые с точки зрения традициониого термодииамического рассмотрения выглядят парадоксальными. Выпрямляющий элемеит тоже флуктуирует. Не вдаваясь в микроскопическое рассмотрение этих флуктуаций (это потребовало бы конкретизации его устройства), рассмотрим этот вопрос, исходя из общих требоваиий, которым подчинеиы все термодинамические системы, включая и наш детектор.

Рассмотрим замкиутую электрическую цепь, иаходящуюся в термостате в равновесном состоянии.

Будем отсчитывать токи $I(t)$ и ЭДС $\mathcal{E}(t)$ от нуля отдельно в прямом и в обратном направлеииях, снабжая соответствующие величиины индексом + или − (см. рис. 126). По предположению

$$R_- = KR_+ > R_+$$

(для идеального выпрямителя $K \to \infty$).

Величины $R_\pm$ могут включать помимо переменного внутреинего сопротивления детектора также и внешнее сопротивление,

$$R_+ = R + r_+, \quad R_- = R + r_-.$$

Так как в состояиии термодииамического равновесия в системе должны отсутствовать потоки любого типа, то мы имеем исходное условие

$$\overline{I_+} = \overline{I_-}.$$

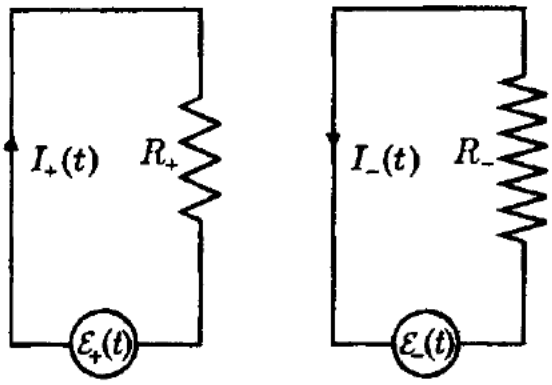



**Рис. 127.** Эквивалентные электрические схемы для прохождения тока через цепь, включающую детектор в прямом и обратном направлениях

Отметим, что благодаря простоте модели детектора для каждого из направлений мы имеем дело с лииейной электрической цепью (см. рис. 127) (без этого обстоятельства мы просто не смогли бы продолжить наше рассмотрение), для которой в квазистациоиарной области $I_\pm(t) = \mathcal{E}_\pm(t)/R_\pm$, и мы получаем

$$\overline{\mathcal{E}_-} = \frac{R_-}{R_+}\,\overline{\mathcal{E}_+} = K\overline{\mathcal{E}_+},$$

где среднее $\overline{\mathcal{E}_+}$ берется только по зиачеииям $\mathcal{E}(t) > 0$, а средиее $\overline{\mathcal{E}_-}$ — только по $\mathcal{E}(t) < 0$. Но так как фигурирующие у нас средние по $\xi > 0$ (то же для средних по области $\xi < 0$) при самом естествеиом выборе фуикции распределеиия $w(\xi)$

$$\bar{\xi} = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi^2}}\right\}\xi\, d\xi = \sqrt{\frac{\overline{\xi^2}}{2\pi}}, \quad \text{или} \quad \overline{\xi^2} = 2\pi(\bar{\xi})^2,$$

то мы получаем связь ширин функций распределения по $\mathcal{E}_+$ и по $\mathcal{E}_-$ (см. рис. 128)

$$\overline{\mathcal{E}_-^2} = K^2\overline{\mathcal{E}_+^2}.$$

Для тока же дисперсия $\overline{I^2} = \theta/L$ не зависит от $R$ вообще, и распределение по $I_+$ и $I_-$ симметрично, что полиостью согласуется с исходным термодинамическим условием

$$\overline{I_+} = \overline{I_-}, \quad \overline{I_{\text{общ}}} = 0.$$

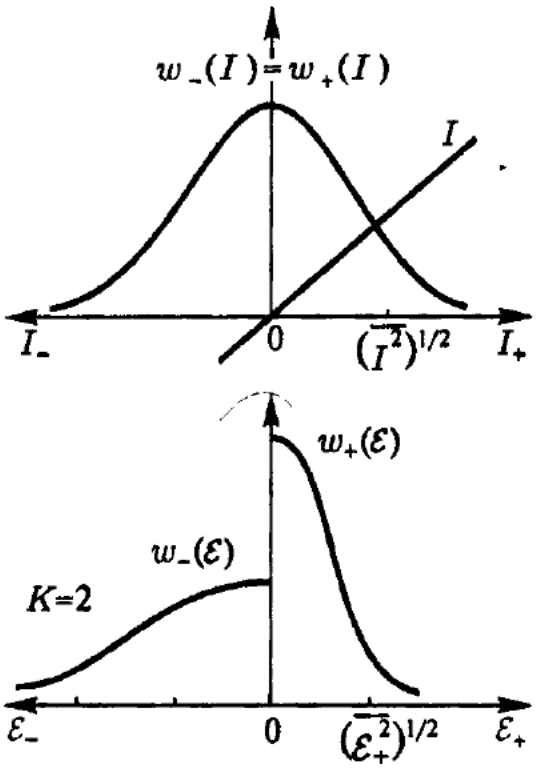



**Рис. 128.** Плотность распределения вероятности токов через детектор в прямом и обратном направлениях и плотность распределения величины ЭДС теплового шума детектора для случая $K = R_-/R_+ = 2$

Несмотря на то, что для нелинейного стохастического уравнения спектральную теорию в общем случае развить невозможно, в нашем частном случае, когда системы линейны порознь по отношению к $I_+$ и $I_-$, можно воспользоваться (скорее для качественной иллюстрации) некоторыми моментами спектральной теории. Напомним, что для обычного сопротивления

$$\overline{\mathcal{E}^2} = \theta R\Gamma = J(0)\pi\Gamma, \quad J(0) = \frac{\theta R}{\pi},$$

$$\overline{\mathcal{E}^2}\big|_{\Delta\omega} = 2J(0)\Delta\omega = \frac{2R\theta}{\pi}\Delta\omega.$$

Если воспользоваться этими соотношениями отдельно для $\mathcal{E}_+$ и $\mathcal{E}_-$ и учесть полученные выше масштабные соотношения нх средних, то сразу получим соотношения максимумов и шнрин соответствующих спектральиых плотностей (см. рис. 129):

$$J_-(0) = KJ_+(0), \quad \Gamma_- = K\Gamma_+.$$

Для формул Найквнста в полосах $\Delta\omega \ll \Gamma_+$ и $\Delta\omega \ll \Gamma_-$ получаем

$$\overline{\mathcal{E}_+^2}\big|_{\Delta\omega} = 2\theta R_+\frac{\Delta\omega}{\pi}, \quad \overline{\mathcal{E}_-^2}\big|_{\Delta\omega} = K\overline{\mathcal{E}_+^2}\big|_{\Delta\omega}.$$

Таким образом, тепловой шум ЭДС реального детектора, находящегося в равновесии со средой (и, естественно, лишенного притока энергии извне), должен характеризоваться такой интенсивностью $J(\omega)$, максимум которой для обратной ЭДС в $K = R_-/R_+$ раз выше и полоса ее в $K$ раз шире, чем соответствующие величины, характеризующие тепловой шум $\mathcal{E}_+(t)$ (дисперсия же шума обратного ЭДС в $K^2$ раз превышает $\overline{\mathcal{E}_+^2}$). ▷

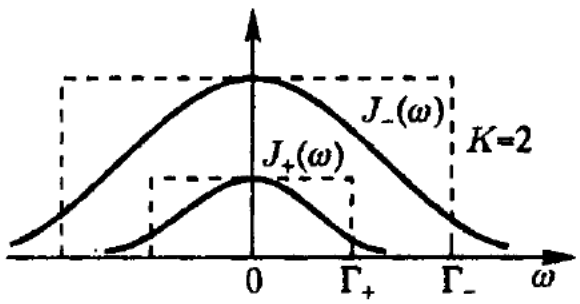



**Рис. 129.** Спектральные плотности шума ЭДС детектора в прямом и обратном направлениях в случае $K = R_-/R_+ = 2$

**Задача 26.** Получить выражение для корреляционной функции токов

$$\mathcal{F}(t) = \overline{\Delta I(t)\Delta I(0)},$$

проходящих через модельный детектор, заданный с помощью характеристики (рис. 130)

$$I(\xi) = Ae^{\varkappa\xi} - B = (I_0 + I_1)e^{\varkappa\xi} - I_1,$$

где $\xi = \mathcal{E}(t)$, $I_0$ — нулевой ток, $-I_1$ — максимальный обратный ток, если детектор включен в цепь типа колебательного контура, когда $\overline{\xi(t)\,\xi(0)} = \overline{\xi^2}\Psi_3(t)$. Выделить в $\mathcal{F}(t)$ чисто апериодическую часть.

*Решение.* Рабочая часть характеристики выглядит вполне реалистично в полосе $\sqrt{\overline{\xi^2}}$, в которой собственно и работает детектор. Формальное достоинство модели в том, что для нее

расчеты временных корреляций производятся точно. С помощью выписанных во вступлении к разделу интегралов имеем для среднего тока

$$\bar{I} = A\,\overline{\exp\{\varkappa\xi\}} - B = A\exp\left\{\frac{\varkappa^2\overline{\xi^2}}{2}\right\} - B$$

и корреляции

$$\overline{I(t)I(0)} = A^2\exp\left\{\varkappa^2\overline{\xi^2}(1+\Psi)\right\} - 2AB\exp\left\{\frac{1}{2}\varkappa^2\overline{\xi^2}\right\} + B^2,$$

откуда следует ответ

$$\mathscr{F}(t) = A^2\exp\left\{\varkappa^2\overline{\xi^2}\right\}\left(\exp\left\{\varkappa^2\overline{\xi^2}\Psi(t)\right\} - 1\right).$$

Чтобы выделить апериодическую часть в $\mathscr{F}(t)$, придется разложить эту функцию в ряд по степеням $\Psi(t)$:

$$\mathscr{F}(t) = A^2\exp\left\{\varkappa^2\overline{\xi^2}\right\}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(\varkappa^2\overline{\xi^2}\right)^k\Psi^k(t).$$

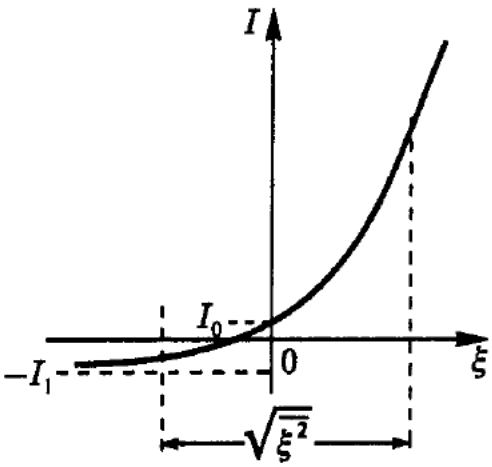



**Рис. 130.** Токовая характеристика модельного детектора

Апериодические члены содержатся только в членах $k = 2n$. Действительно, обозначая $\Omega t + \varphi = x$, имеем в соответствии с формулой Эйлера и формулой бинома Ньютона

$$\cos^{2n}x = \frac{1}{2^{2n}}(e^{ix} + e^{-ix})^{2n} = \frac{1}{2^{2n}}\sum_{m=0}^{2n}\frac{(2n)!}{(2n-m)!m!}e^{ixm}e^{-ix(2n-m)}.$$

В этой сумме только слагаемое с $m = n$ соответствует апериодическому члену, так как не содержит $x$:

$$(\cos^{2n}x)_{\text{апер}} = \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2}.$$

В связи с этим, вспоминая, что в нашем случае

$$\Psi(t) = \Psi_3(t) = e^{-t/(2\tau)}\,\frac{\cos(\Omega t + \varphi)}{\cos\varphi},$$

получаем (см. рис. 131)

$$\mathscr{F}_{\text{апер}}(t) = A^2e^{\varkappa^2\overline{\xi^2}}\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{\varkappa^2\overline{\xi^2}}{2\cos^2\varphi}\,e^{-t/(2\tau)}\right)^{2n}\frac{1}{(n!)^2}.$$

Этот ряд суммируется (приятное, хотя и случайное обстоятельство):

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(n!)^2}\left(\frac{z}{2}\right)^{2n} = I_0(z)$$

— модифицированная функция Бесселя нулевого порядка. В связи с этим можно записать

$$\mathscr{F}_{\text{апер}}(t) = A^2e^{\varkappa^2\overline{\xi^2}}\left[I_0\left(\frac{\varkappa^2\overline{\xi^2}}{\cos^2\varphi}\,e^{-t/(2\tau)}\right) - 1\right].$$

Соответствующая этой части $\mathscr{F}(t)$ спектральная интенсивность вследствие

$$e^{-nt/\tau} \overset{F}{\longleftrightarrow} \frac{n}{\pi\tau}\cdot\frac{1}{\omega^2 + (n/\tau)^2}$$

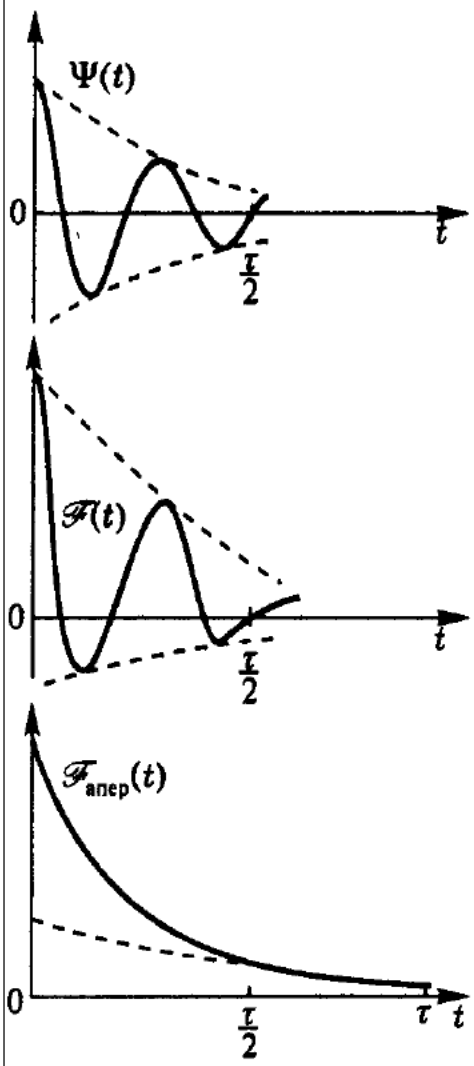



**Рис. 131.** Сравнительные графики автокорреляционной функции $\Psi(t)$, корреляционной функции $\mathscr{F}(t)$ и выделенной из нее апериодической части

имеет вид ряда

$$J_{\text{апер}}(\omega) = A^2 e^{\varkappa^2 \overline{\xi^2}} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\varkappa^2 \overline{\xi^2}}{2\cos^2 \varphi} \right)^{2n} \frac{1}{(n!)^2} \cdot \frac{n}{\pi\tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + (n/\tau)^2}.$$

Она определяет в $J(\omega)$ тот общий горб, на который наложится гребенка максимумов от оставшихся в $\mathscr{F}(t)$ членов, зависящих от времени по типу $\Psi_3(t)$, т. е. содержащих $e^{-nt/(2\tau)} \cdot \cos\left(k(\Omega t + \varphi)\right)$, где $1 \leqslant k \leqslant n$, $n = 1, 2, \ldots$ (рис. 132). ▷

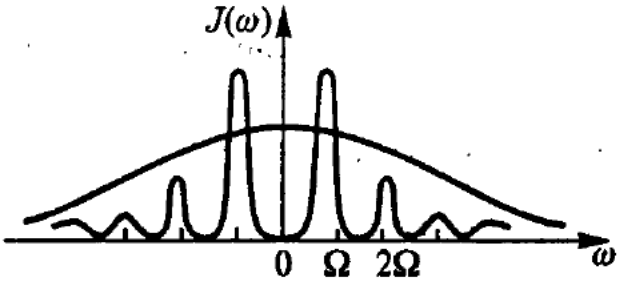



**Рис. 132.** Графики апериодической части в спектральной плотности и серии резонансных максимумов от периодических членов в функции $\mathscr{F}(t)$

**Задача 27.** Пусть некоторый регулярный сигнал $f_0(t) = A_0 \cos(\Omega_0 t)$, пройдя через среду, в которой существуют флуктуации, достигает прибора в виде $f(t) = A\cos(\Omega_0 t + \varphi_0 + \xi(t))$, где $\xi(t)$ — случайный стационарный процесс, для которого заданы дисперсия $\overline{\xi^2}$ и автокорреляционная функция $\Psi(t)$, такие, что $\sqrt{\overline{\xi^2}} \ll \pi$, $\tau \gg 2\pi/\Omega_0$ (т. е. случайная часть сдвига фазы $\xi(t) \sim \sqrt{\overline{\xi^2}}$ существенно не изменяет формы проходящего сигнала и время корреляции $\xi$-процесса $\tau$ значительно больше периода регулярных колебаний $T_0 = 2\pi/\Omega_0$). Определить среднюю по большому интервалу $0 < t_0 < T$ корреляцию $\overline{f(\xi(t_0 + t))\, f(\xi(t_0))}$ и ее спектральные свойства.

*Решение.* Остановимся прежде всего на новой для нас процедуре — усреднение по аргументу $t_0$. Если по $t_0$ функция периодична, то экспериментатор снимает показания и определяет среднее за период $T_0$ или за время, кратное периоду, или за очень большое время $T \gg T_0$ (тогда вообще не нужно задумываться, каким периодом обладает усредняемая функция $F(t_0)$):

$$\widetilde{F} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F(t_0)\, dt_0.$$

Мы сохраним при изложении данной задачи это несколько архаичное определение, хотя могли бы в духе используемой нами $\varepsilon$-процедуры определить

$$\widetilde{F} = \frac{\varepsilon}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t_0) e^{-\varepsilon|t_0|}\, dt_0 \Big|_{\varepsilon \to 0, \varepsilon > 0}.$$

Это позволит несколько по-иному подойти к той спектральной технике, которую мы формально ввели в § 5 гл. 3. От этой операции усреднения нам понадобится очень немного:

$$\widetilde{1} = 1, \quad \widetilde{e^{i\Omega t_0}} = 0, \quad \widetilde{\cos(\Omega t_0 + \varphi)} = 0 \quad \text{и т. д.}$$

Отметим особо, что функция $F$ может зависеть не только от $t_0$, но и от фиксированных интервалов $t_2 - t_1 = t$, зависимость от которых после усреднения по $t_0$ сохраняется. В связи с этим заметим еще, что во всех ранее рассматриваемых задачах функция двух временных аргументов $F(t_1, t_2) = F(t_0, t_0 + t)$ с течением времени релаксировала к функции, зависящей только от $t_2 - t_1 = t$, временной же аргумент $t_0$ характеризовал процесс этой релаксации

к стационарному случайному процессу. В предлагаемой задаче $t_0$ — аргумент регулярного (периодического, задаваемого извне) процесса, а исчезновение зависимости от $t_0$ связано со способом «измерения» интересующих нас величин.

Рассмотрим теперь временную корреляцию $\overline{f(\xi_2)\,f(\xi_1)}$. Усредняя по распределению $w_2(\xi_1, \xi_2)$, полагая ради упрощения $A = 1$ и учитывая, что

$$\cos\alpha \cdot \cos\beta = \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\,\{e^{i(\alpha-\beta)} + e^{i(\alpha+\beta)}\},$$

получим

$$\overline{f(\xi(t_2))\,f(\xi(t_1))} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\left\{e^{i\Omega_0 t}\overline{(e^{i(\xi_2-\xi_1)})} + e^{i2(\Omega_0 t_0+\varphi_0)}e^{i\Omega_0 t}\overline{(e^{i(\xi_2+\xi_1)})}\right\}.$$

Усреднение по $t_0 = t_1$ обратит в нуль второе слагаемое, и мы получим согласно приведенному во введении к этому разделу значению оставшегося среднего

$$\mathscr{F}(t) = \overline{f(\xi(t_0+t))\,f(\xi(t_0))} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\,e^{i\Omega_0 t}\overline{(e^{i(\xi_2-\xi_1)})} = \frac{1}{2}\cos(\Omega_0 t)\cdot e^{-\overline{\xi^2}(1-\Psi(t))}.$$

Выделяя в этой формуле чисто гармоническую зависимость, получаем

$$\mathscr{F}(t) = \frac{1}{2}\,e^{-\overline{\xi^2}}\cos(\Omega_0 t) + \mathscr{F}_\tau(t), \quad \mathscr{F}_\tau(t) = \frac{1}{2}\,e^{-\overline{\xi^2}}\cos(\Omega_0 t)\cdot\left(e^{\overline{\xi^2}\Psi(t)} - 1\right).$$

Второе слагаемое в $\mathscr{F}(t)$, график которого представлен на рис. 133, имеет ярко выраженный корреляционный характер: зависимость множителя $\left(e^{\overline{\xi^2}\Psi(t)} - 1\right)$ от $t$ нами уже изучена в предыдущей задаче (в связи с совершенно другой физической проблемой), он фактически отличен от нуля в интервале $0 < |t| < \tau/2$.

Но экспериментатор непосредственно $\mathscr{F}(t)$ как функцию времени не измеряет. Зато он может произвести спектральный анализ поступающего сигнала. Определим в связи с этим фурье-образ функции $f(t)$ как (см. гл. 3, § 9)

$$f(\omega, T) = \frac{1}{2\pi}\int_{-T/2}^{T/2} e^{i\omega t} f(t)\,dt,$$

сохраняя $T$ большим, но конечным на случай, если функция $f(t)$ недостаточно быстро убывает при $|t| \to \infty$ (мы могли бы, не стараясь сохранить принятый нами несколько «старинный» стиль, ввести $\varepsilon$-процедуру и сразу положить $T = \infty$).

Однако экспериментатор фиксирует или измеряет не амплитуду $f(\omega)$, а среднюю по интервалу $T$ энергию, связанную с поглощением в «спектрометре» отдельной гармоники поступающего сигнала, энергия же пропорциональна квадрату амплитуды $f(\omega)$. Таким образом, с точностью до коэффициента, зависящего от устройства прибора и т. д., измеряемая величина имеет вид (множитель $2\pi$ сохранен для удобства)

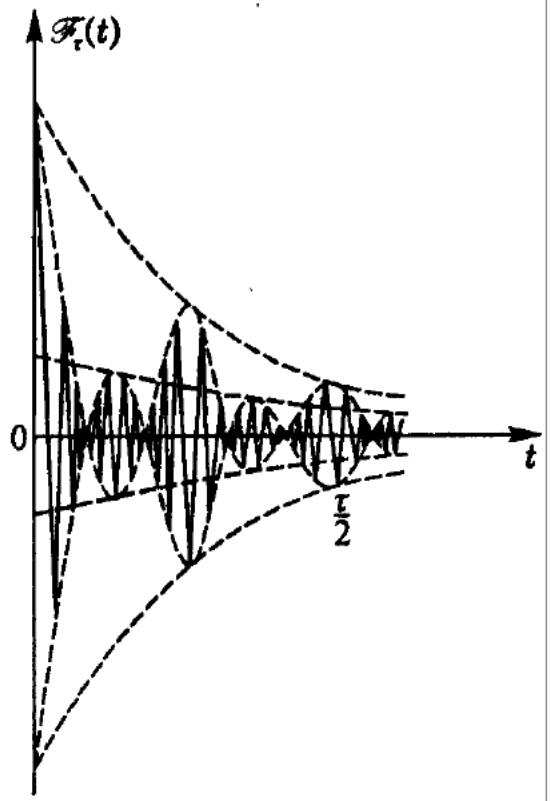



**Рис. 133.** Зависимость корреляционной части корреляции сигналов $\overline{f(t_0+t)\,f(t)}$ от времени $t$

$$J(\omega) = \lim_{T\to\infty}\frac{2\pi}{T}\overline{|f(\omega, T)|^2} = \frac{1}{T}\cdot\frac{1}{2\pi}\iint_{-T/2}^{T/2} dt_1\,dt_2\,\overline{f(\xi(t_2))\,f(\xi(t_1))}e^{i\omega(t_2-t_1)}.$$

Стоящее под интегралом среднее после подстановки значений $\overline{e^{i(\xi_2-\xi_1)}}$ и $\overline{e^{i(\xi_2+\xi_1)}}$, приведенных во введении, приобретет вид

$$\overline{f(t_2)\,f(t_1)} = \frac{1}{2}\cos(\Omega_0 t)\cdot e^{-\overline{\xi^2}(1-\Psi(t))} + \frac{1}{2}\cos(2\Omega_0 t_0 + 2\varphi_0 + \Omega_0 t)e^{-\overline{\xi^2}(1+\Psi(t))},$$

операция усреднения по $t_0$ (это интеграл по $t_1 = t_0$) обратит второе слагаемое в нуль, первое же слагаемое никак не изменит. Поэтому, переходя к $T \to \infty$, получаем

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \cdot \frac{1}{2}\cos(\Omega_0 t)\, e^{-\overline{\xi^2}(1-\Psi(t))} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t}\mathscr{F}(t),$$

это в точности то же самое, что в § 5 гл. 3 мы называли спектральной плотностью корреляционной функции $\mathscr{F}(t)$. Как мы видели, она измеряется (если не считаться с экспериментальными трудностями) на «спектрометре», и, уже используя полученную функцию $J(\omega)$ как фурье-образ, можно построить саму корреляционную функцию $\mathscr{F}(t)$ (именно в таком смысле и говорят, что корреляционную функцию можно измерить на эксперименте).

Обсудим полученные результаты. Обозначим фурье-образ бинома, содержащего $\Psi(t)$,

$$\left(e^{\overline{\xi^2}\Psi(t)} - 1\right) \overset{F}{\longleftrightarrow} \widetilde{J}(\omega).$$

Выражение для $\widetilde{J}(\omega)$ мы довольно подробно исследовали в задаче 26. Учтем, что

$$\cos(\Omega_0 t) = \frac{1}{2}\left(e^{i\Omega_0 t} + e^{-i\Omega_0 t}\right)$$

и что

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\Omega t} = \delta(\Omega).$$

Тогда получаем

$$J(\omega) = \frac{1}{4}e^{-\overline{\xi^2}}\left\{\delta(\omega-\Omega_0) + \widetilde{J}(\omega-\Omega_0)\right\} + \frac{1}{4}e^{-\overline{\xi^2}}\left\{\delta(\omega+\Omega_0) + \widetilde{J}(\omega+\Omega_0)\right\}.$$

Ввиду симметрии этой функции относительно $\omega = 0$ нам достаточно рассматривать область $\omega > 0$.

Если $\Psi(t) = \Psi_2(t) = e^{-t/\tau}$, т. е. шум системы представляет собой настоящий гауссовый марковский стационарный процесс, то функция $\widetilde{J}(\omega - \Omega_0)$ — это размытое распределение (см. задачу 26) около точки $\omega = \Omega_0$ с шириной $\Delta\omega = \pi/\tau$, а в точке $\omega = \Omega_0$ — $\delta$-образный пик, соответствующий прошедшим через систему волнам (рис. 134).

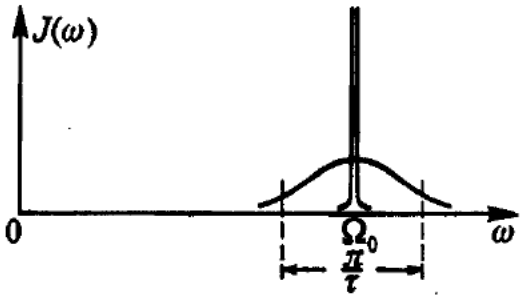



**Рис. 134.** Вид спектральной плотности корреляционной функции монохроматической волны после прохождения ее через среду, тепловой шум которой представляет собой гауссовый процесс

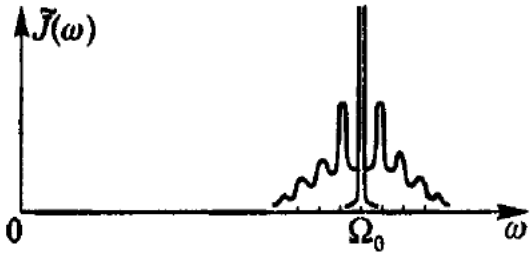



**Рис. 135.** Вид спектральной плотности корреляционной функции монохроматического сигнала после его прохождения через флуктуирующую среду, имеющую одну собственную частоту $\omega_0$

Картина качественно меняется, если система имеет хотя бы одну собственную частоту (природа собственного колебания нам не так уж важна при общем рассмотрении), когда $\Psi(t) = \Psi_3(t)$ имеет структуру «затухающих колебаний». Тогда на фоне размытия, соответствующего апериодическим членам $\widetilde{J}(\omega - \Omega_0)$ (см. задачу 26), будут располагаться симметрично относительно $\omega = \Omega_0$ ряд максимумов на частотах $\Omega_0 \pm \omega_0$, $\Omega_0 \pm 2\omega_0$, и т. д., соответствующих сателлитам основного релеевского пика (рис. 135). Чтобы все время не ссылаться на результаты задачи 26, выпишем слагаемые, соответствующие только двум парам сателлитов и первый

вклад апериодического типа. Сначала уточним обозначения фурье-образа функции $\Psi_3(t)$ (см. рис. 120):

$$\Psi_3(t) \overset{F}{\longleftrightarrow} J_3(\omega \mid \omega_0, \tau) = \frac{1}{\pi\tau} \cdot \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau)^2}.$$

Тогда

$$e^{\overline{\xi^2}\Psi_3(t)} - 1 = \overline{\xi^2}\Psi_3(t) + \frac{1}{2}(\overline{\xi^2})^2\Psi_3^2(t) + \ldots =$$

$$= \overline{\xi^2}e^{-t/(2\tau)} \cdot \frac{\cos(\Omega t + \varphi)}{\cos\varphi} + \frac{1}{4}(\overline{\xi^2})^2 e^{-t/\tau} \cdot \frac{\cos 2(\Omega t + \varphi)}{\cos^2\varphi} + \ldots + \frac{(\overline{\xi^2})^2}{4} e^{-t/\tau} + \ldots,$$

откуда

$$\tilde{J}(\omega) = \overline{\xi^2}J_3(\omega \mid \omega_0, \tau) + \frac{1}{4}(\overline{\xi^2})^2 \cdot \frac{\cos 2\varphi}{\cos^2\varphi} J_3\left(\omega \mid 2\omega_0, \frac{\tau}{2}\right) + \ldots + \frac{(\overline{\xi^2})^2}{4} \cdot \frac{1/(\pi\tau)}{\omega^2 + (1/\tau)^2} + \ldots.$$

В функции $\tilde{J}(\omega - \Omega_0)$ эти первые члены разложения описывают по два пика на частотах $\omega = \Omega_0 \pm \omega_0$ и $\omega = \Omega_0 \pm 2\omega_0$, и «апериодическое» размытие центрального пика, по характеру эквивалентное гауссовому размытию, когда $\Psi = \Psi_2(t)$.

Полученный нами характер изменения спектрального состава монохроматического сигнала при его прохождении через среду есть не что иное, как комбинационное рассеяние. Теоретически это явление было предсказано австрийским физиком Адольфом Смекалом (A. Smekal, 1923), а незаисимое экспериментальное его открытие (1928) связано с именами Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга (опыты на твердых телах) и Рамана и Кришнана (Ch. Raman, K. Krishnan) (опыты на жидкостях). Этот эффект, хорошо наблюдаемый в прозрачных для электромагнитного излучения средах, в принципе возможен и при прохождении через систему акустической волны и т. д. (наш упрощенный «скалярный» вариант ближе именно к этому случаю). При обсуждении результатов мы полагали, что параметр $\tau$ достаточно мал, $\tau \ll 1/(2\omega_0)$, т. е. «добротность» собственного колебания системы достаточно высока и максимумы достаточно узки, чтобы их можно было экспериментально разрешить. При $\tau > 1/(2\omega_0)$ (апериодическая релаксация) картина в качественном отношении схожа со случаем, когда $\Psi(t) = \Psi_2(t)$. ▷

# Глава 4

# Термодинамическая теория необратимых процессов

Прежде чем перейти к изложению основных исходных представлений полуфеноменологической теории явлений переноса и основ ее формализма, отметим, что в идейном отношении она непосредственно примыкает к квазитермодинамической теории флуктуаций (в сочетании с элементами теории случайных процессов). Это касается в первую очередь способа фиксации неравновесных состояний статистической системы, основанного на использовании достаточно грубых шкал как для времени, так и для тех параметров, которые фиксируют рассматриваемые в теории отклонения системы от состояния статистического равновесия.

В целом проблема описания неравновесных состояний и происходящих в статистических системах процессов очень сложна. В предыдущих разделах уже отмечалось, что не всякие необратимые процессы вообще целесообразно описывать с достаточной степенью детализации хотя бы потому, что многие из них (мы условно называли их существенно турбулентными) во всех своих деталях не могут быть даже повторены на эксперименте. Поэтому естественен первый шаг в построении теории — попытаться описать регулярные необратимые процессы, которые при создании одних и тех же макроскопических «внешних» условий с заранее условленной точностью воспроизводятся на опыте. Из всего многообразия таких неравновесных процессов мы выберем только те, в которых состояния участвующих в них неравновесных систем уже можно (как и в квазитермодинамической теории флуктуаций) описывать с помощью локальных значений термодинамических параметров. Примерами таких процессов могут служить достаточно хорошо экспериментально воспроизводимые и давно изученные процессы диффузии, вязкого перетекания, явлений, связанных с протеканием электрического тока и других явлений, для количественного описания которых используются достаточно «обиходные» параметры, характеризующие термодинамические состояния разных частей системы, такие, как температура, плотность, давление, разность потенциалов и т. п.

Элементы теории таких неравновесных процессов содержались уже в работах Вильяма Томсона (лорда Кельвина) (W. Thomson, 1854, 1882) по исследованию и теоретическому описанию термоэлектрических явлений. Однако первой вполне законченной, достаточно универсальной и сохранившей свое значение до настоящего времени теорией полуфеноменологического типа явилась теория необратимых процессов Ларса Онсагера (L. Onsager, 1931), на которой мы остановимся.

## § 1. Общий формализм

Используя идеи полуфеноменологической теории флуктуаций, будем рассматривать такие состояния статистической системы, когда каждая локальная область ее может быть охарактеризована определенными значениями термодинамических параметров, т. е. системы, отдельные неравновесные области которых достаточно

обширны в масштабе средней длины свободного пробега частиц, составляющих рассматриваемую систему

$$\Delta x \gg \lambda \sim \lambda_{\text{св. пр}},$$

а заметные изменения значений термодинамических параметров в них происходят за время, значительно превосходящее среднее время свободного пробега

$$\Delta t \gg \tau' \sim \tau_{\text{св. пр}},$$

(даже если интервал $\Delta t$ обозначается как $dt$).

Для определенности будем считать систему в целом изолированной и в этой системе рассмотрим состояния, близкие к равновесному (иными словами, рассмотрим слабонеравновесную изолированную статистическую систему). Пусть $\{\xi\}$ — совокупность макроскопических параметров, характеризующих отклонение от равновесного состояния, для которого все $\xi_k = 0$. Величины $\xi_k$ являются как бы «обобщенными координатами», характеризующими данное неравновесное состояние. Для такой системы мы записывали (см. § 3 гл. 1) отклонение энтропии от равновесного значения, ограничиваясь только квадратичной по $\xi$ формой, в виде

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_{kl} \lambda_{kl}\xi_k\xi_l,$$

где $k = 1, 2, 3, \ldots$; $\lambda_{kl} = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\xi_k \partial\xi_l}\right)_0$. Определим соответствующие выбранным координатам $\{\xi\}$ «обобщенные силы»

$$X_k = \frac{\partial \Delta S}{\partial \xi_k} = -\sum_l \lambda_{kl}\xi_l.$$

Обратим внимание, что ввиду ограничения в $\Delta S$ квадратичными по $\xi$ членами связь сил $X_k$ с координатами $\xi_l$ оказывается линейной. Введем, наконец, соответствующие выбранным нами обобщенным координатам $\{\xi\}$ потоки:

$$J_l \equiv \dot{\xi}_l = \left.\frac{\xi_l(t+\Delta t) - \xi_l(t)}{\Delta t}\right|_{\Delta t \to 0},$$

где точкой обозначена «макроскопическая» производная по времени: $\dot{\xi}_l$ — это скорость изменения величины $\xi$, измеренная по грубой немикроскопической (т. е. уже не «механической») шкале времени (подобная ситуация нами уже обсуждалась в связи с рассмотрением броуновского движения). Величина этих потоков определяется не только свойствами данной системы, но и величиной отклонения состояния от равновесного, т. е. $J = J(\xi, t)$, причем в соответствии с определением равновесного состояния статистической системы $J(0, t) = 0$.

Предположим теперь, что для рассматриваемых нами малых отклонений от равновесного состояния в этих макроскопических потоках можно ограничиться только линейными по $\xi$ членами, или, что то же самое, линейными (в силу линейности соотношений $\xi \leftrightarrow X$) по $X$ членами, т. е. предположим, что

$$J_l = \sum_k L_{lk}X_k,$$

или

$$J_l = -\sum_{k'}\left(\sum_k L_{lk}\lambda_{kk'}\right)\xi_{k'} = -\sum_{k'} l_{lk'}\xi_{k'}.$$

Это предположение, естественно, ограничивает теорию рассмотрением только линейных эффектов в неравновесной теории (слабонеравновесные состояния, медленные процессы и так далее). Конечно, это простейший из возможных случаев, но вместе с тем хорошо известно, что именно линейные эффекты являются основными в задачах диффузии, теплопроводности, вязкого течения, в теории проводимости и т. д., в которых в качестве исходных моментов используются известные из эксперимента соотношения, выражающие прямую пропорциональность величин стационарных «потоков» градиентами соответствующих «координат»: законы Фурье (J. Fourier, 1822) для теплопроводности, Фика (A. Fick, 1855) для диффузии, Ома (G. Ohm, 1826) для электрической проводимости и т. п.

Относительно коэффициентов $L_{lk}$, определяющих интенсивности потоков $J_l$ в зависимости от величин обобщенных сил $X_k$, Онсагер предположил, что они удовлетворяют так называемым *соотношениям взаимности*

$$L_{kl} = L_{lk},$$

т. е., что эти коэффициенты не независимы друг от друга, а образуют симметричную матрицу. Это положение, связывающее друг с другом коэффициенты переноса разной природы, является, по существу, основным в полуфеноменологической теории, и мы его обсудим несколько позже.

Напишем, наконец, общее выражение для *скорости возрастания* (*скорости возникновения*, *«производства»*, *entropy production*) *энтропии* в изолированной системе. Так как отклонение энтропии от равновесного значения $\Delta S$ зависит от времени через величины $\xi_k$, то

$$\dot{S} = \Delta\dot{S} = \sum_k \frac{\partial \Delta S}{\partial \xi_k}\dot{\xi}_k,$$

откуда согласно определению сил $X_k$ и потоков $J_k = \dot{\xi}_k$ имеем

$$\dot{S} = \sum_k X_k J_k.$$

Эту же формулу можно записать в виде квадратичной формы относительно сил $X_k$ или «координат» $\xi_l$

$$\dot{S} = \sum_{lk} L_{lk} X_l X_k = \sum_{lk} \mathcal{L}_{lk}\xi_l\xi_k,$$

где

$$\mathcal{L}_{lk} = \sum_{ij} \lambda_{li} L_{ij} \lambda_{jk}.$$

Подведем некоторые итоги и обсудим возможности предложенного выше формализма.

а) Приступая к исследованию каких-либо явлений или свойств термодинамической системы, мы полагаем, что она в определенной степени задана:

во-первых, задано (если процесс не стационарный, то в определенный момент времени) макроскопическое состояние неравновесной системы, например, значения термодинамических параметров в локальных областях системы;

во-вторых, сама система в данной ситуации тоже должна быть задана, т. е. известны:

1) соответствующие уравнения состояния (как в равновесной термодинамике),

2) соответствующие кинетические коэффициенты или их комбинации (они играют роль «уравнений состояния» в явлениях переноса, определяя индивидуальную реакцию системы на воздействие «силы» $X_k$).

Одна из задач сформулированной теории необратимых процессов состоит в установлении универсальных связей между кинетическими коэффициентами, характеризующими разные процессы переноса в данной системе. Если индекс $k$ принимает $n$ значений ($n = 1, 2, 3, \ldots$), то таких связей будет $n(n-1)/2$ (число недиагональных элементов в матрице $\|L_{ik}\|$), т. е. независимых коэффициентов переноса будет не $n^2$, а только $n(n+1)/2$.

б) Отправным моментом всего рассмотрения является выбор величин $\{\xi\}$, характеризующих неравновесное состояние системы. Этот выбор неоднозначен. Его можно приспосабливать к той или иной задаче (или решать одну и ту же задачу разными способами). При этом, естественно, будет меняться и конкретное физическое содержание формальных коэффициентов переноса $L_{ik}$.

в) Согласно 2-й части второго начала термодинамики скорость возрастания энтропии («производство энтропии») должна быть неотрицательной величиной:

$$\dot{S} \geqslant 0.$$

Это условие дополняет рассматривавшиеся ранее условия устойчивости термодинамических систем, добавляя к ним определенные требования, предъявляемые к коэффициентам переноса. Действительно, рассмотренное нами в теории флуктуаций условие максимума энтропии в точке $\xi = 0$ (равновесное состояние), или, что то же, условие положительной определенности квадратичной формы $\Delta S = -\sum \lambda_{kl}\xi_k\xi_l$, приводило к определенным требованиям к уравнениям состояния (например, для системы типа газа это давало известные неравенства $c_{VN} > 0$, $(\partial p/\partial v)_\theta < 0$). Условие $\dot{S} \geqslant 0$ — это требование положительной определенности другой квадратичной формы, $\dot{S} = \sum \mathscr{L}_{kl}\xi_k\xi_l$, которое налагает определенные требования уже на коэффициенты переноса (в простейшем случае это даст нам требования типа положительности коэффициентов теплопроводности, $\varkappa > 0$, диффузии $D > 0$, и т. д.).

г) Обратим внимание, что соотношения, связывающие потоки $J = \dot{\xi}$ с параметрами $\xi$, представляют собой систему временных уравнений для самих отклонений $\xi$:

$$\dot{\xi}_l = -\sum_{k'}\left(\sum_k L_{lk}\lambda_{kk'}\right)\xi_{k'}.$$

Эти уравнения, естественно, описывают эволюцию неравновесной системы, но в той грубой шкале $t$, когда каждая локальная область системы (каждая из «отклоненных» от состояния термодинамического равновесия подсистем) остается квазиравновесной термодинамической системой. Проведенное нами разделение всей замкнутой системы на отдельные квазиравновесные пространственно однородные подсистемы было достаточно условным, оно непосредственно обобщается на случай непрерывного изменения параметров $\xi_k$, если их понимать как термодинамические параметры, отнесенные к каждой области $d\mathbf{r}$ около точки $\mathbf{r}_k$ рассматриваемой нами системы.

С физической точки зрения эти релаксационные процессы представляют собой (в нашей грубой шкале $t$) процессы типа расплывания пространственной неоднородности. Простейший из них — диффузионное расплывание заданного распределения плотности $n(\mathbf{r}, t)\big|_{t=0}$ стабильной примеси в изотермически однородной среде — эквивалент в математическом отношении задачам на броуновское движение: простейшее выражение для потока частиц примеси и условие их стабильности

(уравнение непрерывности)

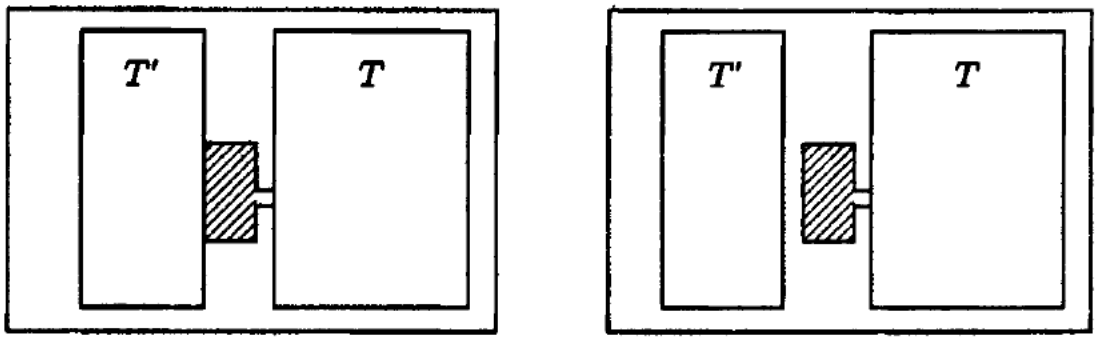
$$\mathbf{j}_n = -D \operatorname{grad} n(\mathbf{r}, t), \qquad \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_n = 0$$

сразу же приводит к простейшему же уравнению математической физики

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} n = D\nabla^2 n,$$

которое необходимо снабдить начальными и граничными условиями. Однако получение решения $n(\mathbf{r}, t)$ даже для этой простейшей задачи оказывается не всегда аналитически разрешимой проблемой. В более сложных случаях (наличие нескольких компонент, неустановившихся потоков, температурных градиентов, химических реакций и т. д.) мы пришли бы к гораздо более сложной математической проблеме, например, к необходимости исследовать уравнения, обобщающие уравнения гидродинамики вязкой среды.

Мы не ставим себе цель исследовать релаксационные процессы в системе в целом. Решение этих вопросов — это сложная задача математической физики (или вычислительной математики). Нельзя не отметить, однако, что с физической точки зрения в основе этих процессов лежат «элементарные» процессы диффузии, теплопроводности и т. д., определяющиеся теми же значениями коэффициентов переноса, которые фигурируют в упомянутой выше «общей» задаче. В связи с этим становится понятным, почему в задачах неравновесной термодинамики обычно рассматривают такие реализации неравновесных процессов, для рассмотрения которых не возникает необходимости в постановке «краевой задачи» математической физики.




*а*) $t < 0$ *б*) $t > 0$

**Рис. 136.** Схема реализации процессов переноса стационарного (*а*) и релаксационного (*б*) типов

Рассмотрим такую «типовую» сознательно упрощенную схему. Предположим, что термодинамическая система состоит только из двух равновесных подсистем (рис. 136): малой системы (заштрихованная область) и большой, выполняющей по отношению к ней роль термостата $T$ (аналогичный прием нами уже использовался в термодинамической теории флуктуаций). Пусть ради простоты только один параметр $\xi$ характеризует отклонение термодинамического состояния заштрихованной системы от равновесного с термостатом $T$ состояния. Чтобы это $\xi$-состояние в любой момент времени было бы квазиравновесным, полагаем, что связь заштрихованной системы с термостатом $T$ осуществляется через капилляр, пористую перегородку или еще какое-либо устройство, замедляющее наступление состояния термодинамического равновесия в системе. Для того чтобы создать в заштрихованной системе $\xi$-состояние, соединим ее с другим термостатом $T'$, так чтобы значение $\xi$ соответствовало бы равновесному состоянию рассматриваемой заштрихованной области с термодинамической системой $T'$ (см. рис. 136 *а*). Термостат $T'$,

как и $T$, предполагается настолько большим, что за время исследования системы его параметры практически измениться не успевают. Наконец, пусть заштрихованная область и оба термостата образуют замкнутую систему, т. е. такую, по отношению к которой сформулирован аппарат неравновесной термодинамики.

В таком «приготовленном» состоянии во всей системе происходит стационарный процесс переноса (теплопроводность, или диффузия, или перетекание вещества и т. д.), интенсивность которого определяется свойствами того устройства, с помощью которого заштрихованная система соединена с термостатом $T$.

Если в момент $t = 0$ заштрихованную систему отключить от термостата $T'$ (при этом образуются две изолированные системы, термостат $T'$ и заштрихованная система вместе с $T$ (см. рис. 136 *б*), то начнется релаксационный процесс, который закончится с наступлением равновесия заштрихованной системы со своим термостатом $T$.

Теперь опишем все эти состояния формально. Для отклонения энтропии заштрихованной системы имеем

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2,$$

сила $X$ и поток $J$ определяются выражениями

$$X = \frac{\partial \Delta S}{\partial \xi} = -\lambda\xi, \quad J = LX,$$

величины $\lambda$ и $L$ — заданные характеристики системы и «капилляра». В течение времени $t \leqslant 0$ состояние заштрихованной области не меняется:

$$\xi(t) = \xi(0) = \text{const},$$

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2(0) = \text{const}.$$

Производство энтропии во всей замкнутой системе связано с происходящим в ней стационарным (точнее, квазистационарным) процессом переноса:

$$\dot{S}_{\text{общ}} = \dot{S}_{T+T'} = JX = L\lambda^2\xi^2(0) = \text{const}.$$

Начиная с момента $t = 0$, состояние заштрихованной системы изменяется

$$J = \dot{\xi} = -L\lambda\xi, \quad \xi\big|_{t=0} = \xi(0),$$

т. е. $\xi(t) = \xi(0)e^{-L\lambda t}$,

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2(0)e^{-2L\lambda t}.$$

Характерно, что полученное выше время релаксации $\tau = 1/(L\lambda)$ определяется через макроскопические характеристики, включая соответствующий коэффициент переноса. Скорость возрастания энтропии при $t > 0$ во всей замкнутой системе

$$\dot{S}_{\text{общ}} = \dot{S} = JX = LX^2 = L\lambda^2\xi^2(0)e^{-2L\lambda t}$$

— естественный результат, так как в данном случае $\dot{S} = \frac{\partial}{\partial t}\Delta S$. Для полного увеличения энтропии с момента $t = 0$ в результате релаксации к равновесному состоянию

$$\int_0^\infty \dot{S}\,dt = L\lambda^2\xi^2(0)\int_0^\infty e^{-2L\lambda t}\,dt = \frac{1}{2}\lambda\xi^2(0)$$

получаем также естественный результат, который можно было предвидеть заранее, так как исходный интеграл вычисляется сразу при любой зависимости энтропии от $\xi$ и равен $S(\infty) - S(0) = -\Delta S\big|_{t=0}$. Заметим еще, что так как размеры термостатов $T$ и $T'$ с физической точки зрения всегда конечны, то прямая, изображающая поведение энтропии всей системы при $t \leqslant 0$, на самом деле аппроксимирует отрезок экспоненты с очень большим по сравнению с $\tau = 1/(L\lambda)$ временем релаксации (поэтому мы и называли процесс переноса при $t \leqslant 0$ квазистационарным). Полученные результаты представлены на рис. 137.

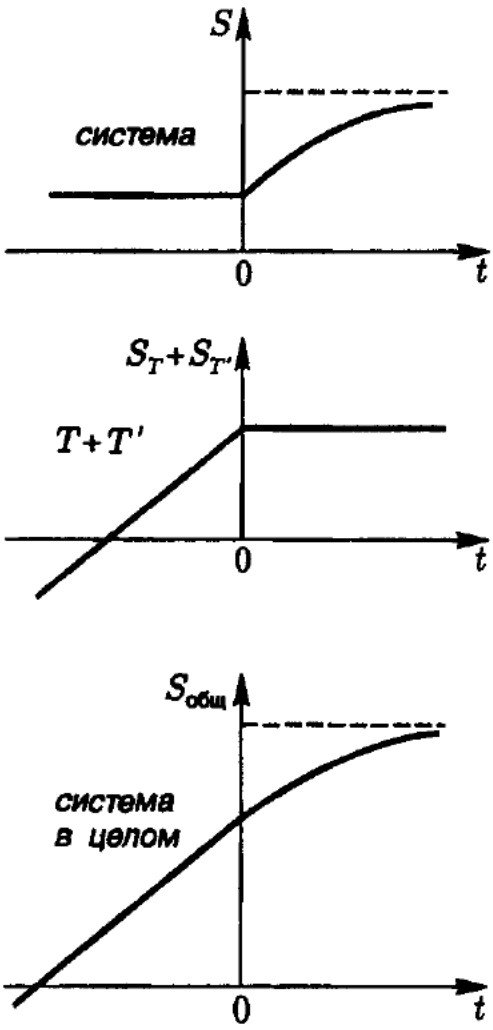



**Рис. 137.** Характер изменения энтропии в рассматриваемой системе, в термостатах и во всей замкнутой системе

В случае когда параметров $\xi_k$ несколько, $k = 1, 2, \ldots, n$, то

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_{ik} \lambda_{ik}\xi_i\xi_k,$$

и уравнения для $\xi_k(t)$ составят систему уравнений, которую уже не так просто исследовать. Однако, если представить себе, что квадратичная форма $\Delta S$ приведена с помощью линейного преобразования исходных $\xi_k$ к диагональному виду,

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_{k} \tilde{\lambda}_k\eta_k^2,$$

где $\eta_k = \eta_k(\xi_1, \ldots, \xi_n)$ являются линейными функциями исходных $\xi_k$, и определить новые обобщенные силы

$$Y_k = \frac{\partial \Delta S}{\partial \eta_k} = -\tilde{\lambda}_k\eta_k,$$

то система уравнений переноса

$$\dot{\eta}_k = \tilde{L}_k Y_k = -\tilde{\lambda}_k\tilde{L}_k\eta_k$$

распадается на независимые уравнения, откуда следует решение для каждого $k$:

$$\eta_k = \eta_k(0)e^{-\tilde{\lambda}_k\tilde{L}_k t}$$

и спектр времен релаксации $\tau_k = 1/(\tilde{\lambda}_k\tilde{L}_k)$, $k = 1, \ldots, n$.

д) Остановимся теперь на соотношениях взаимности Онсагера $L_{ik} = L_{ki}$, являющихся основным постулатом феноменологической теории явлений переноса. Для их обоснования необходимо было привлечь методы физической кинетики. Однако чаще для этой цели используют те соображения, которые были использованы нами в связи с исследованием флуктуаций и случайных процессов в статистических системах, и строят доказательство соотношений взаимности с помощью искусственного приема. Основная идея этого подхода заключается в том, что процесс релаксации, имеющейся в системе неоднородности, не зависит от того, было ли это отклоненное от равновесия состояние $\xi$ специально приготовлено (как в предыдущем пункте при $t \leqslant 0$) или возникло в результате флуктуаций. Свойства кинетических коэффициентов в линейной теории не зависят от самих величин $\xi_k$, поэтому для выяснения каких-либо свойств этих коэффициентов можно (если это, конечно,

требуется) распорядиться величинами $\xi$ по своему усмотрению, рассмотреть любые их значения и даже усреднять по всем возможным значениям $\xi$, в частности считая, что величины $\xi_k(t)$ описывают случайный стационарный процесс отклонения системы от состояния термодинамического равновесия. Именно с такими величинами мы имели дело в теории флуктуаций и теории случайных процессов. Мы полагали (§ 2 гл. 1), что вероятность данного $\xi$-отклонения определяется формулой

$$w_\xi = Ce^{\Delta S},$$

позволяющей рассчитывать средние значения по «всем $\xi$». Рассмотрим одно из таких средних, которое нам непосредственно понадобится для доказательства соотношений Онсагера:

$$\overline{\xi_k X_{k'}} = \int \xi_k X_{k'} w_\xi \, d\xi = \int \xi_k \frac{\partial \Delta S}{\partial \xi_{k'}} Ce^{\Delta S} \, d\xi = \int \xi_k \frac{\partial w_\xi}{\partial \xi_{k'}} \, d\xi_1 \ldots d\xi_n.$$

В этом $n$-кратном интеграле обратим внимание на интеграл по переменной $\xi_{k'}$. Если $k' \neq k$, то

$$\int \frac{\partial w_\xi}{\partial \xi_{k'}} \, d\xi_{k'} = w_\xi\big|_{\xi_{k'}=\pm\infty} = 0,$$

если же $k' = k$, то, беря по частям, имеем

$$\int \xi_k \frac{\partial w_\xi}{\partial \xi_k} \, d\xi_k = \xi_k w_k\big|_{\xi_k=\pm\infty} - \int w_\xi \, d\xi_k.$$

Так как в силу условия нормировки

$$\int w_\xi \, d\xi_1 \ldots d\xi_n = 1,$$

то мы приходим к выводу, что искомое среднее выражается через кронекеровскую $\delta$-функцию следующим образом:

$$\overline{\xi_k X_{k'}} = -\delta_{kk'}.$$

Второй этап доказательства состоит в установлении свойств симметрии временных корреляционных функций $\xi$-отклонений, взятых в моменты времени $t_1$ и $t_2$ (интервал $\Delta t = t_2 - t_1 > 0$ полагается заданным):

$$\mathscr{F}_{lk}(\Delta t) = \overline{\xi_l(t)\xi_k(t+\Delta t)} = \overline{\xi_l \xi_k(\Delta t)} = \int \xi_l \xi_k w_2(\xi_l, \xi_k; \Delta t) \, d\xi_l \, d\xi_k,$$

$$\mathscr{F}_{lk}(-\Delta t) = \overline{\xi_l(t+\Delta t)\xi_k(t)} = \overline{\xi_l(\Delta t)\xi_k} = \int \xi_l \xi_k w_2(\xi_k, \xi_l; \Delta t) \, d\xi_l \, d\xi_k.$$

Эти корреляционные функции должны совпадать друг с другом, так как

$\mathscr{F}_{lk}(\Delta t) = \mathscr{F}_{lk}(-\Delta t)$ — четная функция временного аргумента $\Delta t$,

или, что то же,

$\mathscr{F}_{lk}(\Delta t) = \mathscr{F}_{kl}(\Delta t)$ — четная функция относительно замены $l \leftrightarrow k$.

Это осуществится только в том случае, если

$$w_2(\xi_l, \xi_k; \Delta t) = w_2(\xi_k, \xi_l; \Delta t),$$

или, что то же,

$$w_1(\xi_l) P_2(\xi_l \mid \xi_k; \Delta t) = w_1(\xi_k) P_2(\xi_k \mid \xi_l; \Delta t),$$

где $P_2(\xi_l \mid \xi_k; \Delta t)$ — условная вероятность того, что в момент $t + \Delta t$ значение $k$-й переменной будет находиться в интервале значений $(\xi_k, \xi_k + d\xi_k)$, если в момент $t$ $l$-я переменная была равна $\xi_l$. Это соотношение выражает так называемый принцип детального равновесия. Его физическое содержание обычно интерпретируется следующим образом: в стационарном случае, когда характеристики системы (измеряемые в нашем случае достаточно грубым образом) не изменяются с течением времени, число «переходов» $l \to k$ за время $\Delta t$ должно совпадать с числом обратных переходов $k \to l$ за то же $\Delta t$. Если бы индексы $l$ и $k$ обозначали бы состояния системы, то такое истолкование действительно было бы «достаточно ясным». Однако в нашем случае эти индексы могут быть приписаны разным физическим величинам (например, $\xi_k$ — температура, $\xi_l$ — концентрация и т. п.), так что физическую «ясность» указанного принципа необходимо устанавливать в каждом конкретном случае заново.

В связи с этим рассмотрим вопрос о четности корреляционной функции $\overline{\xi_l \xi_k}(\Delta t)$ с несколько иной, хотя и качественной точки зрения. Как уже отмечалось при рассмотрении общих вопросов теории случайных процессов, написанное среднее (в силу эргодичности случайного процесса) можно представить как среднее $\widetilde{\xi_l(t)\xi_k(t + \Delta t)}$ по всем расположениям данного интервала $\Delta t$ вдоль «ленты» значений $\xi_l(t)$ и $\xi_k(t)$ (рис. 138). Можно например, считать, что $\widetilde{\xi_l(t)\xi_k(t + \Delta t)}$ подсчитывается, когда заданный интервал $\Delta t$ «двигается» вдоль этой линии слева направо. Тогда среднее $\widetilde{\xi_l(-t)\xi_k(-t + \Delta t)}$ будет соответствовать процедуре усреднения, когда интервал $\Delta t$ двигается справа налево вдоль той же ленты значений. Эти средние, естественно, совпадают (утверждение А).

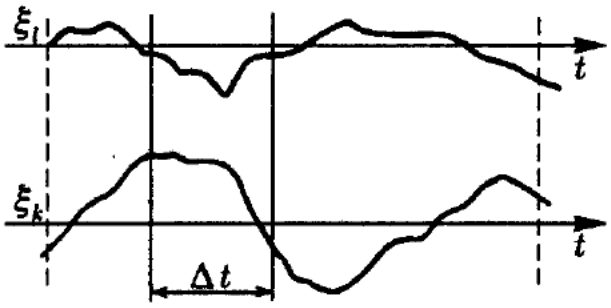



**Рис. 138.** Графики случайных отклонений величин $\xi_l$ и $\xi_k$ от своих средних значений

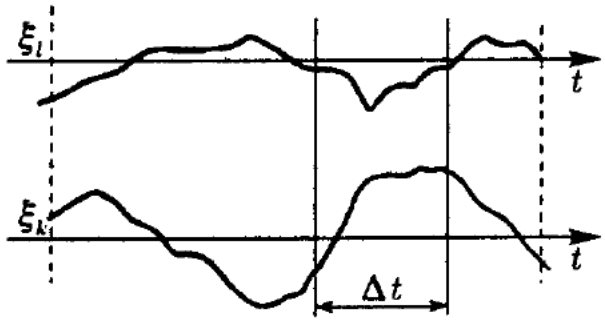



**Рис. 139.** Графики обращенного во времени изменения величин $\xi_l$ и $\xi_k$

Далее, в силу микроскопической обратимости (все микроскопические временные процессы как бы запускаются в обратном направлении, при этом картинка для $\xi_k(t)$ и $\xi_l(t)$, приведенная на рис. 139, будет уже другая — «зеркальная» по отношению к исходной) это среднее не изменится (утверждение Б) при одновременном обращении всех временных аргументов $t_2 \to -t_2$, $t_1 \to -t_1$, т. е. $t \to -t$, $\Delta t \to -\Delta t$ (скорости при таком обращении времени изменятся на обратные, токи — тоже, магнитное поле как связанное с электрическим током — тоже).

В силу утверждения А, утверждения Б и условия стационарности случайного процесса, позволяющего одновременно сдвинуть на $\Delta t$ аргументы $\xi_k$ и $\xi_l$,

$$\widetilde{\xi_l(t)\xi_k(t + \Delta t)}\Big|_{t \to -t} = \widetilde{\xi_l(-t)\xi_k(-t + \Delta t)}\Big|_{\substack{t \to -t \\ \Delta t \to -\Delta t}} =$$

$$= \widetilde{\xi_l(t)\xi_k(t - \Delta t)}\Big|_{t \to t + \Delta t} = \widetilde{\xi_l(t + \Delta t)\xi_k(t)},$$

что вновь приводит нас к свойству четности корреляционной функции $\mathscr{F}_{lk}(\Delta t) = \mathscr{F}_{lk}(-\Delta t) = \mathscr{F}_{kl}(\Delta t)$.

Покажем теперь, что прямым следствием этого свойства временной корреляционной функции является симметрия коэффициентов переноса. Действительно, разделив равенство корреляционных функций

$$\overline{\xi_l(t)[\xi_k(t+\Delta t)-\xi_k(t)]}=\overline{\xi_k(t)[\xi_l(t+\Delta t)-\xi_l(t)]}$$

на $\Delta t$ и переходя к пределу $\Delta t \to 0$, получаем

$$\overline{\xi_l(t)\dot{\xi}_k(t)}=\overline{\xi_k(t)\dot{\xi}_l(t)} \quad \text{или} \quad \overline{\xi_l J_k}=\overline{\xi_k J_l}.$$

Подставляя выражения для потоков через силы $X$,

$$J_k=\sum_{k'} L_{kk'}X_{k'}, \quad J_l=\sum_{k'} L_{lk'}X_{k'},$$

получим

$$\sum_{k'} L_{kk'}\overline{\xi_l X_{k'}}=\sum_{k'} L_{lk'}\overline{\xi_k X_{k'}},$$

но те средние, которые стоят под знаками сумм по $k'$, равны соответственно $-\delta_{lk'}$ и $-\delta_{kk'}$, и мы получаем искомое свойство симметрии кинетических коэффициентов

$$L_{kl}=L_{lk}.$$

Если система помещена во внешнее магнитное поле $H$ и коэффициенты $L_{kl}$ от него зависят, то в силу проведенной при доказательстве соотношений взаимности инверсии времени (как уже указывалось выше при такой инверсии необходимо отразить и магнитное поле, $H \to -H$) для этого случая будем иметь

$$L_{kl}(H)=L_{lk}(-H).$$

е) Все приведенное выше рассмотрение относилось к случаю изолированной системы. Если система не изолирована, то изменение энтропии системы можно представить в виде двух слагаемых:

$$dS=dS_e+dS_i,$$

где $dS_e=\delta Q/\theta$ — изменение энтропии за счет квазистатического процесса, связанного с обменом энергии с окружающими системами, $dS_i$ — изменение энтропии за счет проходящих в самой системе неравновесных (как говорят еще, «диссипативных») процессов, таких, как теплопроводность, диффузия, вязкое трение и т. д. (выбор индексов традиционен: *external*, *internal* — внешний, внутренний). Если величина $dS_e$ может быть любого знака в зависимости от знака $\delta Q$, то «производство» энтропии $dS_i=\dot{S}\,dt$ (здесь $dt \equiv \Delta t > 0$) всегда положительно. Для незамкнутых систем рассмотрение неравновесных задач в связи с этим, естественно, усложняется. В целом ряде случаев, однако, для выяснения характерных особенностей явлений переноса интересующего нас типа достаточно рассмотреть «дифференциально малый» (но при всей своей «малости», конечно, являющийся статистической системой) фрагмент физической системы, мысленно поместить его в условия, максимально упрощающие исследование, а уже затем на чисто макроскопическом уровне рассматривать всю систему как совокупность таких фрагментов.

Наконец, если $dS_i=0$, т. е. скорость образования энтропии равна нулю (с физической точки зрения это обозначает, что величина $dS_i$ пренебрежимо мала по сравнению с изменением $dS_e$), то мы естественным образом возвращаемся к описанию системы, основанному на методах квазистатической термодинамики.

ж) В заключение этого параграфа сделаем замечание относительно направления динамической (неквазистатической) реакции термодинамической системы по отношению к внешнему на нее воздействию (речь идет именно о знаке этой реакции, о знаке изменения какого-либо макроскопического параметра, а не о величине этого изменения).

В 1833 г. (т. е. до появления формулировки Клаузиуса второго начала термодинамики вместе с его второй частью) член Петербургской академии Э. Х. Ленц сформулировал эмпирическое правило, определяющее направление ЭДС индукции. В дальнейшем ряд исследователей, рассматривая характерную реакцию макроскопических систем, когда какое-нибудь (не обязательно электромагнитное) внешнее воздействие вызывало в них процессы, которые стремились ослабить результат этого воздействия, пытались, рассуждая в основном индуктивным методом, представить эти примеры в форме некоторого обобщенного правила Ленца. Это обобщение получило название принципа Ле Шателье. Оно связано с работами французского ученого Ле Шателье (H. L. Le Chatelier, 1884), по праву считающегося наряду с Гиббсом и Вант Гоффом основателем химической термодинамики, голландского химика и физика Вант Гоффа (J. Van't Hoff, 1884) и немецкого физика Брауна (C. F. Braun, 1887) (не следует путать Карла Фердинанда Брауна (1850–1918) с английским ботаником Робертом Брауном (R. Brown, 1773–1858), давшим имя броуновскому движению). В используемой нами терминологии принцип Ле Шателье формулируется следующим образом:

***Всякая система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия, претерпевает в результате изменения величины одного из параметров термодинамического состояния такие смещения других ее параметров, которые, происходя сами по себе, вызвали бы изменение рассматриваемого параметра в противоположном направлении.***

Если бы этот принцип действительно имел бы характер безусловного закона природы, то мы располагали бы очень удобной формой объяснения «универсальной» сопротивляемости термодинамических систем внешнему воздействию, обобщенному свойству их реакции, проявляющейся как своеобразная поляризация возмущаемой системы не только по отношению к динамическому, но и к тепловому и материальному воздействиям. На этом пути, например, мы могли бы вполне «элементарно» объяснить, почему теплопроводность пенки, образующейся на горячем молоке, меньше теплопроводности самого молока и т. п. (не исключено, что нам удалось бы даже истолковать и закон падающего бутерброда).

Однако известно достаточное число примеров невыполнения принципа Ле Шателье. Не будем здесь затрагивать такую «коварную» ситуацию, когда с макроскопической точки зрения термодинамически устойчивые системы проявляют по отношению к включению магнитного поля совершенно противоположные реакции (диа- и парамагнитную см. т. 1, гл. 1, § 6-а)), и приведем пример, который не вызовет дискуссии: из экспериментов известно (и можно подтвердить расчетом), что создание в первоначально равновесной системе отклонения давления $(\delta p)_{\theta n} > 0$, где $n$ — химический состав смеси газов, приводит к таким в ней процессам, которые уже при фиксированных $\theta$ и $V$ приводят к уменьшению этого избыточного давления (соответствие с принципом Ле Шателье), но для той же системы создание отклонения объема $(\delta V)_{\theta n} > 0$ приводит к реакциям, которые в условиях $\theta = \text{const}$, $p = \text{const}$ приводят к дальнейшему увеличению объема системы (противоречие с принципом Ле Шателье).

Попытки на основе квазистатической термодинамики придать принципу Ле Шателье совершенно общую форму со всеми заранее предусмотренными оговорками (если она вообще существует, то она должна быть весьма сложной), предпринятые в доонсагеровский период даже такими выдающимися физиками, как Эренфест

и Планк, не увенчались успехом. Это, впрочем, не удивительно, так как в квазистатической термодинамике нет понятия направления времени и поэтому не может быть определено временное направление течения процесса. В связи с этим часто повторяемые разными авторами утверждения, подобные, например, тому, что неравенство $C_p > C_V$ (или, что то же, адиабата на плоскости $(p, V)$ круче изотермы) выражает принцип Ле Шателье, представляются искусственными.

Ситуация существенно меняется, когда в аппарате термодинамики появляются величины типа скоростей. На это впервые обратил внимание французский химик Де Донде (Th. De Donder, 1922). Сформулированный им принцип заключался в требовании

$$\theta\, dS_i = A\,\delta\xi = A\dot{\xi}\,dt \geqslant 0, \quad \text{или} \quad A\dot{\xi} \geqslant 0,$$

где $A = A(\theta, p, \xi)$ (или $A = A(\theta, V, \xi)$) — так называемое химическое сродство, а $\xi$ — степень полноты реакции, выражающаяся через молярные доли компонент и стехиометрические коэффициенты. На этом пути были естественно (и в соответствии с принципом Ле Шателье) получены законы смещения химического равновесия Вант Гоффа, Планка и Лаара при изменении температуры $\theta$, давления $p$ и т. д. Однако и здесь, применяя критерий $A\dot{\xi} \geqslant 0$ по отношению к каждому из термодинамических параметров (существенно, что их более одного), можно обнаружить и случаи его нарушения. Достаточно привести один характерный пример: добавление к равновесной смеси азота, водорода и аммиака ($N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$) небольшой порции азота приводит к частичному поглощению азота (за счет увеличения доли аммиака) только в случае, когда первоначальная его доля меньше определенной величины, в противном же случае реакция на введение азота с принципом Ле Шателье не согласуется, так как за счет разложения аммиака доля азота еще более возрастает.

Рассмотрим теперь вопрос о принципе Ле Шателье с точки зрения онсагеровской неравновесной термодинамики. Прежде всего, было бы большой смелостью рассчитывать на то, что принцип, подобный высказанному Ле Шателье, является каким-то надтермодинамическим принципом, т. е. неким «началом», существующим помимо известных нам начал термодинамики. Если же положить, что этот принцип должен вытекать из основных положений термодинамики, то получить корректную его формулировку уже особого труда не составляет.

Напомним, что исходным моментом предпринятого в этом параграфе рассмотрения была квадратичная форма для $-\Delta S = \frac{1}{2}\xi\lambda\xi$ (мы записали ее в условной матричной форме, когда $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n)$ и $\lambda = \|\lambda_{ij}\|$). Несмотря на то, что условие положительной ее определенности приводило к критериям устойчивости равновесных состояний системы (в частности, то, что $C_p > C_V$ и что адиабата круче изотермы), она не содержит времени $t$ как динамического аргумента. Таким образом, единственную возможность исследовать в рамках феноменологической термодинамики вопрос о направлении реакции системы на воздействие предоставляет вторая часть начала термодинамики в форме, содержащей не только параметры $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n)$, характеризующие отклонение системы от состояния равновесия, но и скорости этих изменений $\dot{\xi} = (\dot{\xi}_1, \ldots, \dot{\xi}_n)$:

$$\frac{dS_i}{dt} = \dot{S} = -\xi\lambda\dot{\xi} = -\sum_{ij} \lambda_{ij}\xi_i\dot{\xi}_j \geqslant 0.$$

Если в исходной квадратичной форме $\xi\lambda\xi$ (а значит, и в квадратичной форме $\xi\lambda\dot{\xi}$) имеется только одно слагаемое (т. е. для $i = 2, \ldots, n$ все $\xi_i = 0$, что соответствует случаю, когда все параметры системы, кроме одного, искусственно поддерживаются

на уровне равновесных значений), то, так как $\lambda_{11} > 0$, условие

$$(\dot{S})_{2,\ldots,n} = -\lambda_{11}\xi_1\dot{\xi}_1 \geqslant 0$$

будет выражать принцип Ле Шателье: при возникновении положительного отклонения от равновесного значения параметра $\xi_1 > 0$ (при всех остальных $\xi_i = 0$) реакция системы направлена в сторону уменьшения этого отклонения, $\dot{\xi}_1 < 0$ или $\delta\xi_1 = \dot{\xi}_1\, dt < 0$, и наоборот.

В общем случае исследование условия $\dot{S} \geqslant 0$ (в отличие от $\Delta S$ квадратичная форма для $\dot{S}$ включает не $n$, а $2n$ переменных $\xi_i$ и $\dot{\xi}_i$) элементарным уже не оказывается. Идею рассмотрения этого случая можно позаимствовать из пункта г) этого параграфа. Предположим, что мы диагонализировали форму для $\Delta S$, т. е. представили ее в виде

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_k \tilde{\lambda}_k\eta_k^2,$$

где $\eta_k = \eta_k(\xi_1, \ldots, \xi_n)$ — линейные функции исходных параметров отклонений $\xi_i$. В соответствии с условием устойчивости равновесного состояния системы все $\tilde{\lambda}_k > 0$. Так как

$$\dot{\eta}_k = \tilde{L}_k Y_k = \tilde{L}_k\frac{\partial\Delta S}{\partial\eta_k} = -\tilde{\lambda}_k\tilde{L}_k\eta_k,$$

то условие неотрицательности величины $\dot{S}$

$$\dot{S} = -\sum_k \tilde{\lambda}_k\eta_k\dot{\eta}_k = \sum_k \tilde{\lambda}_k^2\tilde{L}_k\eta_k^2 \geqslant 0$$

означает, что все коэффициенты $\tilde{L}_k > 0$. Помимо того, что, как указывалось в пункте в), эти неравенства, гарантирующие устойчивость системы по отношению к явлениям переноса, в переводе на исходные коэффициенты переноса в $\xi$-переменных налагают на них определенные условия, из них следуют также и неравенства

$$\dot{\eta}_k\eta_k = -\tilde{\lambda}_k\tilde{L}_k\eta_k^2 \leqslant 0$$

для всех $k = 1, \ldots, n$.

Таким образом, используя не только условия $\tilde{\lambda}_k > 0$ положительной определенности квадратичной формы $\frac{1}{2}\xi\lambda\xi$ (т. е. условия максимума энтропии системы для термодинамически равновесного ее состояния), но и условия $\tilde{L}_k > 0$ неположительности формы $\xi\lambda\dot{\xi}$ для производной энтропии по времени (т. е. условия неотрицательности величины скорости ее образования в неравновесных системах), мы показали, что по отношению к тем переменным $\eta_k$, относительно которых исходная квадратичная форма для отклонения энтропии $\Delta S$ является диагональной, $\xi\lambda\xi = \eta\tilde{\lambda}\eta$, принцип Ле Шателье выполняется всегда. Он выражается с помощью неравенств $\eta_k\dot{\eta}_k \leqslant 0$ (или $\eta_k\delta\eta_k \leqslant 0$) по отношению ко всем независимым параметрам $\eta_k$ $(k = 1, \ldots, n)$, характеризующим отклонение системы от состояния термодинамического равновесия, и полностью соответствует требованиям устойчивости этого состояния и устойчивости системы по отношению к происходящим в ней явлениям переноса.

Эта корректная и согласованная со второй частью второго начала термодинамики формулировка принципа Ле Шателье не исключает нарушений этого принципа в наивном понимании (т. е. что по отношению ко всем исходным переменным

$\xi_k\dot{\xi}_k < 0$). Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть случай $n = 2$. Имеем исходное неравенство относительно $\xi_1$ и $\xi_2$:

$$-2\Delta S = \xi\lambda\xi = \lambda_{11}\xi_1^2 + 2\lambda_{12}\xi_1\xi_2 + \lambda_{22}\xi_2^2 \geqslant 0,$$

которое обеспечивается условиями $\lambda_{11} > 0$ и $\lambda_{11}\lambda_{22} - \lambda_{12}^2 > 0$ при любых значениях $\xi_1$ и $\xi_2$, и неравенство относительно четырех переменных

$$-\dot{S} = \lambda_{11}\xi_1\dot{\xi}_1 + \lambda_{12}\xi_1\dot{\xi}_2 + \lambda_{12}\xi_2\dot{\xi}_1 + \lambda_{22}\xi_2\dot{\xi}_2 \leqslant 0$$

(так как в данном случае мы интересуемся только знаковым результатом, то можно считать, что величины $\xi_k$ и $\dot{\xi}_k$ определены в масштабах, в которых они безразмерны). В переменных

$$\eta_1 = \xi_1 + \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}}\xi_2, \quad \eta_2 = \xi_2$$

первая квадратичная форма диагональна, а неположительность второй обеспечивается, как мы показали выше, неравенствами

$$\left(\xi_1 + \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}}\xi_2\right)\left(\dot{\xi}_1 + \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}}\dot{\xi}_2\right) < 0, \quad \xi_2\dot{\xi}_2 < 0.$$

Из них следует, в частности, что им удовлетворяет не только решение типа $\xi_2 = -\dot{\xi}_2$, $\xi_1 = -\dot{\xi}_1$, соответствующие наивной форме принципа Ле Шателье, $\xi_k\dot{\xi}_k < 0$, $k = 1, 2$, но и не соответствующее этой его форме решение $\xi_2 = -\dot{\xi}_2$, $\xi_1 = +\dot{\xi}_1$, существующее при таком значении коэффициента $\lambda_{12}$, когда $|\xi_1| < |\lambda_{12}/\lambda_{11}| \cdot |\xi_2|$. Для $n = 3$ условия $\eta_k\dot{\eta}_k \leqslant 0$ становятся в выражении через $\xi_i$ еще более сложными, так как

$$\eta_1 = \xi_1 + \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}}\xi_2 + \frac{\lambda_{13}}{\lambda_{11}}\xi_3, \quad \eta_2 = \xi_2 + \frac{\lambda_{23}\lambda_{11} - \lambda_{12}\lambda_{13}}{\lambda_{11}\lambda_{22} - \lambda_{12}^2}\xi_3, \quad \eta_3 = \xi_3,$$

так что возможностей для нарушения неравенств $\xi_k\dot{\xi}_k < 0$ становится еще больше, и т. д.

## § 2. Диффузия, теплопроводность, вязкость, термоэлектричество

В качестве характерных примеров рассмотрим несколько простейших задач, в которых проявляют себя соотношения взаимности Онсагера — случай, когда число параметров $\xi_k$ равно только двум. Физические реализации такой формальной возможности могут быть различными. Мы остановимся на наиболее наглядных, когда в качестве потоков $J_k$ естественно выбрать поток энергии $J_\varepsilon$, реализующийся как теплопроводность при наличии перепада температур $\Delta\theta$ или по каким-либо иным причинам, и поток числа частиц $J_N$, поддерживающийся за счет перепада плотности числа частиц $\Delta n$ (диффузия), перепада давления $\Delta p$ (вязкое течение) или за счет действующего на частицы внешнего поля (электрическая проводимость). Оставаясь в рамках формальной возможности $k = 1, 2$, мы вынуждены, жертвуя рядом интересных перекрестных эффектов, рассмотреть каждую из этих возможностей отдельно, мысленно (точнее, теоретически) создавая намеренно упрощенные реализации указанных выше процессов переноса.

## а) Диффузия, термодиффузия, теплопроводность

Остановимся на простейшем, «однокомпонентном» варианте процессов переноса частиц и энергии в термически неоднородной системе (для определенности эти процессы можно представить как диффузию частиц газа типа водорода через твердое тело и связанный с движением частиц этого газа перенос энергии) и несколько нарочито подробно остановимся на всех этапах рассмотрения, связанного с использованием онсагеровской теории.

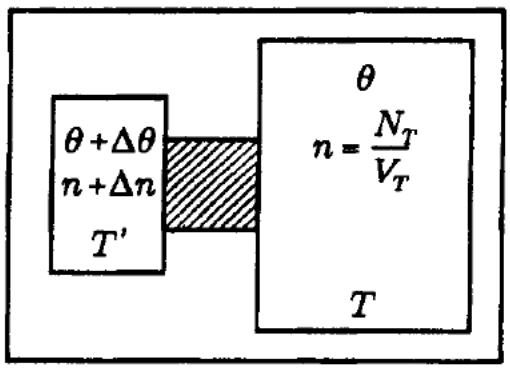



**Рис. 140.** Схема простейшей установки для реализации явлений диффузии, термодиффузии и теплопроводности

Вместо того чтобы рассматривать какую-либо конкретную реализацию этих процессов в лабораторной системе в целом, включая все ее геометрические особенности, условия на границах и т. д., мы рассмотрим маленький кусочек этой системы, такой, чтобы отличие значений локальных термодинамических параметров на его границах можно было бы считать малыми величинами, а сами процессы переноса однородными (и направленными вдоль условной оси $x$). Для этого представим себе, что этот кусочек играет роль «капилляра» (или «пористой перегородки»), о котором говорилось в пункте г) первого параграфа, и соединяет два наполненных исследуемым газом термостата $T$ и $T'$ с несовпадающими температурами $\theta$ и $\theta' = \theta + \Delta\theta$ и значениями плотности газа $n$ и $n' = n + \Delta n$. В этих условиях в интересующем нас элементе (заштрихованном на рис. 140) возникают потоки числа частиц $J_N$ и переносимой частицами газа энергии $J_\varepsilon$, которые обычно связываются с экспериментально устанавливаемыми коэффициентами диффузии $D$, термодиффузии $D_\theta$, теплопроводности $\varkappa$ и диффузионного переноса тепла $\varkappa_n$:

$$J_N = -D\Delta n - D_\theta \Delta\theta, \quad J_\varepsilon = -\varkappa_n \Delta n - \varkappa \Delta\theta.$$

Чтобы эти коэффициенты соответствовали тем стандартным значениям, которые приводятся в справочниках физических величин, достаточно положить, что сечение заштрихованной системы составляет 1 см$^2$, длина $\Delta x = 1$ см. Тогда $\Delta n$ можно формально заменить на градиент $\partial n/\partial x$, $\Delta\theta$ — на $\partial\theta/\partial x$, потоки же $J_N$ и $J_\varepsilon$ совпадут с соответствующими плотностями потоков.

В связи с тем что задача термостатов $T$ и $T'$ состоит только в том, чтобы создать на границах заштрихованной системы необходимые значения температуры и плотности числа частиц, сделаем относительно них несколько упрощающих предположений, которые никак не повлияют на явления переноса через соединяющую их систему. Во-первых, вспоминая, что для квазистатических процессов

$$dS = \frac{1}{\theta}\, d\mathscr{E} + \frac{p}{\theta}\, dV - \frac{\mu}{\theta}\, dN,$$

положим, что объемы каждого из термостатов фиксированы. Тогда $dV = 0$ и в написанном выше соотношении останутся только два слагаемых. Во-вторых, для того чтобы использовать изложенный в этом параграфе формализм, положим, что оба термостата и соединяющая их система составляют замкнутую систему. Более того, будем считать, что процесс переноса через соединяющую систему в рассматриваемом ограниченном интервале времени стационарен, т. е. она, будучи неравновесной, не меняет своего состояния, а термостаты в соответствии с пунктом г) меняют свои состояния квазистатически. Тогда будем иметь для изменения энергии и числа частиц в термостатах

$$\Delta\mathscr{E}_T = -\Delta\mathscr{E}_{T'} = -\Delta\mathscr{E}, \quad \Delta N_T = -\Delta N_{T'} = -\Delta N.$$

В-третьих, положим, что термостат $T$ значительно больше термостата $T'$, т. е. будем считать, что

$$\frac{\mathscr{E}_{T'}}{\mathscr{E}_T} \to 0, \quad \frac{N_{T'}}{N_T} \to 0.$$

Эта дополнительная предельная процедура уже использовалась нами неоднократно и носит в данном случае чисто технический характер.

Обозначая параметры термостата $T'$ без индекса внизу, будем иметь для связанного с несовпадением значений термодинамических параметров термостатов отклонения энтропии от равновесного значения во всей изолированной системе

$$\Delta S_{\text{общ}} = S(\mathscr{E} + \Delta\mathscr{E}, N + \Delta N) - S(\mathscr{E}, N) + S_T(\mathscr{E}_T - \Delta\mathscr{E}, N_T - \Delta N) - S_T(\mathscr{E}_T, N_T).$$

Ввиду того что при $\Delta\mathscr{E} = 0$ и $\Delta N = 0$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_{NV} = \left(\frac{\partial S_T}{\partial \mathscr{E}_T}\right)_{NV} = \frac{1}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\mathscr{E}V} = \left(\frac{\partial S_T}{\partial N_T}\right)_{\mathscr{E}V} = -\frac{\mu}{\theta},$$

линейные члены по отклонениям $\Delta\mathscr{E}$ и $\Delta N$ в выражении для $\Delta S_{\text{общ}}$ компенсируются, а квадратичные, происходящие от двух последних слагаемых в $\Delta S_{\text{общ}}$ (т. е. от $\Delta S_T$) в «дарвин-фаулеровском» пределе $N/N_T \to 0$, не конкурируют с аналогичными членами разложения $\Delta S$, например,

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_T}{\partial \mathscr{E}_T^2}\right)_{NV} \cdot (\Delta\mathscr{E})^2 = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}_T}\left(\frac{1}{\theta}\right) \cdot (\Delta\mathscr{E})^2 = \frac{1}{2\theta^2}\left(\frac{\partial \mathscr{E}_T}{\partial \theta}\right)_{NV}^{-1} \cdot (\Delta\mathscr{E})^2 =$$

$$= \frac{1}{2\theta^2 N_T c_{VN}}(\Delta\mathscr{E})^2 \ll \frac{1}{2\theta^2 N c_{VN}}(\Delta\mathscr{E})^2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{E}^2}\right)_{NV} \cdot (\Delta\mathscr{E})^2.$$

Поэтому в пределе $N/N_T \to 0$ в разложении $\Delta S_{\text{общ}}$ останутся только три слагаемых:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{E}^2}\right)_{NV} \cdot (\Delta\mathscr{E})^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{E}\partial N}\right)_V \cdot \Delta\mathscr{E}\Delta N + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_{\mathscr{E}V} \cdot (\Delta N)^2.$$

Полагая теперь $\xi_1 = \Delta\mathscr{E}$, $\xi_2 = \Delta N$, получаем конкретные выражения для соответствующих термодинамических сил $X_\varepsilon$ и $X_N$ (напомним, что мы условились работать в линейном по $\xi_1$ и $\xi_2$ приближении):

$$X_\varepsilon = \frac{\partial \Delta S_{\text{общ}}}{\partial \Delta\mathscr{E}} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{E}^2}\right)_{NV} \Delta\mathscr{E} + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{E}\partial N}\right)_V \Delta N =$$

$$= \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_V = \Delta\left(\frac{1}{\theta}\right) = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2},$$

$$X_N = \frac{\partial \Delta S_{\text{общ}}}{\partial \Delta N} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathscr{E}\partial N}\right)_V \Delta\mathscr{E} + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_{\mathscr{E}V} \Delta N = \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_V =$$

$$= -\Delta\left(\frac{\mu}{\theta}\right) = -\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n \Delta\theta - \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta \Delta n$$

(в соответствии с общей программой мы сохранили только линейные члены по $\Delta$-отклонениям и учли, что химический потенциал $\mu$ как термодинамическая величина

неаддитивного типа является функцией неаддитивных термодинамических параметров, в частности, температуры $\theta$ и плотности числа частиц $n$). Общие соотношения теории $J_i = \sum L_{ij}X_j$ теперь приобретают вполне конкретный вид,

$$J_\varepsilon = -L_{\varepsilon\varepsilon}\frac{\Delta\theta}{\theta^2} - L_{\varepsilon N}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n \cdot \Delta\theta - L_{\varepsilon N}\cdot\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta \Delta n = -\varkappa\Delta\theta - \varkappa_n\Delta n,$$

$$J_N = -L_{N\varepsilon}\frac{\Delta\theta}{\theta^2} - L_{NN}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n \cdot \Delta\theta - L_{NN}\cdot\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta \Delta n = -D_\theta\Delta\theta - D\Delta n,$$

откуда сразу следует связь формальных коэффициентов $L_{ik}$ с имеющими совершенно конкретный физический смысл коэффициентами $D$ и $\varkappa$,

$$D = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta L_{NN}, \qquad \varkappa = \frac{1}{\theta^2}L_{\varepsilon\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n L_{\varepsilon N},$$

$$D_\theta = \frac{1}{\theta^2}L_{N\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n L_{NN}, \qquad \varkappa_n = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta L_{\varepsilon N},$$

или, обращая эти соотношения,

$$L_{\varepsilon\varepsilon} = \theta^2\varkappa - \theta^3\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta^{-1} \cdot \varkappa_n, \qquad L_{\varepsilon N} = \theta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta^{-1} \cdot \varkappa_n,$$

$$L_{N\varepsilon} = \theta^2 D_\theta - \theta^3\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta^{-1} \cdot D, \qquad L_{NN} = \theta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta^{-1} \cdot D.$$

Единственное в данном случае соотношение взаимности $L_{\varepsilon N} = L_{N\varepsilon}$ определяет связь феноменологических коэффициентов переноса:

$$\varkappa_n = \theta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta \cdot D_\theta - \theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n \cdot D,$$

так что из четырех коэффициентов только три оказываются независимыми: коэффициент теплопроводности $\varkappa$ и два коэффициента из тройки $D$, $D_\theta$, $\varkappa_n$.

В частном случае, когда среду, в которой происходят рассматриваемые процессы переноса, можно смоделировать идеальным классическим газом, имеем

$$\frac{\mu}{\theta} = \ln\left[n\frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta)^{3/2}}\right], \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_\theta = \frac{\theta}{n}, \quad \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\mu}{\theta}\right)_n = -\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\theta},$$

откуда

$$\varkappa_n = \frac{\theta^2}{n}D_\theta + \frac{3}{2}\theta D.$$

Это соотношение, как мы покажем в дальнейшем, подтверждается прямыми расчетами кинетических коэффициентов методами кинетической теории.

Рассмотренный пример является, конечно, достаточно условным: потоки $J_N$ и $J_\varepsilon$ связаны с движением частиц только одного газа, в то время как вторая компонента — решетка из пространственно фиксированных атомов — тоже дает свой вклад в общий поток энергии, который должен быть определен отдельно в отсутствие газа ($n = 0$) и прибавлен к $J_\varepsilon$ (мы неявно полагаем при этом, что явления, связанные с дрейфом частиц газа, независимы от колебаний решетки и процесса передачи с их помощью энергии от термостата $T'$ к $T$).

В случае двух газов рассмотрение сразу же усложняется в техническом отношении: два потока разных частиц и поток энергии, девять коэффициентов $L_{ik}$, из которых независимыми оказываются только шесть, три универсальные связи между экспериментально устанавливаемыми коэффициентами переноса и т. д., однако в идейном отношении эта, несомненно, более физическая задача ничего нового к уже сказанному не прибавляет.

### б) Термомеханические явления

Рассмотрим, как и в предыдущем пункте, условную схему (рис. 141): однокомпонентная изолированная в целом термодинамическая система состоит из двух равновесных подсистем, соединенных допускающей перетекание жидкости пористой перегородкой (или просто достаточно узкой трубкой — «капилляром»), через которую, собственно, и осуществляются процессы переноса и которая замедляет релаксационный процесс настолько, что в каждый момент времени в подсистемах реализуются равновесные термодинамические состояния. Будем считать, что перегородка неподвижна, т. е. $\Delta V_1 = \Delta V_2 = 0$, и квазистатическое изменение энтропии в каждой из подсистем равно

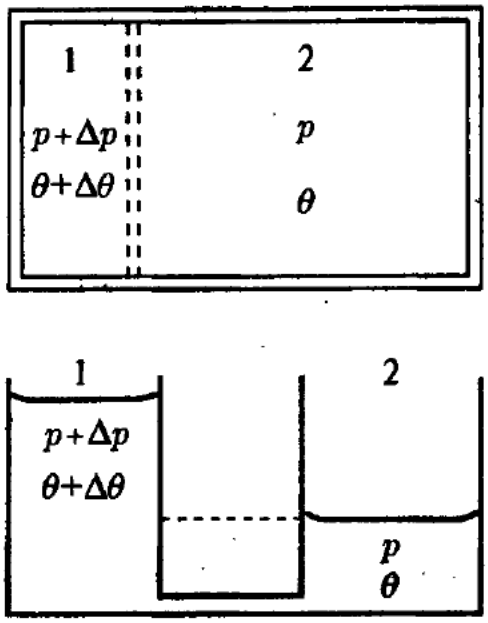



**Рис. 141.** Простейшие схемы установок для реализации термомеханических явлений

$$dS_k = \left(\frac{1}{\theta}\,d\mathscr{E} + \frac{p}{\theta}\,dV - \frac{\mu}{\theta}\,dN\right)_k = \frac{1}{\theta_k}\,d\mathscr{E}_k - \frac{\mu_k}{\theta_k}\,dN_k, \quad k = 1, 2.$$

Обозначим $p_1 = p + \Delta p$, $p_2 = p$; $\theta_1 = \theta + \Delta\theta$, $\theta_2 = \theta$, а также $\mathscr{E}_1' = \mathscr{E}_1 + \Delta\mathscr{E}$, $\mathscr{E}_2' = \mathscr{E}_2 - \Delta\mathscr{E}$; $N_1' = N_1 + \Delta N$, $N_2' = N_2 - \Delta N$ где величины $\mathscr{E}_k$ и $N_k$ — значения внутренней энергии и числа частиц в каждой из подсистем при условии $\Delta p = 0$, $\Delta\theta = 0$. Для удобства можно было бы, следуя традиции, сделать систему 2 очень большой, т. е. типа «термостата», использовавшегося нами в § 1 (тогда $\theta$ и $p$ были бы равновесными значениями температуры и давления). Однако для некоторого разнообразия этого можно здесь и не делать. Положим

$$\xi_1 = \Delta\mathscr{E} \equiv \Delta\mathscr{E}_1 = -\Delta\mathscr{E}_2, \quad \xi_2 = \Delta N \equiv \Delta N_1 = -\Delta N_2.$$

Квадратичную по $\xi_k$ форму для $\Delta S_{\text{общ}}$ (исходный момент формализма) можно получить, разлагая в ряд выражение

$$\Delta S_{\text{общ}} = S' - S = S_1(\mathscr{E}_1 + \Delta\mathscr{E}, N_1 + \Delta N) + S_2(\mathscr{E}_2 - \Delta\mathscr{E}, N_2 - \Delta N) - S_1(\mathscr{E}_1, N_1) - S_2(\mathscr{E}_2, N_2),$$

однако и этого тоже можно не делать. Определим сразу обобщенные термодинамические силы $X_k = \frac{\partial}{\partial\xi_k}\Delta S_{\text{общ}}$, сохраняя только первый порядок по $\Delta$-отклонениям (т. е. интересуясь, как всегда, только дифференциальными эффектами)

$$X_\mathscr{E} = \frac{\partial S'}{\partial\Delta\mathscr{E}} = \frac{\partial S_1}{\partial\mathscr{E}_1} - \frac{\partial S_2}{\partial\mathscr{E}_2} = \frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_1\theta_2} = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2},$$

$$X_N = \frac{\partial S'}{\partial\Delta N} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = -\frac{\mu_1}{\theta_1} + \frac{\mu_2}{\theta_2} = -\frac{\mu + \Delta\mu}{\theta + \Delta\theta} + \frac{\mu}{\theta} = -\frac{\Delta\mu}{\theta} + \frac{\mu}{\theta^2}\Delta\theta.$$

Эти формулы новыми для нас не являются. Во второй из них выразим $\Delta\mu$ через измеряемые величины: так как в первом порядке $\Delta\mu = -s\Delta\theta + v\Delta p$, то

$$X_N = \frac{\theta s\Delta\theta - \theta v\Delta p + \mu\Delta\theta}{\theta^2} = \frac{h}{\theta^2}\Delta\theta - \frac{v}{\theta}\Delta p,$$

где величина $h = \mu + \theta s$ представляет собой удельную (в расчете на частицу системы) энтальпию. Общие уравнения переноса с учетом симметрии $L_{12} = L_{21}$

$$J_\varepsilon = \Delta\dot{\mathscr{E}} = L_{\varepsilon\varepsilon}X_\varepsilon + L_{\varepsilon N}X_N, \quad J_N = \Delta\dot{N} = L_{\varepsilon N}X_\varepsilon + L_{NN}X_N$$

запишутся теперь в виде

$$J_\varepsilon = \frac{L_{\varepsilon N}h - L_{\varepsilon\varepsilon}}{\theta^2}\Delta\theta - \frac{L_{\varepsilon N}v}{\theta}\Delta p, \quad J_N = \frac{L_{NN}h - L_{\varepsilon N}}{\theta^2}\Delta\theta - \frac{L_{NN}v}{\theta}\Delta p.$$

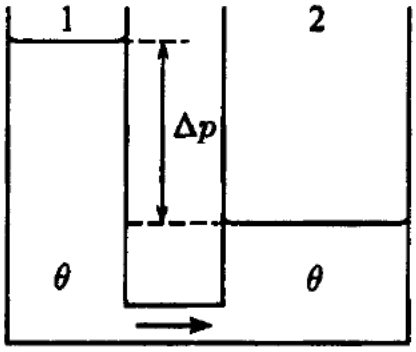



**Рис. 142.** Схема изотермического перетекания

Чтобы понять конкретный физический смысл коэффициентов, стоящих в этих формулах при $\Delta\theta$ и $\Delta p$, скомпонованных из трех формальных величин $L_{\varepsilon\varepsilon}$, $L_{\varepsilon N}$ и $L_{NN}$, рассмотрим простейшие частные случаи.

$\alpha$) Случай $\Delta\theta = 0$: изотермическое вязкое течение жидкости через капилляр (рис. 142). Поток вещества $J_N$ пропорционален перепаду давления $\Delta p$:

$$J_N = -\frac{L_{NN}v}{\theta}\Delta p = -K\Delta p,$$

причем коэффициент $K$ измеряется экспериментально. Решая гидродинамическую задачу о течении вязкой жидкости через трубку, можно связать этот коэффициент с коэффициентом внутреннего трения и геометрическими параметрами капилляра; например, в случае несжимаемой жидкости имеет место формула Пуазейля (J. Poiseuille, 1840)

$$K = \frac{\pi R^4}{8\eta l v},$$

где $l$ — длина, $R$ — радиус капилляра, $v = 1/n$ — удельный объем жидкости. Поток энергии $J_\varepsilon$ в случае $\Delta\theta = 0$ также пропорционален $\Delta p$, поэтому мы приходим к так называемому термомеханическому закону

$$J_\varepsilon = \frac{L_{\varepsilon N}}{L_{NN}}J_N = U^* J_N,$$

где $U^*$ — энергия, переносимая в среднем одной частицей из подсистемы 1 в 2. Эта величина может быть измерена экспериментально, а также может быть оценена и теоретически (см. задачу 6).

Таким образом, уже один только частный случай $\Delta\theta = 0$ позволяет осмыслить с физической точки зрения два (из независимых трех) формальных коэффициента Онсагера:

$$L_{NN} = \frac{\theta}{v}K, \quad L_{\varepsilon N} = \frac{\theta}{v}KU^*.$$

$\beta$) Случай $\Delta p = 0$: приготовили систему с заданным значением $\theta_1 - \theta_2 = \Delta\theta$, включили капилляр, начались процессы переноса энергии и частиц, а перепад давления $\Delta p$ еще не успел возникнуть (рис. 143). Поток энергии

$$J_\varepsilon = -\frac{L_{\varepsilon\varepsilon} - L_{\varepsilon N}h}{\theta^2}\Delta\theta = -\varkappa_p\Delta\theta$$

непосредственно связан с коэффициентом теплопроводности $\varkappa_p$ в отсутствие перепада давления, т. е. для случая $\Delta p = 0$. Поток частиц

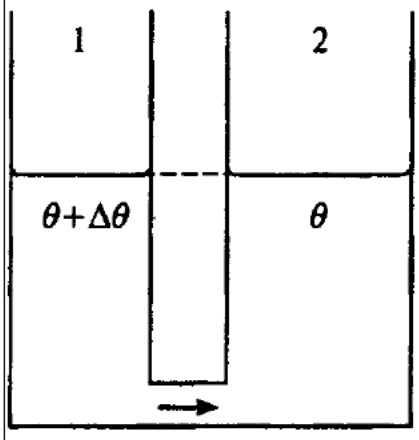



**Рис. 143.** Схема реализации термомеханического эффекта

$$J_N = \frac{L_{NN}h - L_{\varepsilon N}}{\theta^2}\Delta\theta = D_\theta \Delta\theta$$

определяется величиной коэффициента термодиффузии $D_\theta$, который можно сразу же связать с рассмотренными в п. $\alpha$) коэффициентами $K$ и $U^*$:

$$D_\theta = K\frac{h - U^*}{\theta v}.$$

Наконец, связь потоков

$$J_\varepsilon = \frac{U^*h - L_{\varepsilon\varepsilon}/L_{NN}}{h - U^*}\cdot J_N = U_p J_N$$

определяет термомеханический коэффициент $U_p = -\varkappa_p/D_\theta$ для случая $\Delta p = 0$.

$\gamma$) Случай $J_N = 0$, $\Delta\theta \neq 0$, $\Delta p \neq 0$ (рис. 144): перенос частиц, начавшийся в условиях предыдущего случая, прекратился с образованием соответствующего перепада давления $\Delta p \neq 0$. Из условия $J_N = 0$ имеем сразу

$$\frac{\Delta p}{\Delta\theta} = \frac{L_{NN}h - L_{\varepsilon N}}{\theta L_{NN} v} = \frac{h - U^*}{v\theta} = M,$$

где коэффициент $M$ характеризует величину механокалорического эффекта.

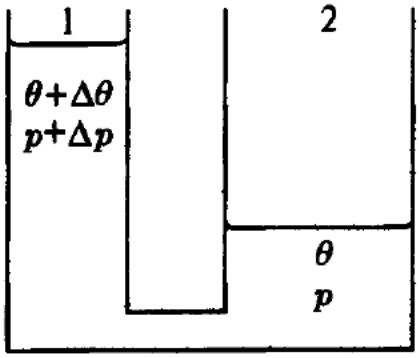



**Рис. 144.** Схема реализации механокалорического эффекта

Возникновение перепада давления в капилляре, соединяющем системы с разными температурами, обычно иллюстрируется на примере эффекта фонтанирования. Предположим (рис. 145), что стеклянная трубочка не на всю свою длину вертикально опущена в прозрачную жидкость. На зачерненный нижний конец трубки (или на вставленную в нижний конец непрозрачную пористую пробку) падает пучок света, который в данном случае служит нагревателем. Возникшее в капилляре отклонение температуры $\theta + \Delta\theta$ приводит к появлению $\Delta p$, так что уровень жидкости в капилляре поднимается на соответствующую высоту. Если же конец капилляра расположен ниже этого уровня, то жидкость начнет вытекать, образуя своеобразный «фонтан». Естественно, что наша формула определяет величину гидростатического эффекта для $\Delta p$, количественная же оценка параметров «фонтана» является задачей динамической теории.

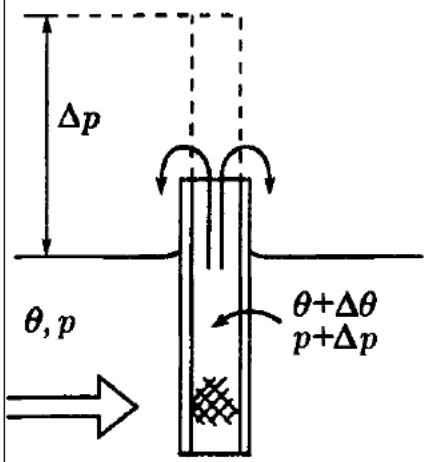



**Рис. 145.** Схема установки с эффектом фонтанирования

Поток энергии через капилляр

$$J_\varepsilon = \left(\frac{L_{\varepsilon N}h - L_{\varepsilon\varepsilon}}{\theta^2} - \frac{L_{\varepsilon N}v}{\theta}\cdot\frac{h - U^*}{\theta v}\right)\Delta\theta = \frac{L_{\varepsilon N}U^* - L_{\varepsilon\varepsilon}}{\theta^2}\Delta\theta = -\varkappa_N\Delta\theta$$

определяет коэффициент теплопроводности $\varkappa_N$ при условии $J_N = 0$.

Сравнивая полученные здесь выражения для коэффициентов $M$ и $\varkappa_N$ с коэффициентами, характеризующими процессы, рассмотренные ранее, получаем ряд соотношений между ними:

$$D_\theta = KM, \quad \varkappa_p = \varkappa_N - U^* KM = \varkappa_N - U^* D_\theta.$$

Таким образом, шесть макроскопически наблюдаемых явлений переноса (пункты $\alpha$), $\beta$), $\gamma$)) удалось описать с помощью трех коэффициентов переноса, в качестве которых (вместо формальных величин $L_{\varepsilon\varepsilon}$, $L_{\varepsilon N}$ и $L_{NN}$) можно взять коэффициент вязкости $\eta$ (или $K$), $U^*$ (или $M$) и $\varkappa_p$ (или $\varkappa_N$).

Рассмотрим дополнительно еще два частных случая перетекания, которые довольно часто реализуются на практике.

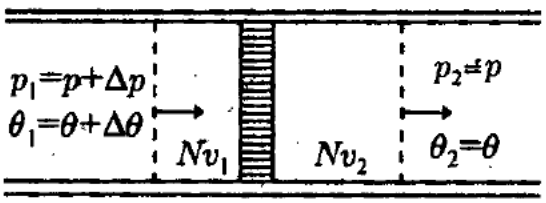



**Рис. 146.** Схема реализации эффекта Джоуля—Томсона

$\delta$) Изоэнтальпическое перетекание — эффект Джоуля—Томсона (J. Joule, W. Thomson, 1853–1854) (правильнее: Джуля—Томсона, так как фонетическая транскрипция *Joule* = [dʒu:l]). Рассмотрим стационарный процесс перетекания газа (или жидкости) через пористую перегородку (или отдельный капилляр), установленную в трубке с адиабатически изолированными стенками (рис. 146). Выделяя мысленно некоторую порцию газа слева от перегородки, занимающую объем $Nv_1$, мы замечаем, что работа, которую необходимо произвести для того, чтобы протиснуть этот газ через перегородку, равна $p_1 Nv_1$. Та же порция газа, появляясь справа, уже сама производит работу $p_2 Nv_2$. Изменение внутренней энергии за время такого перетекания равно $N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$. Согласно первому началу термодинамики и условию адиабатической изолированности трубки имеем для рассматриваемой порции газа

$$\Delta Q = \Delta\mathscr{E} + \Delta W = N(\varepsilon_2 + p_2 v_2 - \varepsilon_1 - p_1 v_1) = N\Delta h = 0,$$

т. е. рассматриваемый процесс оказывается изоэнтальпическим. Записывая это условие в виде

$$\Delta h = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_p \Delta\theta + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\theta \Delta p = 0,$$

причем согласно общим свойствам энтропии (см. т. 1, гл. 1, § 5)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_p = c_p, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\theta = \left(\frac{\theta\, ds + v\, dp}{\partial p}\right)_\theta = \theta\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta + v,$$

и учитывая, что в соответствии с известным выражением $d\mu = -s\, d\theta + v\, dp$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p,$$

получаем для изменения температуры газа при изоэнтальпическом его протекании

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta p} = W_h = \frac{\theta\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p - v}{c_p} = \frac{\theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}{c_p\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}.$$

Знак коэффициента $W_h$ может быть разным в зависимости от уравнения состояния газа и значений $p$ и $\theta$. Условие $W_h = 0$ определяет кривую инверсии $p = p(\theta)$, которая на $(p, \theta)$-плоскости разделяет термодинамические состояния $(p, \theta)$ с положительным эффектом $W_h > 0$ (охлаждение газа в результате дросселирования)

от состояний с $W_h < 0$. Характерно, что этот коэффициент определяется только уравнениями состояния газа и совершенно не зависит от коэффициентов переноса, характеризующих газ и те капилляры, из которых состоит пористая перегородка.

Подставляя $\Delta\theta = W_h \Delta p$ в выражения для потоков $J_\varepsilon$ и $J_N$, получаем для энергии, в среднем переносимой частицей слева направо через перегородку,

$$\frac{J_\varepsilon}{J_N} = U_h = \left.\frac{-\varkappa_p \Delta\theta - KU^* \Delta p}{KM\Delta\theta - K\Delta p}\right|_{\Delta\theta = W_h \Delta p} = \frac{U^* + \dfrac{\varkappa_p}{K} W_h}{1 - MW_h} \cong U^* + \frac{\varkappa_p}{K} W_h$$

(последнее соотношение справедливо при достаточно малом значении $W_h$).

$\varepsilon$) Изоэнтропическое перетекание. Если вместо перегородки в устройстве, описанном в предыдущем случае, поставить устройство типа турбины Капицы (рис. 147) так, чтобы газ, проходящий через это устройство, мог бы совершать работу за счет изменения своей внутренней энергии (т. е. реализовался бы идеальный процесс без подвода к газу тепла, $\delta Q = \theta\, dS = 0$), то мы бы имели в расчете на частицу газа

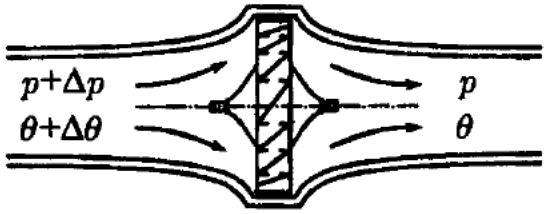



**Рис. 147.** Схема установки с изоэнтропическим перетеканием

$$\Delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_p \Delta\theta + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta \Delta p = \frac{1}{\theta} c_p \Delta\theta - \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \Delta p = 0,$$

откуда температурный эффект процесса получается равным

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta p} = \frac{\theta}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = W_s.$$

Так как в подавляющем числе случаев $(\partial v/\partial\theta)_p > 0$ (тепловое расширение), то $W_s > 0$. Сравнивая эффект с предыдущим случаем, получаем

$$W_s = W_h + \frac{v}{c_p} > W_h,$$

т. е. в качестве основы для «холодильной» машины этот процесс эффективнее процесса дросселирования (Джоуля—Томсона).

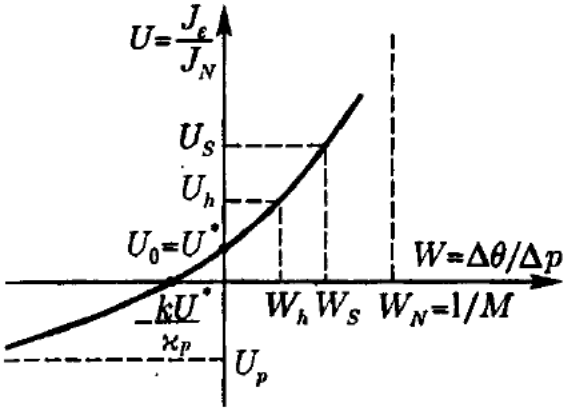



**Рис. 148.** Зависимость энергии $U$, в среднем переносимой каждой частицей, от величины термомеханического коэффициента $W = \Delta\theta/\Delta p$

Величина энергии, переносимой в среднем каждой частицей газа, проходящей через турбину,

$$\left.\frac{J_\varepsilon}{J_N}\right|_{\Delta\theta = W_s \Delta p} = U_s = \frac{U^* + \dfrac{\varkappa_p}{K} W_s}{1 - MW_s}.$$

Заметим еще, что, в отличие от всех рассмотренных ранее частных случаев, процесс прохождения газа через турбину не является (в идеальном варианте турбины) диссипативным: запустив ее в обратную сторону (т. е. превратив турбину в насос), мы обратим изоэнтропический процесс, превратив его в адиабатический процесс сжатия газа под действием внешнего устройства, совершающего над ним работу.

Относительные значения энергии $U = J_\varepsilon/J_N$ и термомеханического коэффициента $W = \Delta\theta/\Delta p$ для процессов рассмотренных типов можно изобразить на схематическом графике (рис. 148).

Подсчитаем, наконец, скорость образования энтропии $\dot{S}$ в случаях, рассмотренных в этом разделе. Умножая потоки $J_k$,

$$J_\varepsilon = -\varkappa_p\Delta\theta - KU^*\Delta p = -(\varkappa_N - U^*KM)\Delta\theta - KU^*\Delta p, \quad J_N = KM\Delta\theta - K\Delta p$$

соответственно на силы $X_k$,

$$X_\varepsilon = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2}, \quad X_N = \frac{h}{\theta^2}\Delta\theta - \frac{v}{\theta}\Delta p = \frac{U^* + \theta vM}{\theta^2}\Delta\theta - \frac{v}{\theta}\Delta p$$

и складывая, получаем

$$\dot{S} = \frac{1}{\theta^2}\varkappa_N(\Delta\theta)^2 + \frac{Kv}{\theta}(\Delta p - M\Delta\theta)^2 \geqslant 0.$$

Условия устойчивости системы по отношению к процессам, рассмотренным выше, запишутся как естественные требования

$$\varkappa_N > 0, \quad K > 0.$$

В задачах 11 и 12 мы остановимся еще на одном интересном устройстве, называемом вихревой трубкой, стационарное движение газа через которое так же, как и в рассмотренных в пунктах $\delta$) и $\varepsilon$) случаях, приводит при определенных условиях к охлаждающему эффекту.

## в) Термоэлектричество

В круг этих явлений обычно включают три характерных отдельно наблюдаемых эффекта: термоЭДС или явление Зеебека (T. Seebeck, 1821) — возникновение разности потенциалов на концах разомкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных проводников, изготовленных из разных материалов, в случае, когда спаи проводников поддерживаются при разных температурах; выделение тепла при прохождении тока через спай различных проводников, или эффект Пельтье (J. Peltier, 1834), в изотермической системе; перенос тепла электрическим током вдоль однородного проводника при наличии перепада температуры, или эффект Томсона (W. Thomson, 1856), а также сочетания этих явлений.

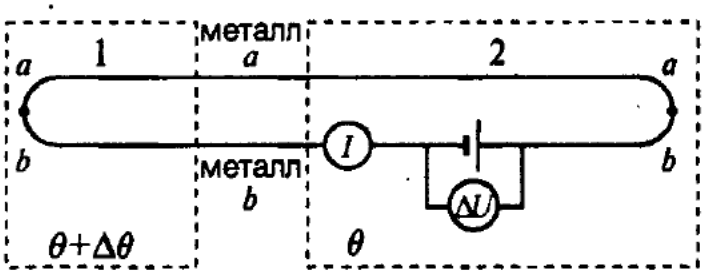



**Рис. 149.** Простейшая схема установки для реализации термоэлектрических явлений

Для рассмотрения всех этих явлений примем упрощенную (даже условную) схему системы (рис. 149). Будем считать, что электрическая цепь составлена из источника ЭДС $\Delta U$ и двух разных проводников $a$ и $b$, спаи которых помещены в термостаты 1 и 2 с температурами $\theta_1 = \theta + \Delta\theta$, $\theta_2 = \theta$. Явления переноса на обоих спаях и в области между термостатами, где $\operatorname{grad}\theta \neq 0$, будем считать, как всегда, достаточно медленными, т. е. перепад температур незначителен, $\Delta\theta \ll \theta$, сопротивление проводов достаточно велико, а разность потенциалов $\Delta U$ достаточно мала. В качестве источника тока, создающего заданную величину $\Delta U$, можно взять любую модель, проще всего — идеальный элемент, можно — достаточно большой конденсатор и т. п. Так как работа источника тока по перенесению заряда $dq$ по всей цепи

$$\delta W_{\text{внеш}} = \Delta U\, dq, \quad \delta W = -\delta W_{\text{внеш}},$$

то ввиду общей формулы квазистатической термодинамики

$$dS = \frac{1}{\theta}\, d\mathscr{E} - \frac{1}{\theta}\Delta U\, dq$$

для каждой из подсистем имеем

$$dS_1 = \frac{d\mathscr{E}_1}{\theta + \Delta\theta}, \quad dS_2 = \frac{d\mathscr{E}_2}{\theta} - \frac{1}{\theta}\Delta U\, dq,$$

откуда для общего изменения энтропии системы получаем

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{d\mathscr{E}_1}{\theta + \Delta\theta} + \frac{d\mathscr{E}_2}{\theta} - \frac{\Delta U}{\theta}\, dq.$$

Учитывая, что в изолированной в целом системе $d\mathscr{E}_1 = -d\mathscr{E}_2 \equiv d\mathscr{E}$, имеем с точностью до линейных по $\Delta\theta$ членов

$$dS = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2}\, d\mathscr{E} - \frac{\Delta U}{\theta}\, dq.$$

Относя это изменение к единице времени, для скорости образования энтропии при заданных $\Delta\theta$ и $\Delta U$ получаем

$$\dot{S} = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2}\dot{\mathscr{E}} - \frac{\Delta U}{\theta}\dot{q} = \sum_k X_k J_k,$$

где в качестве потоков $J_k$ мы выбрали электрический ток и поток энергии

$$J_q \equiv I = \dot{q}, \quad J_\mathscr{E} \equiv J = \dot{\mathscr{E}}.$$

Соответствующие этим потокам силы выражаются как

$$X_q = -\frac{\Delta U}{\theta}, \quad X_\mathscr{E} = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2},$$

и соотношения переноса Онсагера приобретают вид

$$I = -\frac{L_{qq}}{\theta}\Delta U - \frac{L_{q\mathscr{E}}}{\theta^2}\Delta\theta, \quad J = -\frac{L_{q\mathscr{E}}}{\theta}\Delta U - \frac{L_{\mathscr{E}\mathscr{E}}}{\theta^2}\Delta\theta.$$

Рассмотрим частные случаи и выясним физический смысл коэффициентов $L_{ki}$.

$\alpha$) *Случай* $I = 0$, $\Delta\theta \neq 0$, *эффект Зеебека.*

Условие $I = 0$ определяет величину термоЭДС, пропорциональную разности температур между спаями 1 и 2 (рис. 150):

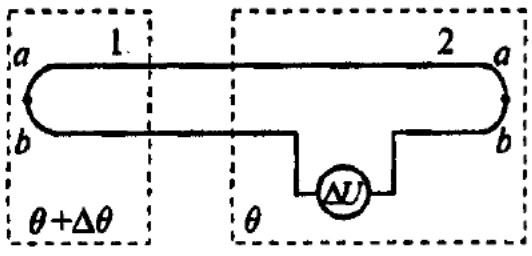



**Рис. 150.** Схема установки для реализации эффекта Зеебека

$$\Delta U = -\frac{L_{q\mathscr{E}}}{L_{qq}}\frac{1}{\theta}\Delta\theta = Z\cdot\Delta\theta,$$

причем коэффициент $Z$ непосредственно измеряется, а если он известен, то полученное устройство (термопара) может служить прибором для измерения $\Delta\theta$ по показанию вольтметра $\Delta U$.

Измерение потока энергии

$$J = -\frac{L_{\mathscr{E}\mathscr{E}}L_{qq} - L_{q\mathscr{E}}^2}{\theta^2 L_{qq}}\Delta\theta = -\varkappa\Delta\theta$$

определяет коэффициент теплопроводности участка проводов между термостатами 1 и 2 при условии отсутствия тока. Так как материалы, из которых изготовлены провода $a$ и $b$, считаются известными, то известны и табличные значения коэффициентов удельной теплопроводности $\varkappa_a$ и $\varkappa_b$, поэтому

$$\varkappa = \frac{\pi R_a^2}{l_a}\varkappa_a + \frac{\pi R_b^2}{l_b}\varkappa_b,$$

где $R_a$, $R_b$, $l_a$, $l_b$ — радиусы и длины соответствующих участков проводников.

$\beta$) *Случай* $\Delta\theta = 0$, *эффект Пельтье.*

Выражение для тока

$$I = -\frac{L_{qq}}{\theta}\Delta U = \sigma\Delta U$$

определяет проводимость $\sigma$ в изотермической системе ($1/\sigma$ — сопротивление всей цепи, которое можно выразить через удельные сопротивления $\rho_a$ и $\rho_b$ и геометрические параметры проводников), а отношение потоков

$$\frac{J}{I} = \frac{L_{q\varepsilon}}{L_{qq}} = \Pi$$

определяет так называемое тепло Пельтье, которое также может быть измерено.

Из четырех коэффициентов, характеризующих явления переноса $\alpha$) и $\beta$), независимыми должны быть только три (в соответствии с тремя формальными коэффициентами $L_{qq}$, $L_{q\varepsilon}$ и $L_{\varepsilon\varepsilon}$). Мы уже фактически получили связь двух из коэффициентов — Зеебека и Пельтье:

$$Z = \left(\frac{\Delta U}{\Delta\theta}\right)_{I=0} = -\frac{1}{\theta}\cdot\frac{L_{q\varepsilon}}{L_{qq}} = -\frac{1}{\theta}\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta\theta=0} = -\frac{1}{\theta}\Pi.$$

Эта связь $Z = -\Pi/\theta$ называется «вторым» соотношением Томсона.

Заметим, что выделяемое на каком-либо спае тепло Пельтье меняет знак при обращении тока, т. е. если $\Pi = \Pi_{ab}$, то

$$\Pi_{ba} = -\Pi_{ab} = -\Pi.$$

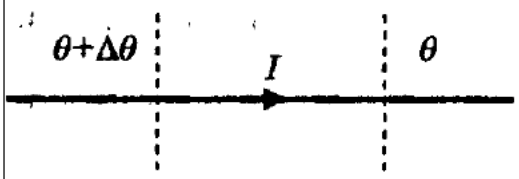



**Рис. 151.** Схема реализации эффекта Томсона

$\gamma$) *Эффект Томсона.*

Спаи проводников в этом явлении роли не играют. Эффект возникает в однородном проводнике (рис. 151) при наличии тока $I \neq 0$ и градиента температуры $\Delta\theta \neq 0$:

$$\Delta Q_T = \tau I\Delta\theta,$$

где $\tau$ — тепло, переносимое током от системы $\theta + \Delta\theta$ к системе $\theta$ при прохождении в этом направлении по проводнику единицы заряда электричества (т. е. одного кулона).

Так как работа источника тока за секунду $\Delta W = \Delta U \cdot I$ должна быть учтена в общем балансе энергии вместе с теплом Томсона на участках проводников с $\Delta\theta \neq 0$ и теплом Пельтье на спаях, то согласно первому началу термодинамики с учетом правил знаков имеем

$$I\cdot\Delta U = \tau_b I\cdot\Delta\theta - \Pi(\theta+\Delta\theta)\cdot I - \tau_a I\cdot\Delta\theta + \Pi(\theta)\cdot I.$$

Полагая

$$\Pi(\theta + \Delta\theta) \cong \Pi + \frac{\partial \Pi}{\partial \theta} \cdot \Delta\theta$$

и сокращая на величину $I$, приходим к так называемому «первому» соотношению Томсона:

$$\Delta U = (\tau_b - \tau_a) \cdot \Delta\theta - \frac{\partial \Pi}{\partial \theta} \cdot \Delta\theta.$$

Если подставить сюда соотношение из $\beta)$ $\Delta U = -(\Pi/\theta) \cdot \Delta\theta$, то, сократив на $\Delta\theta$, мы получим связь характеристик эффектов Томсона и Пельтье:

$$\tau_b - \tau_a = \frac{\partial \Pi}{\partial \theta} - \frac{\Pi}{\theta} = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\Pi}{\theta}\right).$$

Таким образом, характеристики пяти стационарных явлений переноса выражаются с помощью трех экспериментально измеряемых величин $\sigma$, $\varkappa$ и $\Pi$. Формальные коэффициенты Онсагера выражаются через них следующим образом:

$$L_{qq} = -\sigma\theta, \quad L_{\varepsilon\varepsilon} = \varkappa - \Pi^2\sigma\theta, \quad L_{q\varepsilon} = -\Pi\sigma\theta.$$

Можно, наконец, выписать и скорость возникновения энтропии. Учитывая, что в терминах $\sigma$, $\varkappa$, $\Pi$ выражения для потоков приобретают вид

$$I = \sigma\Delta U + \Pi\sigma \cdot \frac{\Delta\theta}{\theta},$$

$$J = \Pi\sigma\Delta U - (\varkappa - \Pi^2\sigma\theta)\frac{\Delta\theta}{\theta^2} = \Pi \cdot I - \varkappa \cdot \frac{\Delta\theta}{\theta^2},$$

и вводя вместо характеристики источника тока $\Delta U$,

$$\Delta U = \frac{I}{\sigma} - \Pi\frac{\Delta\theta}{\theta},$$

величину самого тока $I$, получаем

$$\dot{S} = -\frac{I \cdot \Delta\theta}{\theta} - \frac{J \cdot \Delta\theta}{\theta^2} = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{I^2}{\sigma} + \varkappa\left(\frac{\Delta\theta}{\theta}\right)^2 \geqslant 0$$

при $\sigma > 0$ и $\varkappa > 0$. Оба слагаемых в выражении для $\dot{S}$ имеют весьма наглядный физический смысл: первое связано с выделением джоулева тепла за секунду, второе — с явлением теплопроводности (оно нам знакомо по пунктам а) и б)) этого параграфа.

## § 3. Обобщенная восприимчивость и спектральные разложения

Остановимся в этом параграфе на некотором обобщении рассмотренной выше теории явлений переноса, связанном с учетом запаздывания по времени реакции системы на внешнее воздействие. Временные процессы мы будем считать квазистационарными, процессы типа случайных отклонений будем полагать сглаженными, т. е. используемая шкала времени предполагается огрубленной настолько, что отсчитываемые по ней интервалы значительно превосходят время корреляции случайных процессов, $\Delta t \gg \tau_{\text{случ}}$, в частности, в случае периодического воздействия на систему $T = 2\pi/\omega \gg \tau_{\text{случ}}$.

Итак, пусть статистическая система подвержена внешнему воздействию $F(t)$, которое вызывает отклонение $x(t)$ некоторого параметра, характеризующего систему, от равновесного значения. Это отклонение, вообще говоря, может зависеть от интенсивности внешнего поля $F(t)$ довольно сложным образом, однако, оставаясь в рамках линейной теории, мы получаем в случае мгновенной реакции системы (т. е. в квазистатической шкале времени)

$$x(t) = \Phi(F(t)) = \Phi(0) + \Phi'(0)F(t) + \ldots = \chi F(t) + \ldots,$$

где коэффициент

$$\chi = \lim_{F \to 0} \frac{x(t)}{F(t)}$$

называется обобщенной восприимчивостью системы по отношению к воздействию $F(t)$ (терминология заимствована из электродинамики). Она не зависит от $F(t)$ и является исключительно характеристикой самой статистической системы.

Мы ограничиваемся (для сокращения формальной стороны изложения) случаем, когда на систему действует как бы только одно обобщенное поле $F(t)$. Если таких полей несколько, то $F = \{F_k\}$, $k = 1, 2, \ldots$, и соответственно $x(t) = \{x_k(t)\}$, обобщенная восприимчивость же описывается матрицей (тензор восприимчивости) $\chi = \|\chi_{ik}\|$.

Представленная выше схема по существу соответствует тому варианту «квазистатической» теории, которой мы занимались в § 1, 2. Если же система сохраняет «память» о предшествующем моменту $t$ воздействии на нее, то выражение для линейной реакции системы $x(t)$ необходимо обобщить, например (на феноменологическом уровне теории) естественно представить эту реакцию как

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \chi(t - t')F(t')\,dt' = \int_{0}^{\infty} \chi(t'')F(t - t'')\,dt''$$

(мы положили здесь $t' = t - t''$). Относительно функции $\chi(t)$ можно делать какие-либо предположения или рассчитывать ее в рамках микроскопической теории. В этом параграфе мы будем иметь дело только с самыми ее общими свойствами.

Ввиду того, что постоянная конечная сила $F_0$ вызывает конечную же реакцию $x_0 = \chi_0 F_0$, мы должны потребовать от обобщенной восприимчивости, чтобы

$$\int_{0}^{\infty} \chi(t'')\,dt'' = \chi_0 < \infty.$$

Введем спектральные (частотные) представления: разложим функцию $F(t)$ в интеграл Фурье и исследуем реакцию $x$ на каждую из гармоник внешнего воздействия:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, F_\omega e^{-i\omega t}, \quad x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, x_\omega e^{-i\omega t};$$

для восприимчивости также напишем соответствующее разложение:

$$\chi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \chi_\omega e^{-i\omega t}, \quad \chi_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \chi(t) e^{i\omega t - i\varepsilon|t|}, \quad \varepsilon \to 0, \quad \varepsilon > 0.$$

В связи с последней формулой заметим, что в соответствии с физическим *принципом причинности* реакция системы $x(t)$ должна определяться только уже

состоявшимся (т. е. прошлым) воздействием на нее. Это означает, что функция $\chi(t)$ может быть отлична от нуля только для $t > 0$ (рис. 152). Поэтому, используя во всех нвших формулах двустороннее разложение Фурье, мы должны считать, что

$$\chi(t) = \theta(t)\chi(t),$$

где $\theta$-функция

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases}$$

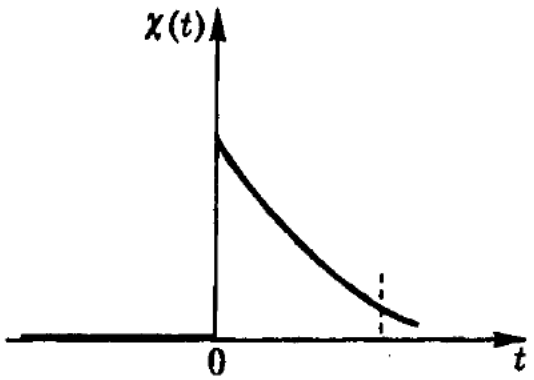



Рис. 152. Характер зависимости обобщенной восприимчивости от времени для системы с памятью

Отметим также две специальные предельные процедуры, использованные в приведенных выше формулах. Дополнительная $\varepsilon$-процедура для нас новой не является. Как и в § 5 гл. 3, посвященном спектральной теории случайных процессов, она введена не столько для того, чтобы сделать математически осмысленным те интегралы по $t$, в которых подынтегральные функции недостаточно быстро убывают при $t \to \infty$ (это можно было бы сделать с помощью простого обрезания), сколько для правильного понимания, в какой из полуплоскостей по отношению к действительной оси $\omega$ расположены те особенности спектральных функций, которые в предельном случае $\varepsilon = 0$ оказываются на действительной оси $\omega$ (т. е. прямо на пути интегрирования). Вторая предельная процедура — это доопределение $\theta$-функции в точке $t = 0$. Будем исходить из того, что при сокращении интервала «памяти» функции $\chi(t - t')$ до нуля мы должны из интегральной формулы для $x(t)$ получить старую формулу $x(t) = \chi(0)F(t)$, т. е. функция $\chi(t - t')$ в этом пределе должна обратиться в $\chi(0)\delta_+(t - t')$, где

$$\delta_+(t) = \lim_{\substack{\tau \to 0 \\ \tau > 0}} \delta(t - \tau);$$

в противном случае не ясно было бы, как понимать «симметричную» $\Delta$-функцию в крайних точках интервала $t' = t$ или $t'' = 0$, в которых эта функция и должна иметь сингулярность). Сместить сингулярность подынтегральной функции из крайней точки несколько вправо и сохранить в формализме обычную дираковскую $\Delta$-функцию можно и по-иному: рациональнее доопределить соответствующим образом $\theta$-функцию в точке $t = 0$ (рис. 153),

$$\theta(t) = \lim_{\substack{\tau \to 0 \\ \tau > 0}} \theta(t - \tau) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t \leqslant 0, \end{cases}$$

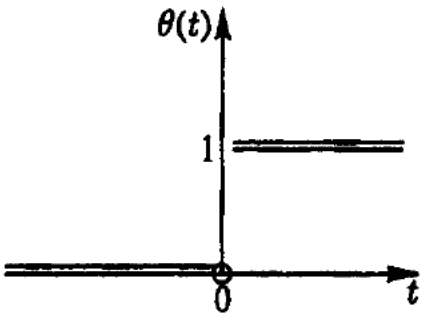



Рис. 153. Доопределение $\theta$-функции в точке $t = 0$

тогда, если понадобится дифференцировать,

$$\frac{\partial\theta(t)}{\partial t} = \lim_{\tau \to 0} \frac{\partial\theta(t - \tau)}{\partial t} = \lim_{\tau \to 0} \delta(t - \tau).$$

Подставляя фурье-разложения для $x(t)$, $\chi(t'')$ и $F(t - t'')$ в уравнение, связывающее эти величины, имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, x_\omega e^{-i\omega t} = \iint_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1\, d\omega_2\, \chi_{\omega_1} F_{\omega_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt''\, e^{-i\omega_2 t + i\omega_2 t'' - i\omega_1 t''} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, 2\pi\chi_\omega F_\omega e^{-i\omega t},$$

где мы учли, что

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt''\, e^{i(\omega_2-\omega_1)t''} = \delta(\omega_2-\omega_1).$$

Таким образом, мы приходим к соотношению между фурье-амплитудами рассматриваемых величин:

$$x_\omega = 2\pi\chi_\omega F_\omega = \chi(\omega)F_\omega,$$

где величина $\chi(\omega) = 2\pi\chi_\omega$ называется *динамической обобщенной восприимчивостью.*

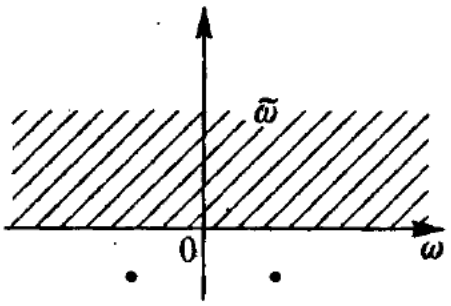



**Рис. 154.** Расположение полюсов динамической восприимчивости $\chi(\omega)$ на комплексной плоскости $\tilde{\omega}$

Отметим некоторые общие аналитические свойства функции $\chi(\omega)$. Прежде всего, функция $\chi(\omega)$ действительного аргумента $\omega$ по модулю всегда ограничена,

$$|\chi(\omega)| = \left|\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\theta(t)\chi(t)e^{i\omega t-\varepsilon t}\right| \leqslant \left|\int_0^{\infty}\chi(t)\,dt\right| = |\chi_0| < \infty.$$

Для аналитического продолжения этой функции в верхнюю полуплоскость $\tilde{\omega} = \omega + i\Gamma$, $\Gamma > 0$ имеем аналогичную оценку

$$|\chi(\omega+i\Gamma)| = \left|\int_0^{\infty} dt\,\chi(t)e^{i\omega t}e^{-\Gamma t}\right| < \left|\int_0^{\infty} dt\,\chi(t)e^{i\omega t}\right| = |\chi(\omega)| < \infty,$$

т. е. ни в одной из точек верхней полуплоскости $\tilde{\omega} = \omega + i\Gamma$, $\Gamma > 0$ функция $\chi(\tilde{\omega})$ не имеет особенностей (рис. 154). Это обстоятельство позволяет утверждать, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi(\omega)\,d\omega}{\omega-\Omega+i\varepsilon} = 0 \quad (\varepsilon > 0,\ \varepsilon \to 0).$$

Действительно, используя обратное преобразование Фурье, имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi(\omega)}{\omega-\Omega+i\varepsilon}\,d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\cdot\theta(t)\chi(t)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{i\omega t}}{\omega-\Omega+i\varepsilon}\,d\omega.$$

Так как в нашем случае в подынтегральном выражении всегда $t > 0$, то интеграл по частоте $\omega$ можно взять, замкнув контур интегрирования в соответствии с леммой Жордана полуокружностью сверху (рис. 155). Единственная же особенность подынтегральной функции — полюс в точке $\Omega - i\varepsilon$ расположен вне этого контура (ниже действительной оси $\omega$), поэтому указанный интеграл и равен нулю. Используя символическое равенство

$$\frac{1}{\omega-\Omega+i\varepsilon} = \frac{P}{\omega-\Omega} - i\pi\delta(\omega-\Omega),$$

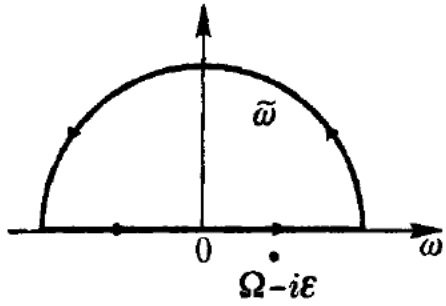



**Рис. 155.** Замыкание контура интегрирования при выводе дисперсионных соотношений для восприимчивости

где $P$ означает операцию взятия интеграла в смысле главного значения, получаем, что

$$P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi(\omega)}{\omega-\Omega}\,d\omega - i\pi\chi(\Omega)=0.$$

Это соотношение для обобщенной восприимчивости чаще записывают в виде так называемого *дисперсионного соотношения*

$$\chi(\Omega)=-\frac{i}{\pi}P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi(\omega)}{\omega-\Omega}\,d\omega.$$

Выделяя в функции $\chi(\omega)$ действительного аргумента $\omega$ действительную и мнимую части,

$$\chi(\omega)=\operatorname{Re}\chi(\omega)+i\operatorname{Im}\chi(\omega)=\chi'(\omega)+i\chi''(\omega),$$

получаем из дисперсионного соотношения формулы Крамерса—Кронига (H. Kramers, 1927; R. Kronig, 1926):

$$\chi'(\Omega)=\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi''(\omega)}{\omega-\Omega}\,d\omega,\quad \chi''(\Omega)=-\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi'(\omega)}{\omega-\Omega}\,d\omega,$$

связывающие действительную и мнимую части восприимчивости $\chi(\omega)$.

Если возмущающее поле $F(t)$ действительно, реакция систем $x(t)$ — тоже, то $\chi^*(t)=\chi(t)$, откуда сразу следует, что

$$\chi^*(\omega)=\chi(-\omega)\quad\text{или}\quad \chi'(\omega)=\chi'(-\omega),\quad \chi''(\omega)=-\chi''(-\omega),$$

т. е. действительная и мнимая части динамической восприимчивости имеют разную четность в отношении аргумента $\omega$. Используя эти свойства $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$, можно записать соотношения Крамерса—Кронига в несколько ином виде:

$$\chi'(\Omega)=\frac{2}{\pi}P\int_{0}^{\infty}\frac{\omega\chi''(\omega)}{\omega^2-\Omega^2}\,d\omega,\quad \chi''(\Omega)=-\frac{2}{\pi}P\int_{0}^{\infty}\frac{\Omega\chi'(\omega)}{\omega^2-\Omega^2}\,d\omega.$$

Необходимо отметить, что полученные выше дисперсионные соотношения для обобщенной восприимчивости являются прямым следствием сформулированного нами несколько ранее общефизического принципа причинности (в рассматриваемом случае — для восприимчивости $\chi(t)$ и несколько далее — для формальных коэффициентов переноса $L(t)$), который в частотном варианте получил свое спектральное выражение в исходной интегральной форме для динамической восприимчивости $\chi(\Omega)$ или в виде формул Крамерса—Кронига, связывающих ее действительную и мнимую части.

Упомянем еще об используемых в литературе вариантах спектральной плотности восприимчивости $\chi(t)$ и терминологии:

$\chi(\omega)$ — обобщенная восприимчивость (тензор восприимчивости);

$Y(\omega)=-i\omega\chi(\omega)$ — обобщенный адмиттанс;

$Z(\omega)=\dfrac{1}{Y(\omega)}$ — обобщенный импеданс системы.

Переходя к обобщению онсагеровской теории, условимся записывать выражения для токов и другие соотношения в символическом виде (как будто для случая, когда имеется только одно значение $k = 1$)

$$J_k = \sum_{ki} L_{ki} X_i \to J = LX.$$

Соответствующее обобщение этой формулы на случай зависимости коэффициента $L$ от предыстории системы имеет вид

$$J(t) = \int_{-\infty}^{t} L(t-t')X(t')\,dt' = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(t'')L(t'')X(t-t'')\,dt'',$$

и мы должны, по существу заменяя лишь обозначения $x \to J$, $\chi \to L$, $F \to X$, повторить все рассуждения, приведенные ранее по отношению к восприимчивости. Связь спектральных плотностей тока и обобщенной силы имеет вид

$$J(\omega) = L(\omega)X(\omega),$$

где $J(\omega)$, $X(\omega)$ и $L(\omega)/(2\pi)$ являются фурье-образами функций $J(t)$, $X(t)$ и $\theta(t)L(t)$ соответственно.

Повторяя аналогичное проведенному выше для восприимчивости $\chi(\widetilde{\omega})$ исследование аналитических свойств функции $L(\widetilde{\omega})$, приходим к выводу, что особенности этой функции могут быть расположены только в нижней полуплоскости комплексной частоты $\widetilde{\omega}$. Так как для реальных физических процессов

$$L^*(t) = L(t), \quad L^*(\omega) = L(-\omega),$$

то, представляя функцию $L(\omega)$ в виде суммы действительной и мнимой частей,

$$L(\omega) = L'(\omega) + iL''(\omega),$$

можно представить общее *дисперсионное соотношение* для коэффициентов переноса $L(\omega)$

$$L(\Omega) = -\frac{i}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L(\omega)}{\omega - \Omega}\,d\omega$$

в виде

$$L'(\Omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L''(\omega)}{\omega - \Omega}\,d\omega = \frac{2}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\omega L''(\omega)}{\omega^2 - \Omega^2}\,d\omega,$$

$$L''(\Omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L'(\omega)}{\omega - \Omega}\,d\omega = -\frac{2}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\Omega L'(\omega)}{\omega^2 - \Omega^2}\,d\omega.$$

Связь этой величины с обобщенной восприимчивостью устанавливается довольно просто. Действительно, если $x(t)$ — это вызванное внешним полем $F(t)$ отклонение во временной шкале, сглаживающей случайные флуктуации этой величины, то в этой же временной шкале производная $\dot{x}(t)$ является тем током, который фигурирует в онсагеровской теории (и который вызывается той же обобщенной силой $F(t) = X(t)$),

$$J(t) = \dot{x}(t).$$

В терминах фурье-компонент эта связь приобретает вид

$$J(\omega) = -i\omega x_\omega,$$

и так как

$$x_\omega = \chi(\omega)F_\omega = \chi(\omega)X(\omega),$$

то величина $L(\omega)$ оказывается равной обобщенному адмиттансу системы

$$L(\omega) = -i\omega\chi(\omega).$$

При попытке обратить эту формулу, т. е. выразить $\chi(\omega)$ через $L(\omega)$, мы встречаемся с трудностью в точке $\omega = 0$. Действительно, учитывая, что $\omega\delta(\omega) = 0$, имеем при произвольной величине константы $A$

$$L(\omega) = -i\omega(\chi(\omega) - A\delta(\omega)),$$

поэтому, поделив на $i\omega$, получаем, что $\chi(\omega)$ восстанавливается из $L(\omega)$ с некоторым произволом в точке $\omega = 0$

$$\chi(\omega) = i\frac{L(\omega)}{\omega} + A\delta(\omega) = \frac{iL(\omega)}{\omega + i\varepsilon} + (A - \pi L(0))\delta(\omega).$$

Так как функция $L(\omega)$ (как и $\chi(\omega)$) не должна иметь особенностей на действительной оси $\omega$ и в верхней полуплоскости $\tilde{\omega}$, то первое слагаемое удовлетворяет этому условию и при переходе к $t$-представлению содержит общий множитель $\theta(t)$. Второе же слагаемое в точке $\omega = 0$ сингулярно, а в $t$-представлении оно дает константу $\frac{A-\pi L(0)}{2\pi}$, что не согласуется с физическим смыслом величины $\chi(t)$. Единственная возможность сохранить для $\chi(\omega)$ необходимые аналитические свойства — это выбрать $A = \pi L(0)$. Тогда мы получаем

$$\chi(\omega) = i\frac{L(\omega)}{\omega + i\varepsilon}.$$

В связи с формулами, связывающими $L(\omega)$ и $\chi(\omega)$, заметим, что соотношения взаимности Онсагера, которые по отношению к матрице $L = \|L_{ik}\|$ можно записать как

$$L(\omega) = L^T(\omega)$$

(верхний значок означает операцию транспонирования), автоматически переносятся на обобщенную восприимчивость $\chi(\omega)$

$$\chi(\omega) = \chi^T(\omega).$$

Запишем теперь в этом варианте теории выражения для отклонения энтропии $\Delta S$ и величины скорости ее возрастания $\dot{S}$. Оставаясь в рамках квазистатического приближения (т. е. полагая, что с точки зрения термодинамических критериев изменение состояния системы или ее частей во времени происходит квазистатически), мы, как и в полуфеноменологической теории флуктуаций, будем полагать, что отклонение энтропии от равновесного значения в момент времени $t$ определяется квадратичной формой относительно параметров $\xi$, взятых в этот же момент времени,

$$\Delta S(t) = -\frac{1}{2}\xi(t)\lambda\xi(t).$$

Тогда и производство энтропии будет выражаться прежней формулой

$$\dot{S} = \Delta\dot{S} = \frac{\partial\Delta S(t)}{\partial\xi(t)} \cdot \dot{\xi}(t) = X(t)J(t).$$

Исключая обобщенный поток $J(t) = \dot{\xi}(t)$, получаем

$$\dot{S} = \int_{-\infty}^{t} \boldsymbol{X}(t) L(t-t') \boldsymbol{X}(t')\, dt' = \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{X}(t)\theta(t'') L(t'') \boldsymbol{X}(t-t'')\, dt''.$$

Для того чтобы рассчитать изменение энтропии за конечный интервал времени, необходимо располагать выражением для $\xi(t)$ (напомним, что $\boldsymbol{X}(t) = -\lambda\xi(t)$). Уравнение для $\xi(t)$ имеет по сравнению с рассмотренным в § 1, 2 обобщенный вид

$$J(t) = \dot{\xi}(t) = -\int_{0}^{\infty} L(t'')\lambda\xi(t-t'')\, dt''.$$

Характер решения этого уравнения во многом зависит от функции $L(t)$, которая, в свою очередь, связана с восприимчивостью $\chi(t)$ рассматриваемой статистической системы по отношению к конкретному на нее воздействию $\boldsymbol{X}(t)$. Если это решение получено, то изменение энтропии за время $t$ запишется как

$$\int_0^t \dot{S}(t')\, dt' = \int_0^t \boldsymbol{X}(t') J(t')\, dt' = -\int_0^t \frac{\partial \Delta S(t')}{\partial \xi(t')} \dot{\xi}(t')\, dt' = -\Delta S(t')\Big|_{t'=0}^{t},$$

т. е.

$$\int_0^t \dot{S}(t')\, dt' = \frac{1}{2}\xi(0)\lambda\xi(0) - \frac{1}{2}\xi(t)\lambda\xi(t).$$

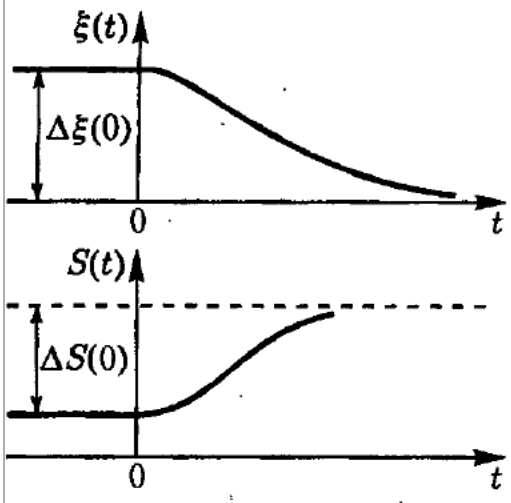



**Рис. 156.** Эволюция системы после выключения внешней возмущающей сияы

В частности, если начальное (в момент $t = 0$) состояние системы задано и оно является отклоненным от равновесного (т. е. «приготовлено заранее»), а в момент $t = 0$ внешняя сила, поддерживавшая это состояние, выключается и система начинает сама по себе эволюционировать (рис. 156) так, что релаксационный процесс заканчивается при достижении состояния равновесия

$$\lim_{t\to\infty} \xi(t) = 0,$$

то мы получаем естественный результат для полного изменения энтропии (ее роста) системы

$$\int_0^\infty \dot{S}(t')\, dt' = \frac{1}{2}\xi(0)\lambda\xi(0) = -\Delta S(0).$$

Другой часто рассматриваемый и представляющий физический интерес случай — это квазистационарная реакция системы на периодическое во времени внешнее воздействие. Как и в аналогичных задачах механики и электродинамики, предполагается, что это возмущение действует достаточно давно, так что все неустановившиеся (или релаксационные) процессы, связанные с включением этого возмущения, уже затухли, и параметры состояния системы совершают вынужденные колебания с частотой внешнего поля. При рассмотрении такой задачи мы,

естественно, воспользуемся, по существу, специально приготовленными для этого случая частотными представлениями.

Итак, пусть для простоты внешнее воздействие содержит только одну гармонику:

$$X(t) = X_0 \cos(\Omega_0 t) = \frac{1}{2} X_0 \left(e^{i\Omega_0 t} + e^{-i\Omega_0 t}\right),$$

или в $\omega$-представлении

$$X(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, X(t) e^{i\omega t} = \frac{1}{2} X_0 \left(\delta(\omega - \Omega_0) + \delta(\omega + \Omega_0)\right).$$

Вызываемое этим полем отклонение системы от равновесия $x(t)$ целиком определяется характером восприимчивости $\chi(t)$. Эта связь в частотном представлении имеет вид (мы учитываем, что $\chi(-\Omega_0) = \chi^*(\Omega_0)$):

$$x_\omega = \chi(\omega) X(\omega) = \frac{1}{2} X_0 \cdot \left(\chi(\Omega_0)\delta(\omega - \Omega_0) + \chi^*(\Omega_0)\delta(\omega + \Omega_0)\right),$$

или

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, x_\omega e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} X_0 \cdot \left(\chi(\Omega_0) e^{-i\Omega_0 t} + \chi^*(\Omega_0) e^{i\Omega_0 t}\right).$$

Выделяя в динамической восприимчивости действительную и мнимую части $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$, получаем

$$x(t) = X_0 \left(\chi'(\Omega_0) \cos(\Omega_0 t) + \chi''(\Omega_0) \sin(\Omega_0 t)\right) = X_0 \left|\chi(\Omega_0)\right| \cos(\Omega_0 t - \varphi),$$

где

$$|\chi(\Omega_0)| = \sqrt{\chi'^2(\Omega_0) + \chi''^2(\Omega_0)}, \quad \cos\varphi = \frac{\chi'(\Omega_0)}{|\chi(\Omega_0)|}, \quad \sin\varphi = \frac{\chi''(\Omega_0)}{|\chi(\Omega_0)|}.$$

Для обобщенного потока $J$, учитывая $L(-\Omega_0) = L^*(\Omega_0)$, получаем аналогичные формулы:

$$J(\omega) = L(\omega) X(\omega) = \frac{1}{2} X_0 \cdot \left(L(\Omega_0)\delta(\omega - \Omega_0) + L^*(\Omega_0)\delta(\omega + \Omega_0)\right),$$

$$J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot J(\omega) e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} X_0 \cdot \left(L(\Omega_0) e^{-i\Omega_0 t} + L^*(\Omega_0) e^{i\Omega_0 t}\right).$$

Для выяснения вопроса об энтропийных соотношениях обратимся еще раз к первому и второму началам термодинамики. Мы считаем, что система и внешний по отношению к ней термостат каждые в отдельности изменяют свои состояния в термодинамическом смысле квазистатически, поэтому, например, для системы

$$\delta Q_{\text{сист}} = \theta\, dS_{\text{сист}} = d\mathscr{E}_{\text{сист}} + \delta W.$$

Ограничиваясь динамическим вариантом внешнего воздействия на систему, мы будем полагать, что система находится в термостате в самом прямом понимании: температура системы и температура термостата совпадают для любого момента времени, поэтому, используя величину энтропии $S$, отличающуюся от термодинамической $S_{\text{тд}}$ множителем $\theta$, будем иметь

$$\delta Q = \theta\, dS_{\text{тд}} = d(\theta S_{\text{тд}}) = dS.$$

Внешняя сила $X(t)$ производит работу над системой $\delta W_{\text{внеш}} = -\delta W$, которая по смыслу своему является работой не только по изменению состояния системы, но и по преодолению сил сопротивления типа трения. Выделяющееся при этом тепло $\delta Q$ (так называемая диссипация энергии внешнего поля) тут же (в нашем квазистатическом варианте — «мгновенно») передается в термостат (иначе бы возросла температура системы) $\delta Q_{\text{т}} = -\delta Q_{\text{сист}}$, энтропия которого вследствие этого возрастает за промежуток времени $(0, t)$ на величину

$$\Delta Q_{\text{т}} = \Delta W_{\text{внеш}} - \Delta \mathscr{E} = \Delta S,$$

а скорость возрастания энтропии определяется как баланс энергетической мощности внешнего возмущения и скорости изменения внутренней энергии системы:

$$\dot{S}(t) = \dot{W}_{\text{внеш}}(t) - \dot{\mathscr{E}}.$$

Внутренняя энергия системы $\mathscr{E}$ определяется в нашем варианте, как в квазистатической термодинамике, по уравнениям состояния системы как функция квазистатически меняющихся параметров $x$, $\mathscr{E} = \mathscr{E}(x(t))$, причем в этой функции мы в соответствии с исходным ограничением для энтропии системы квадратичной формой должны также сохранить члены не выше второй степени:

$$\mathscr{E}(x) = \mathscr{E}(0) + \mathscr{E}'(0)x + \frac{1}{2}\mathscr{E}''(0)x^2.$$

Выражение для работы внешнего поля по традиции записывается как произведение обобщенной силы $X(t)$ на соответствующее ей смещение:

$$\delta W_{\text{внеш}} = X(t)\,dx = X(t)\dot{x}(t)\,dt = X(t)\cdot J(t)\,dt.$$

Таким образом, мы получаем

$$\dot{S}(t) = X(t)\cdot J(t) - \big(\mathscr{E}'(0) + \mathscr{E}''(0)x(t)\big)\cdot J(t),$$

или, подставляя выражение для $X$ и $J$,

$$\dot{S}(t) = \frac{1}{4}X_0\cdot\big(L(\Omega_0)+L^*(\Omega_0)+L(\Omega_0)\mathrm{e}^{-i2\Omega_0 t}+L^*(\Omega_0)e^{i2\Omega_0 t}\big)\cdot X_0 - \big(\mathscr{E}'(0)+\mathscr{E}''(0)x(t)\big)\cdot J(t).$$

Если теперь подсчитать среднее производство энтропии за период квазистационарного процесса $T_0 = 2\pi/\Omega_0$, то все периодические слагаемые в этой формуле, включая слагаемое, содержащее производные от внутренней энергии системы, исчезнут, и мы получим, воспользовавшись соотношением $L(\omega) = -i\omega\chi(\omega)$,

$$\frac{\Omega_0}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi/\Omega_0}\dot{S}(t)\,dt = \frac{1}{4}X_0\cdot\big(L(\Omega_0)+L^*(\Omega_0)\big)\cdot X_0 = \frac{1}{4}X_0\cdot\frac{\Omega_0}{i}\big(\chi(\Omega_0)-\chi^*(\Omega_0)\big)\cdot X_0.$$

Обозначая штрихом и двум штрихами соответственно действительную и мнимую части функций $L$ и $\chi$, получаем окончательно

$$\frac{1}{T_0}\int\limits_0^{T_0}\dot{S}(t)\,dt = \frac{1}{2}X_0\cdot L'(\Omega_0)X_0 = \frac{1}{2}X_0\cdot\Omega_0\chi''(\Omega_0)\cdot X_0.$$

Характерно, что эта формула, выражающая среднюю мощность диссипационных потерь энергии внешнего поля, пропорциональна мнимой части восприимчивости $\chi''(\Omega_0)$, которая, в свою очередь, пропорциональна синусу фазы, на которую

отстает квазистационарная реакция системы от внешнего воздействия (напомним, что в феноменологической оптике мнимая часть диэлектрической восприимчивости также непосредственно связана с поглощением падающего на систему электромагнитного излучения). Заметим в связи с этим, что в соответствии с тем физическим смыслом, который мы вкладываем в понятие величины $\dot{S}$, возникающей вследствие происходящих в системе диссипативных процессов (которые в термодинамических системах в отношении времени $t$ всегда направлены в одну сторону: в замкнутой системе — в сторону повышения энтропии), возникают дополнительные общие условия на обобщенную восприимчивость $\chi$ и обобщенные коэффициенты переноса $L$:

$$\operatorname{Re} L(\omega) = L'(\omega) > 0, \quad \omega \operatorname{Im} \chi(\omega) = \omega\chi''(\omega) > 0,$$

выражающие в частном и достаточно условном виде вторую часть II начала термодинамики.

Второе замечание относится к нашему исходному предположению о зависимости отклонения $\Delta S$ величины энтропии от равновесного значения от переменных $x$ (отклонения величин термодинамических характеристик от равновесных $x = 0$). Учитывая экстремальные свойства энтропии в точке $x = 0$, мы ограничились в аппроксимации функции $\Delta S(x)$ квадратичной формой $\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda x^2$; $\lambda = \Omega^2 > 0$. Для процессов квазистатических в широком понимании (как в термодинамическом, так и в динамическом) эта аппроксимация возражений общего характера не вызывает.

Если же система участвует (как в последнем рассмотренном нами примере) в квазистационарном процессе, то ситуация может существенно измениться, если система, подвергшаяся периодическому внешнему воздействию, начнет проявлять свои резонансные свойства. Действительно, форма $\frac{1}{2}\lambda x^2$ — это, по существу, потенциальная энергия обобщенной «пружины», с которой по величине должна конкурировать соответствующая обобщенная кинетическая энергия $\frac{1}{2}\mu\dot{x}^2$. Пренебрегать этой величиной по сравнению с первой нет никаких оснований, если соответствующее данному $x$ обобщенное затухание $\gamma$ собственных колебаний системы достаточно мало, $\Omega^2 - \gamma^2 > 0$, где $\Omega^2 = \lambda$ (т. е. если рассматриваемая система действительно проявляет резонансные свойства, как это характерно для многих статистических систем).

Таким образом, выбирая в качестве исходного момента полуфеноменологической теории структуру для $\Delta S$, мы должны полагать, что эта величина зависит не только от обобщенных «координат» $x$, но и от соответствующих им токов $\dot{x} = J$, и поэтому в теории слабонеравновесных процессов как минимум надо оставить в разложении для $\Delta S(x, J)$ квадратичные формы не только по величинам $x$, но и по $J$:

$$\Delta S(x, J) = -\frac{1}{2}\lambda x^2 - \frac{1}{2}\mu J^2.$$

Естественно, что, приняв такую форму для $\Delta S$ в качестве исходной, необходимо будет переформулировать всю полуфеноменологическую теорию явлений переноса. Только в случае глубоко апериодических процессов, когда $\Omega^2 - \gamma^2 < 0$ (точнее, $\gamma^2 \gg \Omega^2$), соответствующему квазистатическому приближению, токовыми членами в $\Delta S$ можно пренебречь, и мы приходим к исходной формуле для $\Delta S$ в рассмотренных нами теории явлений переноса и теории флуктуаций.

Третье замечание относится к структуре обобщенной динамической восприимчивости $\chi(\omega)$ (или обобщенного коэффициента переноса $L(\omega) = -i\omega\chi(\omega)$). Эта функция вводится в полуфеноменологическую теорию в качестве уравнения состояния, определяющего реакцию данной системы на данное внешнее возмущение. Нам удалось на основе общих соображений сформулировать лишь некоторые требования,

которым эта функция должна удовлетворять. Никаких методов расчета этой величины полуфеноменологическая теория не дает: эта функция считается заданной или «измеренной» с помощью соответствующего физического эксперимента. В простейших случаях (магнитная и диэлектрическая проницаемости, проводимость и т. п.) эта величина действительно определяется как отношение измеренной величины реакции системы к величине регулируемого по частоте возмущающего поля.

Выход из этого замкнутого круга идей полуфеноменологической теории (аналогичная ситуация — в квазистатической термодинамике) — в привлечении методов микроскопической теории необратимых процессов либо на уровне полного использования методов кинетической теории с последующей линеаризацией по интенсивности внешнего возмущения и соответствующей реакции системы, либо на уровне специально разработанной для этой цели микроскопической теории линейной реакции статистической системы на возмущение в рамках метода двухвременных температурных функций Грина. Естественно, что для самой микроскопической теории, охватывающей весьма широкий круг физических и математических проблем, получение выражений для соответствующих восприимчивостей является лишь частным вопросом. Так как в задачи данного раздела курса не входит изложение основ кинетической теории и ее разработки, то мы и ограничиваемся лишь сделанным выше замечанием (на котором ввиду его важности еще раз остановимся в «обсуждении»).

## § 4. Обсуждение

Исходные положения полуфеноменологической теории явлений переноса были изложены в § 1 (квазистатическая теория) и в § 3 (квазистационарная реакция системы на возмущение, спектральные представления и т. д.), в этих же параграфах содержалось и основное обсуждение основных моментов теории. Мы не раз отмечали, что теория имеет откровенно полуфеноменологический характер, при этом приставка «полу-» отмечает то обстоятельство, что в нашем рассмотрении мы используем не только основные положения макроскопической термодинамики, но и самые общие представления о характере реакции системы, в частности принцип причинности, запрещающий системе в своей реакции предвосхищать изменение действующего на нее возмущения.

Изложенный подход имеет по отношению к микроскопической статистической теории как бы предварительный характер, причем в гораздо большей степени, чем квазистатическая термодинамика по отношению к статистическому методу Гиббса. Действительно, основной момент любого рассмотрения проблемы «система и возмущающее ее воздействие» — это соответствующая данному возмущению конкретная реакция самой системы. В рассмотренной выше теории, однако, эта реакция в виде соответствующей восприимчивости $\chi(\omega)$ должна быть просто введена в теорию в качестве отправного положения. Тогда только можно определить потоки $J(t)$ и соответствующие им коэффициенты переноса $L(t)$, характерные соотношения между ними и т. д. (возможен, конечно, и обратный вариант постановки общей задачи).

Уж если говорить о взаимоотношении макроскопического и микроскопического подходов к описанию явлений переноса, то тут скорее всего надо отметить своеобразное «разделение труда» между ними: от микроскопической теории достаточно потребовать лишь уравнений состояния (это совсем не мало), включая и соответствующие восприимчивости, причем вполне достаточно, чтобы эти уравнения были отнесены к какой-либо локальной области системы; остальные проблемы, связанные с деталями конкретной реализации явлений переноса, граничными и начальными условиями и т. п., — это уже удел макроскопической теории, причем эти задачи

в математическом отношении могут оказаться достаточно сложными и громоздкими (требующими привлечения самых серьезных методов математической физики и вычислительной математики). Математические методы этих подходов оказываются совершенно различными.

В микроскопической теории исходным моментом является задание характерных микроскопических свойств статистической системы (проще говоря, задается гамильтониан системы в заданном поле), на основе чего уже на теоретическом уровне (в основном аналитическими методами) делаются выводы о широком классе ее свойств, включающем также и восприимчивости системы по отношению к конкретным видам возмущений. Основная математическая проблема в этом подходе — расчет статистических средних, для реализации чего в том или ином приближении требуется разработка специальных методов (с некоторыми из них мы уже знакомы по разделу курса, посвященного неидеальным классическим газам).

В макроскопической теории исходным моментом является задание уравнений состояния, включая восприимчивости, внешних полей, граничных и начальных условий, выраженных через значения (локальные) термодинамических параметров, а основной математической проблемой является решение соответствующей краевой задачи математической физики для системы линейных дифференциальных уравнений в частных производных.

В заключение сделаем краткий обзор задач к данной главе. Первая их группа (задачи 1–17) — это примеры расчетов частных случаев в рамках квазистатической онсагеровской теории явлений переноса. Помимо упражнений на материал § 1, рассмотрение этих простых случаев на основе самых общих физических представлений (а не только формальных соотношений онсагеровской теории) поможет понять причины роста энтропии и смысл величины $\dot{S}$, связывая его с тепловым эффектом, сопровождающим явления переноса (задачи 4, 5). Несколько задач посвящено исследованию частных случаев релаксационных процессов, соответствующих рассматриваемой теоретической схеме.

Вторая группа задач (задачи 18–30) развивает представления, изложенные в § 3, — квазистационарная реакция системы, релаксационные процессы и т. п. Идея предложенной последовательности задач состоит в следующем: несмотря на то что восприимчивость $\chi(t)$, вообще говоря, не известна, можно, оставаясь на уровне феноменологического подхода, выбрать структуру функции $\chi(t)$ (или ее фурье-образа $\chi(\omega)$) на основе общих к ней требований и посмотреть, к каким физическим следствиям это приводит. Затем можно с целью улучшения этих следствий трансформировать исходную простую модель. Определенную роль при этом играют самые общие идеи теории колебаний. В последних задачах этой группы показано, что исходное предположение о зависимости отклонения энтропии $\Delta S$ (а следовательно, и ряда других термодинамических величин) от равновесного ее значения только от параметров $\xi$, характеризующих это отклонение, на котором основывается вся квазистатическая теория § 1, в квазистационарной теории не всегда может быть согласовано с общими физическими представлениями о характере неравновесных процессов в статистических системах: функция $\Delta S$ должна зависеть также и от скоростей изменения этих параметров $\dot{\xi} = J$.

Наконец, в последней группе задач в качестве неравновесной (точнее, отклоненной от положения равновесия) системы рассматривается отдельный осциллятор с затуханием. Это не обязательно «маятник на нитке», естественнее представить себе, что это отдельное собственное колебание (отдельная «мода») рассматриваемой системы. Если бы такие колебания были бы совершенно независимы друг от друга, то любое движение системы можно было бы представить как их суперпозицию. Однако

выделение и последующее рассмотрение отдельной гармоники с физической точки зрения не всегда оправдано: «сила трения» $\gamma\dot{x}$ — это проявление взаимодействия не просто с «трущимся» о систему термостатом, а скорее следствие взаимодействия с другими колебаниями и другими видами возбуждений в данной системе. Несмотря на явную условность системы, рассмотрение ее выявляет характерные особенности всей теории § 3, связанной с рассмотрением как квазистационарных явлений, так и релаксационных процессов, причем это рассмотрение оказывается в физическом отношении весьма наглядным, а в формальном отношении достаточно простым. Согласно микроскопической теории динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ непосредственно выражается через так называемую запаздывающую функцию Грина. Для физических моделей это — выражение, включающее сумму (в статистическом предельном случае эквивалентную интегрированию) бесконечного числа слагаемых с простыми полюсами. Все оказывается намного сложнее, чем в условной модели с одной парой полюсов, однако ряд характерных ее особенностей сохраняется вследствие универсального характера общих идей и представлений теории колебаний.

## § 1. Стационарные явления переноса и релаксационные процессы в квазистатическом приближении

**Задача 1.** Термодинамически однородная система с заданной теплоемкостью $C_{VN} = Nc_{VN}$ и температурой $\theta + \Delta\theta$ соединена с большим термостатом, имеющим постоянную температуру $\theta$, теплопроводящим элементом (длина $\Delta x$, площадь поперечного сечения $S_x = 1\ \text{см}^2$) из материала с заданным коэффициентом удельной теплопроводности $\varkappa$. Считая объемы отдельных частей системы фиксированными, определить скорость возрастания энтропии во всей системе, а также оценить время ее релаксации к равновесному состоянию.

*Решение.* Полагая, что осиовиой термостат, имеющий температуру $\theta$, значительио больше остальиых частей системы, т. е. полагая $\mathscr{E}/\mathscr{E}_T \to 0$, учитывая, что $\Delta\mathscr{E}_T = -\Delta\mathscr{E}$, а также термодинамические соотношеиия

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_{\Delta\mathscr{E}=0} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}_T}\right)_{\Delta\mathscr{E}=0} = \frac{1}{\theta}, \quad C_{VN} = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{VN},$$

получим для отклоиения энтропии от равновесного состояния, связаниого с наличием перепада температуры $\Delta\theta \neq 0$, в случае отсутствия переноса вещества через заштрихованную систему (рис. 157)

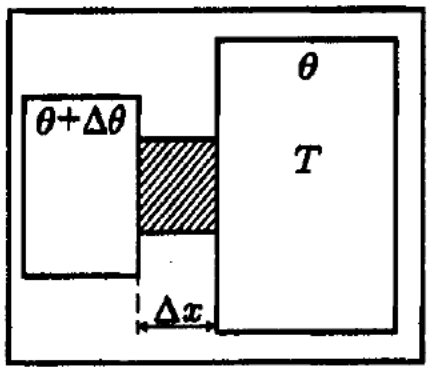



Рис. 157. Схема системы, рассматриваемой в задаче 1

$$\Delta S_{\text{общ}} = S(\mathscr{E}+\Delta\mathscr{E}) - S(\mathscr{E}) + S_T(\mathscr{E}_T - \Delta\mathscr{E}) - S_T(\mathscr{E}_T) =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}}\left(\frac{1}{\theta}\right)(\Delta\mathscr{E})^2 + \ldots = -\frac{1}{2}\frac{1}{\theta^2}\frac{1}{C_{VN}}(\Delta\mathscr{E})^2 + \ldots \cong -\frac{1}{2}\lambda(\Delta\mathscr{E})^2.$$

Полагая $\xi = \Delta\mathscr{E}$, для соответствуюшего такому выбору $\xi$ термодинамической силы имеем согласно § 1

$$X = \frac{\partial \Delta S}{\partial \Delta \mathscr{E}} = \frac{\partial}{\partial \mathscr{E}}\left(\frac{1}{\theta}\right)\Delta\mathscr{E} = \Delta\left(\frac{1}{\theta}\right) = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2}.$$

Связывая поток эиергии $J_\varepsilon = \Delta\dot{\mathscr{E}}$ с коэффициентом теплопроводиости соединяющего две квазиравновесные системы элемента

$$\tilde{\varkappa} = \varkappa \cdot \frac{S_x}{\Delta x},$$

где $\varkappa$ — табличное значение коэффициента теплопроводности,

$$J_\varepsilon = LX_\varepsilon = -\tilde{\varkappa} \cdot \Delta\theta,$$

получим для скорости возрастания энтропии

$$\dot{S} = J_\varepsilon X_\varepsilon = \frac{\tilde{\varkappa}}{\theta^2} \cdot (\Delta\theta)^2 = \frac{\varkappa}{\theta^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 S_x \Delta x.$$

Для рассмотрения релаксационного процесса, следуя п. г) § 1, учтем, что для процессов $V = \text{const}$ $\Delta\theta = (\partial\theta/\partial\mathscr{E})_{VN} \cdot \Delta\mathscr{E} = \Delta\mathscr{E}/C_{VN}$, тогда

$$\Delta\dot{\mathscr{E}} = -\tilde{\varkappa}\Delta\theta = \frac{-\tilde{\varkappa}}{C_{VN}}\Delta\mathscr{E} \quad \text{и} \quad \Delta\mathscr{E} = \Delta\mathscr{E}_0 e^{-t/\tau},$$

где время релаксации

$$\tau = \frac{C_{VN}}{\tilde{\varkappa}} = \frac{c_{VN}}{\varkappa} \cdot \frac{N\Delta x}{S_x}.$$

Мы выделили здесь характерную зависимость этого параметра от размера отклонений от состояния равновесия системы (имеющей температуру $\theta + \Delta\theta$), толщины $\Delta x$ и сечения $S_x$ теплопроводящей перемычки. ▷

**Задача 2.** Концы теплопроводящего стержня сечения 1 см$^2$ и длины $l$ постоянно поддерживаются при температурах $\theta_1$ и $\theta_2$. При температуре $\theta_0$ (при этом $\theta_1 < \theta_0 < \theta_2$) материал стержня претерпевает фазовый переход, так что коэффициент теплопроводности имеет значение $\varkappa_1$ при $\theta < \theta_0$ и $\varkappa_2$ при $\theta > \theta_0$. Определить распределение температуры вдоль стержня и найти общую скорость возрастания энтропии в системе.

*Решение.* Ввиду того что поток тепла $j$ через любое сечение стержня в квазистатическом режиме один и тот же,

$$j = -\varkappa(\theta)\frac{\partial\theta}{\partial x} = -\varkappa_1\frac{\theta_0 - \theta_1}{x_0} = -\varkappa_2\frac{\theta_2 - \theta_0}{l - x_0},$$

откуда точка $x_0$, в которой температура $\theta(x_0) = \theta_0$, определяется выражением

$$x_0 = \frac{l}{1 + \dfrac{\varkappa_2}{\varkappa_1} \cdot \dfrac{\theta_2 - \theta_0}{\theta_0 - \theta_1}},$$

а сам поток $j$ равен

$$j = -\frac{1}{l}\left(\varkappa_1(\theta_0 - \theta_1) + \varkappa_2(\theta_2 - \theta_0)\right).$$

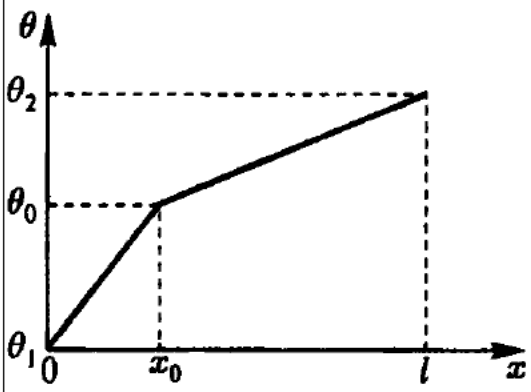



**Рис. 158.** Распределение температуры вдоль стержня, состоящего из двух однородных кусков

Распределение температуры вдоль стержня в силу условия $j = \text{const}$ оказывается линейным (рис. 158):

$$\theta(x) = \theta_1 + \frac{\theta_0 - \theta_1}{x_0}x, \qquad 0 < x < x_0,$$

$$\theta(x) = \theta_0 + \frac{\theta_2 - \theta_0}{l - x_0}(x - x_0), \qquad x_0 < x < l.$$

Согласно предыдущей задаче плотность скорости роста энтропии в термически неоднородной среде

$$\dot{s} = \frac{\dot{S}}{S_x\Delta x} = \varkappa \cdot \frac{1}{\theta^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2,$$

поэтому для общей величины скорости возникновения энтропии в системе получаем с учетом $j = \text{const}$ величину

$$\dot{S} = \int_0^l \frac{\varkappa(\theta)}{\theta^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 dx = -j\int_0^l \frac{1}{\theta^2}\frac{\partial\theta}{\partial x}\,dx = j\int_{\theta_1}^{\theta_2} d\left(\frac{1}{\theta}\right) = j\left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1}\right).$$

Подставляя значения величины $\varkappa$, имеем

$$\dot{S} = \frac{1}{l}\frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_1\theta_2}\left(\varkappa_1(\theta_0 - \theta_1) + \varkappa_2(\theta_2 - \theta_0)\right).$$

Если теплопроводность $\varkappa$ всюду одинакова, то, полагая $\theta_0 = \theta_2$, приходим к результату, полученному в предыдущей задаче

$$\dot{S} = \varkappa \frac{1}{\theta_1 \theta_2} \left( \frac{\theta_2 - \theta_1}{l} \right)^2 l. \qquad \triangleright$$

**Задача 3.** Определить скорость возрастания энтропии, связанную со стационарными потоками числа частиц газа $J_N$ и переносимой этими частицами энергии $J_\varepsilon$ через систему, помещенную между термостатами, обеспечивающими на ее концах значения температур $\theta$ и $\theta + \Delta\theta$ и плотности газа $n$ и $n + \Delta n$. Определить условия, которым должны удовлетворять коэффициенты переноса, обеспечивающие устойчивость системы по отношению к этим явлениям переноса.

*Решение.* Система была подробно рассмотрена в § 2-а). Для расчета скорости возрастания энтропии $\dot{S}$ во всей системе (оба термостата и система) воспользуемся соотношением

$$\dot{S} = X_N J_N + X_\varepsilon J_\varepsilon,$$

где, как мы выяснили в § 2 (обозначим $\alpha = \mu/\theta$)

$$X_N = -\left( \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)_n \Delta\theta - \left( \frac{\partial \alpha}{\partial n} \right)_\theta \Delta n, \quad X_\varepsilon = -\frac{\Delta\theta}{\theta^2},$$

а потоки выражаются с помощью коэффициентов диффузии $D$, термодиффузии $D_\theta$, теплоемкости $\varkappa$ и диффузионного переноса тепла $\varkappa_n$:

$$J_N = -D_\theta \cdot \Delta\theta - D \cdot \Delta n, \quad J_\varepsilon = -\varkappa \cdot \Delta\theta - \varkappa_n \cdot \Delta n.$$

Учитывая, что в силу соотношения взаимности $L_{N\varepsilon} = L_{\varepsilon N}$

$$\frac{\varkappa_n}{\theta^2} = D_\theta \left( \frac{\partial \alpha}{\partial n} \right)_\theta - D \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)_n,$$

получаем, исключая $\varkappa_n$,

$$\dot{S} = \left[ \frac{\varkappa}{\theta^2} + D_\theta \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)_n \right] (\Delta\theta)^2 + 2 D_\theta \left( \frac{\partial \alpha}{\partial n} \right)_\theta \Delta\theta \Delta n + D \left( \frac{\partial \alpha}{\partial n} \right)_\theta \Delta n^2.$$

Напомним, что условие положительной определенности квадратичной формы

$$ax^2 + 2bxy + cy^2 > 0$$

налагает на коэффициенты $a, b, c$ следующие требования:

$$a > 0, \quad ac - b^2 > 0.$$

Отметим, что ввиду известного термодинамического соотношения

$$d\mu = -s\, d\theta + v\, dp$$

и условия устойчивости равновесного состояния термодинамической системы для величины $(\partial\mu/\partial n)_\theta$ имеем

$$\frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_\theta = -\frac{v^2}{\theta} \left( \frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_\theta = \frac{v^3}{\theta} \left( -\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta > 0.$$

Величину $(\partial\alpha/\partial\theta)_n$ можно представить как

$$\left( \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\mu}{\theta} \right)_n = -\frac{h}{\theta^2} + \frac{v}{\theta} \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v,$$

где $h = \mu + \theta s$ — удельная энтальпия. Учитывая эти замечания, мы можем записать условия устойчивости системы по отношению к явлениям переноса числа частиц и энергии в виде неравенств

$$D > 0, \quad \varkappa - \left[ h - \theta \left( \frac{\partial pv}{\partial \theta} \right)_v \right] D_\theta > \frac{D_\theta^2}{D} \theta v^3 \left( -\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta > 0. \qquad \triangleright$$

**Задача 4.** Через трубку длиной $l$ и радиуса $R$ под действием созданного перепада давления $\Delta p$ медленно протекает несжимаемая жидкость с известным коэффициентом внутреннего трения $\eta$ и плотностью числа частиц $n$. Полагая температуру $\theta$ системы всюду одинаковой, определить баланс энергии и энтропии в системе, включающей насос, поддерживающий постоянное значение $\Delta p$.

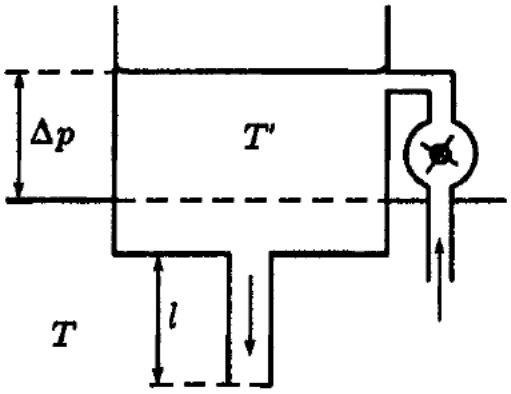



**Рис. 159.** Схема перетекания, исследуемого в задаче 4

*Решение.* Создадим для рассматриваемого капилляра «внешние атрибуты» в виде термостатов $T$ и $T'$, например, как это изображено на рис. 159. В силу $\Delta\theta = 0$ и $\Delta p = \text{const}$ реализуется случай, рассмотренный в § 2-б), п. $\alpha$). Явления переноса связаны с наличием двух потоков: числа частиц $J_N$ и выносимой ими энергии $J_\varepsilon$,

$$J_N = -K\Delta p,$$

$$J_\varepsilon = U^* J_N = -U^* K \Delta p,$$

где для трубки круглого сечения в соответствии с известной формулой Пуазейля

$$K = \frac{\pi R^4 n}{8\eta l},$$

а $U^*$ представляет термодинамический коэффициент, равный энергии, выносимой из $T'$ в $T$ в среднем каждой частицей жидкости.

Механическая работа по продавливанию из $T'$ в $T$ объема несжимаемой жидкости, равного объему капилляра, равна

$$W = \Delta p \pi R^2 l = \Delta p V.$$

Так как средняя скорость движения жидкости по капилляру

$$u = \frac{1}{n} \cdot \frac{|J_N|}{\pi R^2} = \frac{K\Delta p}{n\pi R^2}$$

определяет то время, за которое совершается работа $W$,

$$t = \frac{l}{u} = \frac{n\pi R^2}{K\Delta p} = \frac{nV}{K\Delta p},$$

то мощность механической работы по продавливанию жидкости через капилляр оказывается равной

$$\dot{W} = \frac{\Delta p V}{t} = \frac{K}{n}(\Delta p)^2.$$

Эту работу совершает поддерживающий $\Delta p = \text{const}$ насос, возвращающий по другой трубке жидкость обратно из $T$ в $T'$. В капилляре же эта работа совершается против сил внутреннего трения, она превращается в тепло, которое (в силу $\theta = \text{const}$) отводится через стенки в термостат $T$. Получая это тепло как бы от внешнего источника, термостат $T$ в соответствии с формулой $\delta Q = \theta\, ds$ увеличивает свою энтропию. Скорость роста энтропии равна

$$\dot{S} = \frac{1}{\theta}\dot{W} = \frac{K}{n\theta}(\Delta p)^2.$$

Этот результат является частным (соответствующим $\Delta\theta = 0$) случаем формулы для скорости роста энтропии в замкнутой системе, связанного с диссипативными процессами в ней, которую мы получили в § 2-б), п. $\gamma$) с помощью формального использования онсагероаской теории.

Согласно физическим соображениям каждая частица, уходящая из $T'$ через капилляр, уносит в среднем некоторую энергию $U^*$. Разделив эту энергию для частиц, заполняющих весь капилляр $\mathcal{E} = U^* N = U^* n V$ на интервал времени $t$, мы должны получить поток этой энергии,

$$\dot{\mathcal{E}} = \frac{U^* n V}{t} = U^* K \Delta p,$$

совпадающий, естественно, с выписанным ранее потоком $J_\varepsilon$. Отметим, что в рассматриваемом нами случае $\Delta\theta = 0$; $n = \text{const}$ в точности эта же энергия возвращается из $T$ в $T'$ потоком частиц, создаваемым насосом во второй трубке. Если от условия $n = \text{const}$ отказаться, т. е. понимать «несжимаемость» в смысле

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_\theta \cdot \Delta p \ll n,$$

но не пренебрегать зависимостью $U^*$ от давления $p$ (связанного с $\theta$ и $n$ с помощью уравнения состояния для жидкости), то дисбаланс этой энергии за секунду,

$$(U^*(p+\Delta p) - U^*(p))K\Delta p = \left(\frac{\partial U^*}{\partial p}\right)_\theta K(\Delta p)^2,$$

взял бы на себя насос, повышающий давление на величину $\Delta p$. Для поддержания прежнего значения $\Delta p$ мощность насоса пришлось бы несколько увеличить:

$$\dot{W} = \left[1 + n\left(\frac{\partial U^*}{\partial p}\right)_\theta\right]\frac{K}{n}(\Delta p)^2. \quad \triangleright$$

**Задача 5.** Согласно рассмотрению, проведенному в § 2-б) скорость образования энтропии, связанного с процессом диффузии в термически однородной ($\Delta\theta = 0$) системе, равна $\dot{S} = \frac{D}{\theta}(\partial\mu/\partial n)_\theta(\Delta n)^2$. Получить этот результат исходя из общего термодинамического рассмотрения.

*Решение.* Рассмотрим трубку постоянного сечения $\pi R^2$, в которую вставлена пробка длины $l$, через материал которой газ диффундирует из области с плотностью числа частиц $n + \Delta n$ (и давлением $p + \Delta p$, где $\Delta p = (\partial p/\partial n)_\theta \cdot \Delta n$) в область с плотностью $n$ (рис. 160). Трубка находится в термостате, обеспечивающем всюду одинаковую температуру $\theta$. Так как средняя скорость движения газа слева направо равна

$$u = \frac{|J_N|}{n\pi R^2} = \frac{D\Delta n}{\pi R^2 n},$$

то за секунду слева направо перейдет объем, равный

$$\dot{V} = \pi R^2 u = D\frac{\Delta n}{n}.$$

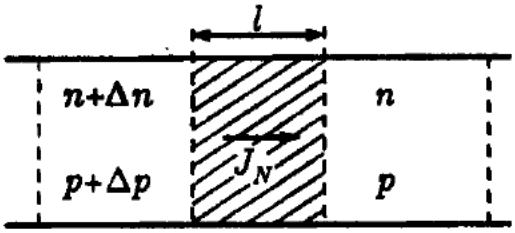



**Рис. 160.** Схема процесса диффузии, рассматриваемого в задаче 5

Справа же от пробки этот газ вследствие уменьшения его плотности на $\Delta n$ займет объем, больший первоначального на величину

$$\Delta\dot{V} = \left|\Delta\left(D\frac{\Delta n}{n}\right)\right| = D\frac{(\Delta n)^2}{n^2}$$

(мы ограничиваемся всюду низшим порядком по $\Delta n$). Так как для изотермического квазистатического процесса

$$dS = \frac{C_{VN}}{\theta}d\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v dV = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v dV,$$

то для скорости увеличения энтропии газа, связанного с его изотермическим расширением и производимой им работой, получаем

$$\dot{S}_V = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v \cdot \Delta\dot{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v \cdot \frac{D(\Delta n)^2}{n^2}.$$

Если бы трубка была адиабатически изолирована (двойные стенки), то в результате просачивания газа из области $p + \Delta p$ в область с давлением $p$ температура его тоже менялась бы

с величины $\theta$ до $\theta-\Delta\theta$ в соответствии с формулой для дифференциального эффекта Джоуля—Томсона:

$$\Delta\theta = -\frac{1}{C_P}\left[\theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta\right]\Delta p \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta .$$

Условие $\Delta\theta = 0$ означает, что от заштрихованной системы, через которую диффундирует газ, в термостат отводится тепло (в расчете на число частиц $J_N = \dot{N} = D\Delta n$, ежесекундно проходящих через перегородку)

$$\Delta Q = D\Delta n C_P \Delta\theta = D\Delta n\left[-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta - \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v\right]\Delta p \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta .$$

Это тепло, поступая в термостат («поступая» — чисто условно, так как величина эффекта Джоуля—Томсона может быть любого знака или даже равняться нулю — на кривой инверсии или, например, для идеального газа, см. задачу 9), повышает его энтропию на величину $\dot{S}_{J-T} = \Delta Q/\theta$. Учитывая, что

$$(\Delta p)_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_\theta \cdot \Delta n = \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \frac{\Delta n}{n^2},$$

получим, что общее изменение энтропии за секунду, связанное с процессом изотермического расширения газа и отводом тепла от заштрихованной части трубки в термостат, равно

$$\dot{S} = \dot{S}_V + \dot{S}_{J-T} = \frac{v}{\theta}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta D \cdot \frac{(\Delta n)^2}{n^2}.$$

Этот результат совпадает с приведенным в условии задачи ввиду известных соотношений $d\mu = -s\,d\theta + v\,dp$, $n = 1/v$. ▷

**Задача 6.** Оценить энергию $U^*$, выносимую в среднем каждой частицей равновесного классического газа через маленькое отверстие в стенке сосуда в случае, когда этот газ можно считать идеальным.

*Решение.* Поток числа частиц через отверстие в стенке (рис. 161) совпадает с выражением для среднего числа частиц, падающих на участок стенки, по площади равный площади отверстия. Полагая эту площадь равной 1 см$^2$, имеем для плотности потока числа частиц

$$J_N = \int\limits_{(v_x>0)} d\mathbf{v}\, n v_x w(\mathbf{v}) = \frac{n\bar{v}}{4},$$

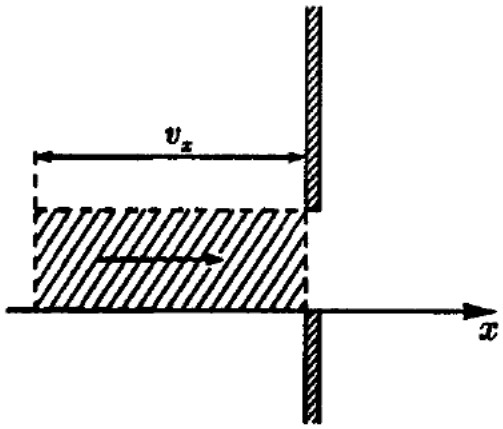



**Рис. 161.** К расчету потоков числа частиц и энергии

где $w(\mathbf{v})$ — нормированное трехмерное распределение Максвелла, $\bar{v} = \sqrt{8\theta/(\pi m)}$ — среднее значение модуля скорости частиц газа. Плотность потока энергии вылетающих через отверстие частиц идеального газа равен

$$J_\varepsilon = \int\limits_{(v_x>0)} d\mathbf{v}\,\frac{mv^2}{2}\, n v_x w(\mathbf{v}) = 2\theta\,\frac{n\bar{v}}{4},$$

откуда для искомой величины $U^*$ получаем

$$U^* = \frac{J_\varepsilon}{J_N} = 2\theta.$$

Заметим, что эта энергия больше средней энергии идеального классического газа в расчете на одну частицу, которая равна $\frac{3}{2}\theta$. ▷

**Задача 7.** Оценить величину термомеханического коэффициента $M$ для идеального одноатомного классического газа.

*Решение.* Полагая $pv = \theta$, $c_{VN} = 3/2$ (одноатомный газ) и воспользовавшись полученным выше результатом $U^* = 2\theta$, имеем для удельной энтальпии

$$h = \varepsilon + pv = \frac{5}{2}\theta,$$

откуда

$$\frac{\Delta p}{\Delta \theta} = \frac{h - U^*}{\theta v} = \frac{1}{2v} = \frac{1}{2}\frac{p}{\theta} = M.$$

Если к полученному соотношению отнестись как к дифференциальному уравнению

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2}\cdot\frac{d\theta}{\theta},$$

то мы сразу приходим к так называемому соотношению Кнудсена (M. Knudsen, 1910)

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}}.$$ ▷

**Задача 8.** Оценить термомеханический коэффициент $M$ для жидкого гелия ниже температуры $\lambda$-перехода ($\theta_\lambda = 2{,}19$ K), полагая, что при прохождении гелия через нижний конец капилляра (рис. 162) в установке для наблюдения эффекта фонтанирования (см. § 2-б), п. $\gamma$)) происходит превращение части сверхтекучей компоненты в нормальную.

*Решение.* Двухжидкостная модель Тиссы—Ландау (L. Tisza, 1938; Л. Д. Ландау, 1941) возникла как удобная и достаточно эффективная форма интерпретации ряда совершенно специфических для He-II (жидкий $He^4$ при $\theta < \theta_\lambda$) явлений. Для наших целей достаточно воспользоваться лишь отдельными фрагментами этих представлений. Полагаем, что He-II представляет собой две растворенные дуг в друге жидкости — сверхтекучую ($s$) и нормальную ($n$):

$$N = N_s + N_n, \quad J_N = J_s + J_n,$$

первая из которых не несет энтропии

$$s_s = 0, \quad S = N_s s_s + N_n s_n = N_n s_n$$

и не обладает вязкостью. Капилляр предполагается очень узким (например, $10^{-3}$–$10^{-5}$ см) (чем тоньше капилляр, тем «строже» объяснение и сильней эффект), так что при возникновении в нем температурного отклонения $\Delta\theta$ нормальная компонента в силу конечной вязкости втиснуться в него практически не может. Сверхтекучая же компонента при прохождении светопоглощающей пористой пробки превращается в $n$-компоненту. Так как потоком $J_s$ энтропия из основного объема жидкости не выносится, то $S_2 = \text{const}$. В силу постановочных упрощающих предположений (см. § 2-б)) тогда и $S_1 = \text{const}$, и мы получаем (учитывая, что $V_1 = \text{const}$; $V_2 = \text{const}$) для каждой из подсистем ($k = 1, 2$)

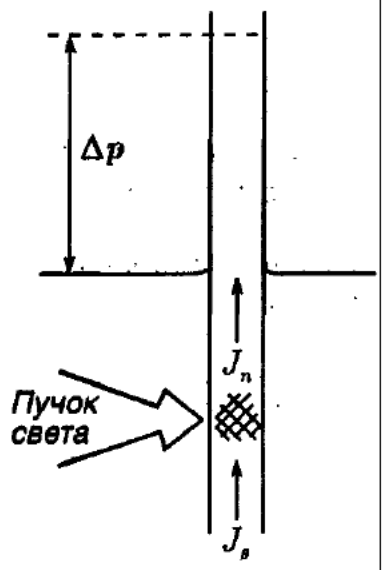



**Рис. 162.** Схема установки для наблюдения эффекта фонтанирования в жидком гелии-II

$$d\mathscr{E}_k = \theta\, dS_k - p\, dV_k + \mu_k\, dN_k = \mu_k\, dN_k.$$

Так как у нас всегда $\Delta\mathscr{E}_1 = -\Delta\mathscr{E}_2$ и $\Delta N_1 = -\Delta N_2$, то получаем, что $\mu_1 = \mu_2$, т. е. $\mu(\theta + \Delta\theta, p + \Delta p) = \mu(\theta, p)$ — «изо-$\mu$» перетекание, или

$$\Delta\mu = -s\Delta\theta + v\Delta p = 0,$$

откуда для термомеханического коэффициента $M''$ для «двухжидкостного» He-II сразу получаем

$$\frac{\Delta p}{\Delta\theta} = \frac{s}{v} = sn = s_n n_n = M'',$$

где мы положили $n_n = N_n/V$, $s = (N_s s_s + N_n s_n)/N$ и учли, что $s_s = 0$. Практически эффект фонтанирования He-II оказывается действительно эффектным: если верхний конец трубки короче $\Delta p$, высота фонтана достигает 14 см. Сравнивая полученный для $M''$ результат со стандартным

$$M = \frac{h - U^*}{\theta v} = \frac{s}{v} + \frac{\mu - U^*}{\theta v},$$

мы видим, что он соответствует случаю, когда формально $U^* = \mu$, т. е. энергия, выносимая из изотермической системы в среднем каждой покидающей ее частицей, совпадает с химическим потенциалом. ▷

**Задача 9.** В переменных $\theta$, $p$ определить в приведенных координатах кривые инверсии эффекта Джоуля—Томсона для газа Ван дер Ваальса и газа Дитеричи.

*Решение.* Определяя для газа Ван дер Ваальса (J. Van der Waals, 1873)

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

значения критических параметров с помощью уравнений

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\theta = 0,$$

получаем

$$v_{кр} = 3b, \quad \theta_{кр} = \frac{8a}{27b}, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}.$$

Уравнение Ван дер Ваальса в приведенных координатах

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}}, \quad \varphi = \frac{v}{v_{кр}}, \quad \tau = \frac{\theta}{\theta_{кр}}$$

приобретает вид

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}.$$

Подставляя значения производных давления по температуре и объему в уравнение кривой инверсии (§ 2-б), п. $\delta$))

$$\tau\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_\varphi + \varphi\left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = 0,$$

получаем, что вдоль этой кривой (уравнение кривой инверсии на $(\varphi, \tau)$-плоскости)

$$\varphi = \left(3 - \frac{2}{\sqrt{3}}\,\tau^{1/2}\right)^{-1}.$$

Подставляя это значение $\varphi$ в приведенное уравнение, получаем кривую инверсии в $\pi$—$\tau$ переменных

$$\pi = 24\sqrt{3}\,\tau^{1/2} - 12\tau - 27.$$

Для уравнения Дитеричи (C. Dieterici, 1898) ($\alpha$ — параметр, величина которого порядка 1,27)

$$p = \frac{\theta}{v - b} \exp\left\{-\frac{a}{\theta^\alpha v}\right\}$$

критические значения объема, температуры и давления равны

$$v_{кр} = 2b, \quad \theta_{кр} = \left(\frac{a}{4b}\right)^{1/\alpha}, \quad p_{кр} = \left(\frac{a}{4b}\right)^{1/\alpha} \cdot \frac{1}{b}\,e^2,$$

и приведенное уравнение Дитеричи имеет вид

$$\pi = \frac{\tau}{2\varphi - 1} \exp\left\{2 - \frac{2}{\tau^{\alpha}\varphi}\right\}.$$

Вдоль кривой инверсии имеем

$$\varphi = \frac{2(\alpha+1)}{4(\alpha+1) - \tau^{\alpha}},$$

откуда после исключения $\varphi$ из уравнения Дитеричи следует уравнение кривой инверсии в $(\pi, \tau)$-координатах

$$\pi = \frac{1}{\tau^{\alpha-1}}[4(\alpha+1) - \tau^{\alpha}] \exp\left\{\frac{2\alpha+3}{\alpha+1} - \frac{4}{\tau^{\alpha}}\right\}.$$




**Рис. 163.** Кривые инверсии газа Ван дер Ваальса и газа Дитеричи

Сравнивая экспериментально установленные точки кривых инверсии (на рис. 163 кружочки — $CO_2$, звездочки — $N_2$) с полученными нами (сплошные кривые), обнаруживаем, что кривая инверсии газа Дитеричи довольно хорошо соответствует реальной ситуации. Напомним, что идеальный газ $pv = \theta$ не обнаруживает эффекта Джоуля—Томсона вообще, так как соотношение

$$v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta} + \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{v} = 0,$$

соответствующее иулевому эффекту, выполняется для него всюду. ▷

**Задача 10.** Показать, что выбор в качестве исходного состояния газа точки, лежащей на кривой инверсии, является наивыгоднейшим при использовании на практике интегрального эффекта Джоуля—Томсона в холодильных установках.

*Решение.* Эффект Джоуля—Томсона используется на практике для получения низких температур (сжижение гвзов и т. д.). При этом, однако, перепад давления $\Delta p = p_2 - p_1$ и изменение температуры $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ не являются малыми: в этом случае имеет место интегральный эффект Джоуля—Томсона

$$\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial\theta}{\partial p}\right)_{H} dp.$$

Исходная температура холодильной установки $\theta_1$ (или ее отдельного каскада) и конечное давление $p_2$ обычно задаются (например, $p_2 = 1$ ат). Выбор наивыгоднейшего значения $p_1$ определяется из условия экстремума

$$\frac{\partial\Delta\theta}{\partial p_1} = 0,$$

что эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial p}\right)_{H}\Big|_{p=p_1} = 0,$$

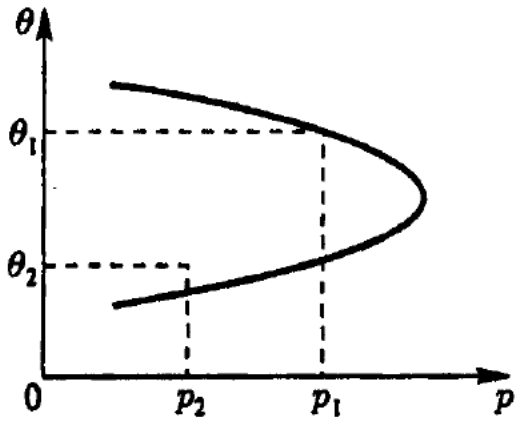



**Рис. 164.** К определению наивыгоднейшего режима работы холодильной установки

т. е. исходное состояние выгодиее всего выбрать так, чтобы оно лежало на верхней ветви кривой инверсии данного газа (рис. 164). ▷

К рассмотренным выше функционирующим устройствам со стационарно протекающим через них газом примыкает эффект разделения двигающейся с большой скоростью газовой струи на две, горячую и холодную, при ее прохождении через адиабатически изолированное устройство, называемое вихревой трубкой. Как

мы убедимся на основе материала следующей задачи, исследование этого эффекта в простейшем варианте не требует привлечения аппарата неравновесной термодинамики и совершенно так же, как для эффектов дросселирования и адиабатического расширения газа, может быть проведено целиком на квазистатическом уровне.

**Задача 11.** Рассмотреть в идеализированном варианте процессы, происходящие при прохождении струи газа через вихревую трубку.

*Решение.* Эффект разделения стационарной высокоскоростной струи газа на горячую и холодную был обнаружен случайно при экспериментальных разработках конструкций вихревых форсунок. Воспринимаемый первоначально чуть ли не как опровержение II начала термодинамики, он после технических доработок нашел свое применение не только в качестве генератора холодопроизводства (что в практическом плане сблизило его с эффектом дросселирования, рассмотренным нами в § 2-б), п. *б*) этой главы), но также для выделения конденсирующихся компонент газовых смесей, для эффективного разделения газов с близкими физическими характеристиками (как это и должно происходить во вращающейся системе, см. изотермический вариант этого явления, т. 1, задача 20) и т. д.

Не занимаясь здесь усовершенствованием деталей конструктивного устройства прибора и каким-либо вариантом его газодинамического расчета (из всех существующих, вплоть до экзотических, названий его и производимого им эффекта остановимся на самом простом вариаите — *вихревая трубка* и *вихревой эффект*), рассмотрим максимально упрощенную и явно идеализированную схему происходящих в упомянутой трубке процессов, позволяющую на элементарном квазистатическом уровне дать качественное объяснение возникновения данного эффекта. В этом моделировании мы существенно будем опираться на общепризнанную квазистатическую же модель адиабатической атмосферы (см. т. 1, задача 49), объяснившую без привлечения строгого газодинамического рассмотрения существование высотного градиента температуры (а также на известное истолкование, почему после размешивания чаинки в стакане собираются в центре его донышка).

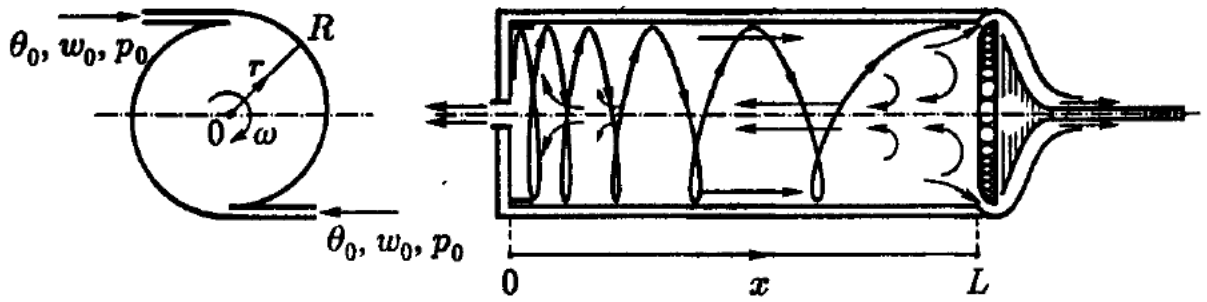



**Рис. 165.** Схема прямой адиабатически изолированной вихревой трубки и возникающих в ней газовых потоков при поступлении в нее высокоскоростной поперечной тангенциальной струи газа

Схема самого простого варианта вихревой трубки с адиабатическими стенками представлена на рис. 165. Газ с параметрами $\theta_0$, $p_0$ с большой скоростью $w_0$ подается по касательной перпендикулярно оси трубки в районе $x = 0$, $r = R$ и выходит через регулируемый дроссель в ее конце $x = L$, $r = R$ более горячим и через диафрагму ($x \cong 0$, $r \cong 0$) охлажденным. Чтобы избавиться от сопутствующего данному явлению эффекта дросселирования (Джоуля—Томсона, см. гл. 4, § 2-б), п. *б*)), будем полагать газ идеальным: $pv = \text{const}$, $c_v = \text{const}$, $c_p = c_v + 1$ и однокомпонентным (чтобы не рассматривать также попутно возникающий эффект разделения).

Если дроссель закрыт, то трубка превращается в центробежную форсунку, в которой устанавливается нормальный вихрь с увеличивающейся к центру вследствие выполнения закона сохранения момента количества движения угловой скоростью, и весь газ выбрасывается веером через околоосевую диафрагму. С открытием дросселя в трубке возникает стационарный поток вдоль оси $x$, и при определенном значении выходящего через дроссель потока газа «свободный» вихрь преобразуется в «вынужденный», имеющий в каждом поперечном сечении $x$ характер твердотельного вращения с постоянной вдоль $r$ угловой скоростью $\omega(x)$.

Так как рассматриваемый процесс является стационарным, то естественно предположить, что статическое давление на уровне $r = R$ постоянно вдоль $x$, т. е. $p(x, R) = p(0, R) = p_0$ (на самом деле оно вследствие трения газа о стенку трубки несколько спадает, но это для дальнейшего рассмотрения не существенно). Поэтому, учитывая, что коэффициент внутреннего трения (см. гл. 5, задача 17) $\eta = \tau n\theta = \tau p_0$, т. е. тоже не зависит от $x$, мы можем в соответствии со стоксовскими представлениями о ламинарном течении вязкой среды считать, что поперечная скорость на уровне $r = R$ уменьшается с ростом $x$ по линейному закону. Длина трубки делается такой, чтобы эта скорость к ее концу была бы максимально погашена (даже ставят для этого в конце трубки крестовину), в связи с чем мы будем полагать (что также для дальнейшего рассмотрения не существенно), что $\omega(L) = 0$ при $x = L$, т. е.

$$w(x, R) = \omega(x) \cdot R = w_0\left(1 - \frac{x}{L}\right).$$

Относительно движения газа в трубке примем следующую упрощенную схему.

а) Частицы газа в области $r \sim R$ (не рассматривая пограничных эффектов, будем пренебрегать трением газа о внутреннюю поверхность трубки) двигаются по раскручивающейся спирали (см. рис. 165) с убывающей угловой скоростью от $\omega_0 = w_0/R$ до нуля и со стационарной скоростью вдоль оси $x$ в напрааении к приоткрытому диффузору. Температура этих порций газа вследствие постоянного вдоль $x$ отрицательного по величине граднента поперечной скорости $R\,d\omega(x)/dx$ и внутреннего трения между вертикальными слоями газа монотонно растет от первоначального значения $\theta_0$ до температуры торможения

$$\theta(L, R) = \theta_0 + \frac{mw_0^2}{2c_p} = \theta_0 + \frac{mw_0^2}{7} = \theta_{\max}$$

(мы приняли в качестве оценки для двухатомного классического газа значения $c_v = 1/(\gamma - 1) = 5/2$; $c_p = \gamma/(\gamma - 1) = 7/2$, где $\gamma = c_p/c_v$).

б) Так как в области $x \cong L$ газ почти неподвижен, то его параметры, и в частности давление в направлении к оси трубки, оказываются выравненными, $p(L, r) = p(L, R)$, в то время как в областях с вращающимся газом (в частности, в начальной части трубки $x \sim 0$, где угловая скорость $\omega_0 = w_0/R$ максимальна) давление в области оси трубки $r \sim 0$ значительно меньше $p_0 = p(x, R)$, что вызывает обратный поток не вышедшего через дроссель газа вдоль оси трубки к ее началу с постепенным его переходом в область $r \sim R$.

Таким образом, весь газ в трубке совершает, грубо говоря, два движения: вращательное поперечное движение с падающей вдоль оси $x$ угловой скоростью и продольное стационарное движение в противоположных по $x$ направлениях, замыкающееся в вытянутый вдоль оси $x$ тор $(0, R) \to (L, R) \to (L, 0) \to (0, 0) \to (0, R)$.

в) По отношению к «поперечному» (от $r = 0$ к $r = R$ и наоборот) движению газа в каждом из вращающихся с угловой скоростью $\omega(x)$ газовых дисков толщины $dx$ будем исходить из тех же положений, что и принимаемые при качественном объяснении существования температурного градиента атмосферы (см. упомянутую выше задачу 49, т. 1): ввиду малой величины коэффициента теплопроводности газа изменение его состояния вследствие движения вдоль $r$ в квазистатическом и гидростатическом приближениях можно считать адиабатическим.

Изложенная выше схема происходящих в вихревой трубке процессов позволяет уже на элементарном уровне рассмотреть все ее термодинамические характеристики во всех внутренних ее областях.

В качестве рабочего тела мы принимаем модель идеального классического двухатомного газа, уравнение состояния которого $p = p(\theta, n)$, где $n = 1/v$ — плотность числа частиц, и уравнение адиабаты в каждой локальной области системы определяется известными выражениями

$$p = n\theta, \quad p = \text{const} \cdot n^{\gamma} = \text{const}' \cdot \theta^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad c_v = \frac{5}{2}, \quad c_p = c_v + 1.$$

Рассмотрим вращающийся с угловой скоростью $\omega = \omega(x)$ газовый диск толщины $dx$ и квазистатическое адиабатическое движение среды в нем в поле центробежной силы $F_{\text{цб}} = m\omega^2 r$ (см. рис. 166). Имеем, обозначая $p(r + dr) - p(r) = dp$, в квазигидростатическом приближении

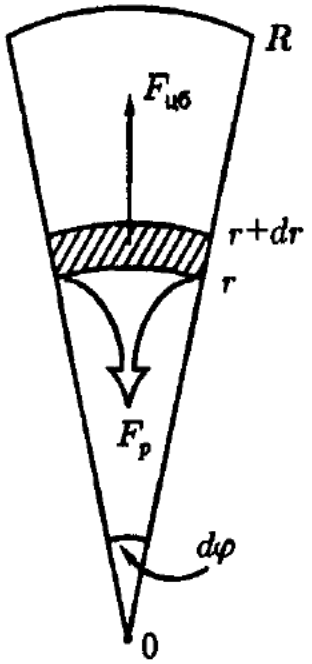



**Рис. 166.** К расчету поперечного градиента температуры вращающегося газа вихревой трубки

для элемента этого диска, расположенного на расстоянии $r$ от центра и имеющего «высоту» $dr$ и толщину $dx$,

$$F_p = r\,d\varphi\,dx\,dp = F_{цб} = m\omega^2 r n r\,d\varphi\,dx\,dr,$$

откуда следует дифференциальная связь координаты $r$ с давлением и температурой

$$dp = nm\omega^2 r\,dr = \frac{\gamma}{\gamma-1} n\,d\theta,$$

разрешая которое с граничным условием $\theta(0, R) = \theta_0$ и восстанавливая аргументы $r$ и $x$, фиксирующие расположение области внутри трубки, получаем основной результат для распределения температуры

$$\theta(x, r) = \theta(x, R) - \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{mw^2(x)}{2}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) =$$

$$= \theta_0 + \frac{mw_0^2}{2c_p}\left[1 - \left(\frac{L-x}{L}\right)^2\left(2 - \frac{r^2}{R^2}\right)\right],$$

а также распределение статического давления в трубке

$$\frac{p(x, r)}{p(x, R)} = \left(\frac{\theta(x, r)}{\theta(x, R)}\right)^{7/2},$$

где

$$\theta(x, R) = \theta_0 + \frac{mw_0^2}{2c_p}\left[1 - \left(\frac{L-x}{L}\right)^2\right] \quad \text{и} \quad p(x, R) = p_0,$$

и распределение плотности числа частиц

$$\frac{n(x, r)}{n(x, R)} = \left(\frac{\theta(x, r)}{\theta(x, R)}\right)^{5/2},$$

где $n(0, R) = p_0/\theta_0 = n_0$, $n(x, R) = p_0/\theta(x, R)$ и где мы учли, что $\gamma/(\gamma-1) = c_p = 7/2$ и $1/(\gamma-1) = c_v = 5/2$.

Полученные результаты, которые в силу применяемых модельных представлений, естественно, мажорируют величины реальных эффектов, изображены в виде поверхностей состояния на тройном рис. 167.

Согласно этим результатам максимальная температура на выходе из дросселя не может превышать температуры торможения поступающего через тангенциальные сопла газа (иначе это привело бы к нарушению уже I начала термодинамики),

$$\theta_{max} = \theta(L, R) = \theta_0 + \frac{mw_0^2}{2c_p} = \theta_0 + \frac{mw_0^2}{7} = \theta_{торм},$$

а температура выходящего через «диафрагму» охлажденного газа — не ниже минимальной

$$\theta_{min} = \theta(0, 0) = \theta - \frac{mw_0^2}{2c_p} = \theta_0 - \frac{mw_0^2}{7}.$$

Так как величину скорости поступающего газа $w_0$ делают возможно более высокой, то разность температур газов, выходящих с противоположных концов вихревой трубки, может достигать достаточно больших значений (без какого-либо нарушения II начала термодинамики)

$$\Delta\theta = \theta_{max} - \theta_{min} = 2\frac{mw_0^2}{2c_p} = \frac{2mw_0^2}{7}.$$

Усовершенствование теоретического рассмотрения процессов, происходящих в простейшей вихревой трубке, изображенной на рис. 165, связано с отказом от сделанных выше упрощающих предположений, т. е. это учет пристеночных эффектов, неидеальности поступающего газа (с появлением дополнительного к вихревому эффекта дросселирования), учет

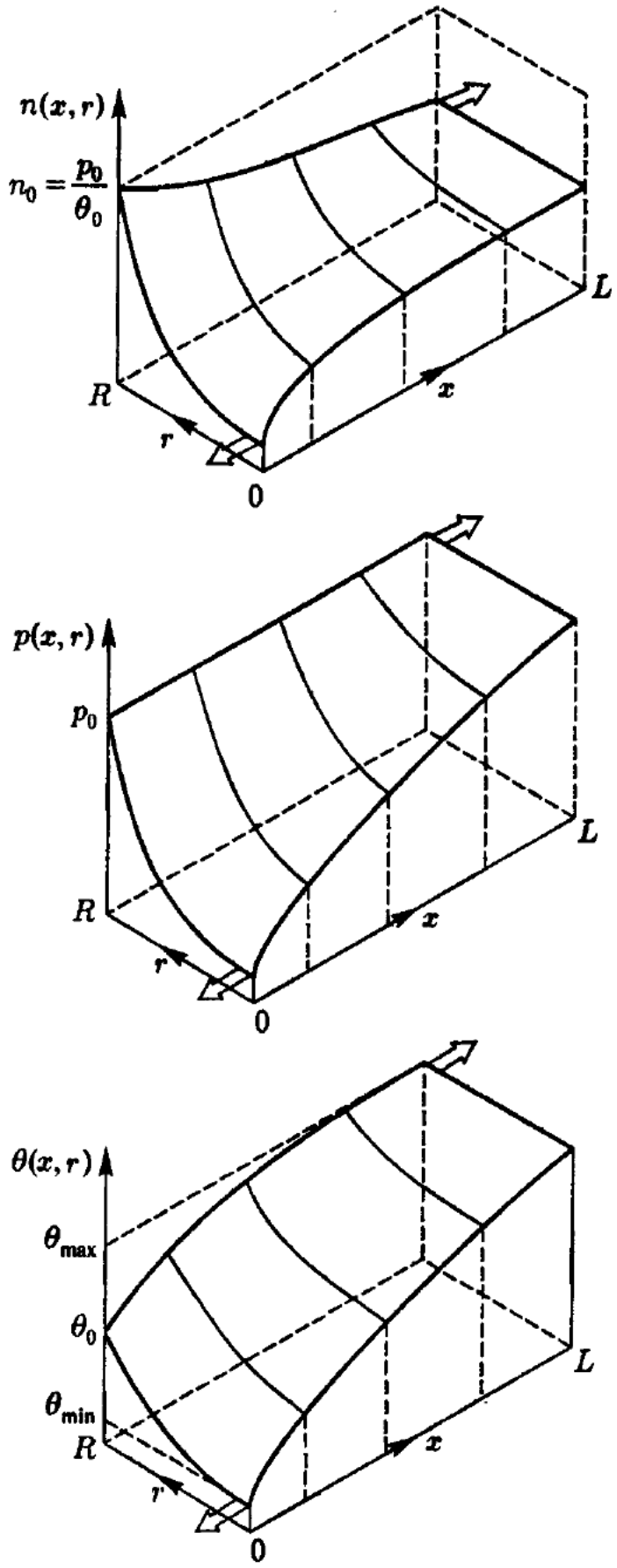



**Рис. 167.** Распределение внутри вихревой трубки значений плотности $n(x, r)$, давления $p(x, r)$ и температуры $\theta(x, r)$

неадиабатичности изменения состояния газа при его квазистатическом движении вдоль $r$ и, наконец, полная гидродинамизация описательной стороны процесса с учетом всех явлений переноса и оценкой величины выходящего через дроссель потока (и его соотношением с потоком через диафрагму), необходимой для срыва свободного вихревого процесса и его

преобразование в твердотельное вращение в каждом поперечном сечении трубки. Все это, конечно, неимоверно усложнит и запутает рассмотрение в целом любопытного, но все же целиком макроскопического эффекта (аналогично тому, как простая и физически осмысленная модель адиабатической атмосферы превращается в нерешаемую, но зато более реалистическую газодинамическую модель). ▷

**Задача 12.** Используя полученные в предыдущей задаче результаты, определить минимальную величину сечения выпускающего холодный газ сопла, необходимую для возникиовения в трубке, изображенной на рис. 165, вихревого эффекта, и оценить величины потоков выходящих холодного и горячего газов, полагая все данные о поступающем в трубку газе заданными.

*Решение.* В качестве основного параметра, характеризующего процесс, используем величину

$$\tau = \frac{mw_0^2}{2c_p\theta_0} = \frac{1}{2c_v}\left(\frac{w_0}{c_{зв}}\right)^2 = \frac{1}{2c_v}M_0^2 \cong \frac{1}{5}M_0^2,$$

где $c_{зв}^2 = \gamma\theta/m$, $M_0 = w_0/c_{зв}$. Согласно решению предыдущей задачи плотиости газа на входе в трубку и на выходе из нее соответственно равны

$$n(0, R) = n_0 = \frac{p_0}{\theta_0},$$

$$n(L, R) = \frac{p_0}{\theta(L, R)} = \frac{p_0}{\theta_0}\frac{1}{1+\tau},$$

$$n(0, 0) = \frac{p_0}{n_0}\left(\frac{\theta(0, 0)}{\theta(0, R)}\right)^{1/(\gamma-1)} = \frac{p_0}{\theta_0}(1-\tau)^{1/(\gamma-1)}.$$

Потоки входящего $j_0$ и выходяших горячего $j_г$ и холодного $j_х$ газов пропорциональны этим плотностям, сечениям $s_0$, $s_г$ и $s_х$ входного и выходного каналов и скоростям проходящим через этн каналы газов, $w_0$ — на входе и $w_г$ и $w_х$ — на выходе из трубки

$$j_0 = s_0 w_0 n_0,$$

$$j_г = s_г w_г n(L, R) = s_г w_г n_0 \frac{1}{1+\tau},$$

$$j_х = s_х w_х n(0, 0) = s_х w_х n_0 (1-\tau)^{1/(\gamma-1)}.$$

Исходными положениями при рассмотрении постааленной задачи являются закон сохранения количества газа н закон сохранения энергии

$$j_0 = j_г + j_х,$$

$$\left(c_p\theta_0 + \frac{mw_0^2}{2}\right)j_0 = \left(c_p\theta(L, R) + \frac{mw_г^2}{2}\right)j_г + \left(c_p\theta(0, 0) + \frac{mw_х^2}{2}\right)j_х,$$

где $c_p\theta$ — удельная энтальпия $h = \varepsilon + pv = c_p\theta$ покоящегося идеального газа.

Введем относительные величины потоков

$$I_г = \frac{j_г}{j_0} = \sigma_г\frac{w_г}{w_0}\frac{1}{1+\tau}, \quad I_х = \frac{j_х}{j_0} = \sigma_х\frac{w_х}{w_0}(1-\tau)^{1/(\gamma-1)}, \quad I_0 = I_г + I_х = 1,$$

где $\sigma_г = s_г/s_0$, $\sigma_х = s_х/s_0$, и исключим величины

$$I_г = 1 - I_х, \quad w_г = w_0\frac{1+\tau}{\sigma_г}I_г, \quad w_х = w_0\frac{1}{\sigma_х}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{1/(\gamma-1)}I_х$$

из уравнения баланса энтальпии. Получим уравнение для потока $I_х$

$$1+\tau = \left[1+\tau+\tau\left((1-I_х)\frac{1+\tau}{\sigma_г}\right)^2\right](1-I_х) + \left[1-\tau+\tau\left(I_х\frac{1}{\sigma_х}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{1/(\gamma-1)}\right)^2\right]I_х$$

или

$$0 = 1 - \left(3 + \frac{2\sigma_г^2}{(1+\tau)^2}\right) I_х + 3I_х^2 + \left(\frac{\sigma_г^2}{\sigma_х^2}\frac{1}{(1+\tau)^2}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{2/(\gamma-1)} - 1\right) I_х^3.$$

Чтобы не пользоваться довольно неудобными формулами Кардана для выражений решений этого уравнения третьей степени, запишем его в виде

$$(1 - I_х)^3 = \frac{2\sigma_г^2}{(1+\tau)^2} I_х - \frac{\sigma_г^2}{\sigma_х^2}\frac{1}{(1+\tau)^2}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{2/(\gamma-1)} I_х^3 = aI_х - bI_х^3,$$

и исследуем его графически с целью получения приближенного решения. На рис. 168 изображена ситуация, когда графики левой и правой частей этого кубического уравнения имеют точку пересечения в области $0 < I_х < 1$, а это возможно только в случае, когда правая часть уравнения обращается в нуль в точке $\sqrt{a/b}$, расположенной правее единицы, $\sqrt{a/b} > 1$, что определяет предельное условие на отиосительный размер площади сопла,

$$\sigma_х = \frac{s_х}{s_0} > \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{1/(\gamma-1)} = (\sigma_х)_{\min}.$$

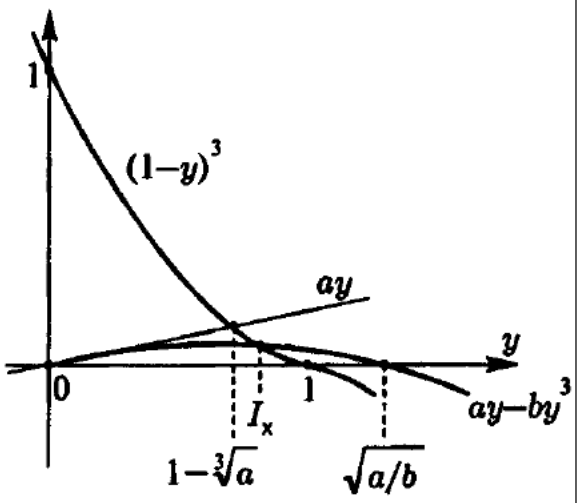



**Рис. 168.** К графическому исследованию решения уравнения для относительной величины потока холодного газа

Формальное решение кубического уравнения, выходящее из области $0 < I_х < 1$ (или даже комплексное) лишает физического смысла исходные уравнения, поэтому в случаях $\sigma_х \leqslant (\sigma_х)_{\min}$ вихревой эффект образоваться не может. Реальное же решение всего уравнения для $I_х$ лежит в более узком, чем единичный, интервале — приблизительно от $1 - \sqrt[3]{a}$ до единицы. Если, как это изображено на рис. 168, этот интервал мал по сравнению с единицей (т. е. величина $\sigma_х$ близка к минимальной), то, переписав уравнение по отношению к величиие $I_г = 1 - I_х \ll 1$,

$$I_г^3 = \frac{2\sigma_г^2}{(1+\tau)^2}(1 - I_г) - \frac{\sigma_г^2}{\sigma_х^2}\frac{1}{(1+\tau)^2}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{2/(\gamma-1)}(1 - I_г)^3 = a(1 - I_г) - b(1 - I_г)^3,$$

получим в самом грубом приближении (т. е. полагая в правой части $1 - I_г \cong 1$) оценку выходящих из вихревой трубки потоков горячего и холодного газов

$$I_г = \frac{j_г}{j_0} = 1 - \frac{j_х}{j_0} \cong \left[\frac{s_г^2}{s_0^2}\frac{1}{(1+\tau)^2}\left(2 - \frac{s_0^2}{s_х^2}\left(\frac{1}{1-\tau}\right)^{2/(\gamma-1)}\right)\right]^{1/3}$$

(в других случаях необходимо уже использовать точное решение кубического уравнения). Скорости истечения газа через дроссель и сопло выражаются через значения $I_г$ и $I_х$ по приведенным ранее формулам. Следует заметить также, что полученный выше критерий $\sigma_х > (\sigma_х)_{\min}$ необходимым, но отнюдь не достаточным условием существования устойчивого вихревого эффекта, кроме того, он через закон сохранения количества газа $j_0 = j_г + j_х$ налагает соответствующие ограничения и на величину $\sigma_г w_г$. ▷

**Задача 13.** Исходя из формальных соотношений для токов

$$J_k = \dot{\xi}_k = -\sum_{k'} l_{kk'}\xi_{k'}, \quad l_{kk'} = \sum_i L_{ki}\lambda_{ik'},$$

исследовать релаксационный процесс для случая $k = 1, 2$, считая недиагональный коэффициент $l_{12}$ малым по сравнению с $l_{11}$ и $l_{22}$.

*Решение.* Полагая, что начальные условия для $\xi$-отклонений заданы, $\xi_k\big|_{t=0} = \xi_k^{(0)}$, запишем исходные уравнения

$$\dot{\xi}_1 = -l_{11}\xi_1 - l_{12}\xi_2, \quad \dot{\xi}_2 = -l_{12}\xi_1 - l_{22}\xi_2,$$

в виде интегральных

$$\xi_1 = \xi_1^{(0)} e^{-l_{11}t} - l_{12}\int_0^t e^{-l_{11}(t-t')}\xi_2(t')\,dt', \quad \xi_2 = \xi_2^{(0)} e^{-l_{22}t} - l_{12}\int_0^t e^{-l_{22}(t-t')}\xi_1(t')\,dt',$$

откуда, исключая $\xi_2(t')$ из первого уравнения, получаем замкнутое уравнение для $\xi_1(t)$ (уравнение для $\xi_2(t)$ имеет аналогичный вид)

$$\xi_1(t) = \xi_1^{(0)} e^{-l_{11}t} - \xi_2^{(0)}\frac{e^{-l_{22}t} - e^{-l_{11}t}}{l_{11} - l_{22}} + l_{12}^2\int_0^t dt'\int_0^{t'} dt'' e^{-l_{11}t}\cdot e^{(l_{11}-l_{22})t'}\cdot e^{l_{22}t''}\xi_1(t'').$$

Решая это уравнение методом итераций по $l_{12}$, получаем

$$\xi_1(t) = \xi_1^{(0)} e^{-l_{11}t} - \xi_2^{(0)}\frac{e^{-l_{22}t} - e^{-l_{11}t}}{l_{11} - l_{22}} + \xi_1^{(0)}\frac{l_{12}^2}{l_{22} - l_{11}}\left(te^{-l_{11}t} - \frac{e^{-l_{22}t} - e^{-l_{11}t}}{l_{11} - l_{22}}\right) + \ldots,$$

т. е. релаксационный процесс имеет в основном экспоненциальный характер с временами жизни $1/l_{11}$ и $1/l_{22}$. ▷

**Задача 14.** Два сосуда, заполненные одинаковым газом (или жидкостью) и соединенные тонкой трубкой заданной длины $l$ и радиуса $R$, находятся в термостате с температурой $\theta$. Считая размеры сосудов заданными, вязкость $\eta$ и уравнение состояния $p = p(\theta, v)$ газа известными, определить характер выравнивания давления в сосудах и оценить время релаксации, используя в качестве уравнения состояния газа формулу $pv = \theta$.

*Решение.* Предполагаемая ситуация соответствует случаю $\alpha$) из § 2-б). Полагая $p_1 = p + \Delta p$, $p_2 = p$, $N_1' = N_1 + \Delta N$, $N_2' = N_2 - \Delta N$, получаем с помощью уравнения состояния связь перепада давления $\Delta p$ с отклонением числа частиц $\Delta N$ от равновесных значений $N_1$ и $N_2$:

$$\Delta p = p\left(\theta, \frac{V_1}{N_1 + \Delta N}\right) - p\left(\theta, \frac{V_2}{N_2 - \Delta N}\right) = p\left(\theta, v - v\frac{\Delta N}{N_1}\right) - p\left(\theta, v + v\frac{\Delta N}{N_2}\right) =$$

$$= \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot v\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)\Delta N = v\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}\cdot \Delta N.$$

С помощью этого соотношения выражение для потока числа частиц

$$J_N = \Delta\dot{N} = -K\Delta p$$

превращается в линейное дифференциальное уравнение относительно $\Delta N(t)$ и $\Delta p(t)$, решение которого находится сразу:

$$\Delta N = \Delta N(0)\, e^{-t/\tau_\alpha}, \quad \Delta p = \Delta p(0)\, e^{-t/\tau_\alpha},$$

где время релаксации выражается формулой

$$\tau_\alpha = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}\,\frac{1}{Kv(-\partial p/\partial v)_\theta}.$$

Полагая для упрощения $N_2 \gg N_1 \equiv N$ (т. е. считая систему 2 настоящим термостатом), используя формулу Пуазейля для коэффициента $K = \pi R^4/(8\eta l v)$ и вычисляя производную $(-\partial p/\partial v)_\theta$, исходя из уравнения состояния идеального классического газа, получаем

$$\tau_\alpha \cong N\,\frac{8}{\pi}\cdot\frac{\eta l v^2}{R^4\theta}.$$

Характерна зависимость этого времени релаксации от размера отклоненной от состояния равновесия системы 1: $\tau_\alpha \sim N$. ▷

**Задача 15.** В системе, описанной в предыдущей задаче, все время поддерживается постоянное давление (т. е. $\Delta p = 0$). Определить релаксацию заданной в момент $t = 0$ разности температур $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$.

*Решение.* Ситуация соответствует случаю $\beta$), рассмотренному в § 2-б). Имеем

$$\Delta\theta = \theta\left(p, \frac{V_1}{N_1 + \Delta N}\right) - \theta\left(p, \frac{V_2}{N_2 - \Delta N}\right) =$$

$$= \left(-\frac{\partial\theta}{\partial v}\right)_p v\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)\Delta N = v\left(-\frac{\partial\theta}{\partial v}\right)_p \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}\Delta N,$$

а также выражение для потока через коэффициент термодиффузии

$$J_N = \Delta\dot{N} = D_\theta \cdot \Delta\theta = KM \cdot \Delta\theta.$$

Решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$\Delta\theta = \Delta\theta(0)\, e^{-t/\tau_\beta}, \quad \Delta N = \Delta N(0)\, e^{-t/\tau_\beta},$$

где время релаксации равно

$$\tau_\beta = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \frac{1}{KMv(\partial\theta/\partial v)_p}.$$

Заметим, что времена $\tau_\alpha$ и $\tau_\beta$ связаны простым соотношением

$$\frac{\tau_\alpha}{\tau_\beta} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v \cdot \frac{1}{M} = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v \cdot \frac{\theta v}{h - U^*}.$$

Для идеального одноатомного газа (в качестве грубой оценки) удельная энтальпия и энергия $U^*$, выносимые в среднем каждой частицей из системы 1 в случае $\alpha$), равны

$$h = \varepsilon + pv = \frac{3}{2}\theta + \theta = \frac{5}{2}\theta, \quad U^* = 2\theta,$$

поэтому для времени релаксации $\tau_\beta$ получаем

$$\tau_\beta = 2\tau_\alpha$$

(выражение для $\tau_\alpha$ идеального газа приведено в предыдущей задаче). ▷

**Задача 16.** В описанной в двух предыдущих задачах системе между подсистемами 1 и 2 все время поддерживается постоянная разность температур $\Delta\theta$. В момент времени $t = 0$ перепада давления не было, $\Delta p(0) = 0$. Определить релаксацию $\Delta p$ к состоянию, когда прекращается поток числа частиц между подсистемами (случай $\gamma$) из § 2-б)).

*Решение.* Используя уравнение состояния $p = p(\theta, V_k/N_k)$, получаем

$$\Delta p = p\left(\theta + \Delta\theta, \frac{V_1}{N_1 + \Delta N}\right) - p\left(\theta, \frac{V_2}{N_2 - \Delta N}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v \Delta\theta + v\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}\Delta N.$$

Считая для удобства $(N_1 + N_2)/(N_1 N_2) = 1/N$, получаем из выражения для потока числа частиц

$$J_N = \Delta\dot{N} = KM\Delta\theta - K\Delta p$$

при $\Delta\theta = \text{const}$ дифференциальное уравнение первого порядка для $\Delta p(t)$

$$\frac{N}{v(-\partial p/\partial v)_\theta} \cdot \Delta\dot{p} = -K(\Delta p - M\Delta\theta), \quad \Delta p(0) = 0,$$

которое имеет решение

$$\Delta p(t) = M \cdot \Delta\theta\left(1 - e^{-t/\tau_\alpha}\right),$$

где

$$\tau_\alpha = \frac{N}{Kv(-\partial p/\partial v)_\theta}, \quad M = \frac{h - U^*}{\theta v}, \quad K = \frac{\Omega R^4}{8\eta l v}.$$

Оценка этой величины для идеального газа $pv = \theta$ приведена в задаче 14. ▷

**Задача 17.** Считая магнитное поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ перпендикулярным к плоскости $(x, y)$, рассмотреть термоэлектромагнитные эффекты и явления переноса, происходящие в направлениях осей $x$ и $y$: проводимость, теплопроводность, явления термоЭДС и переноса энергии током, эффекты Холла, Нернста, Эттингсхаузена, Ледюка—Риги и установить связи между кинетическими коэффициентами термомагнитных явлений.

*Решение.* Воспользуемся приемом, который оказался эффективным при рассмотрении термоэлектрических явлений в § 2-в), и напишем выражение $dS$ для случая, когда перепады температур $\Delta\theta_x$, $\Delta\theta_y$, электростатического потенциала $\Delta U_x$, $\Delta U_y$, электрические токи $I_x$, $I_y$ и потоки тепла $J_x$, $J_y$ (т. е. все компоненты потоков и вызывающих их градиентов) расположены в плоскости $(x, y)$, перпендикулярной магнитному полю $\mathbf{H} = (0, 0, H)$:

$$dS = -\frac{1}{\theta}\Delta U_x\, dq_x - \frac{1}{\theta}\Delta U_y\, dq_y - \frac{1}{\theta^2}\Delta\theta_x\, d\mathscr{E}_x - \frac{1}{\theta^2}\Delta\theta_y\, d\mathscr{E}_y.$$

Пусть для простоты система представляет собой кубик с ребром 1 см. Тогда $\Delta\theta_x$ и $\Delta\theta_y$ — это соответствующие компоненты градиента температуры, а $-\Delta U_x$ и $-\Delta U_y$ — компоненты вектора напряженности поля $E_x$ и $E_y$, $I = \dot{q}$ и $J = \dot{\mathscr{E}}$ — плотности электрического тока и потока тепла. Для скорости изменения энтропии отсюда имеем

$$\dot{S} = \frac{1}{\theta}E_x I_x + \frac{1}{\theta}E_y I_y - \frac{1}{\theta^2}J_x\Delta\theta_x - \frac{1}{\theta^2}J_y\Delta\theta_y = \sum_{k=1}^{4} X_k J_k.$$

Мы указывали в § 1, что конкретный выбор величин $X_k$ и $J_k = \dot{\xi}_k$ неоднозначен. Воспользуемся этим произволом так, чтобы поставленная задача решалась бы наиболее элементарным образом. Положим для этого

$$J = (E_x, E_y, J_x, J_y), \quad X = \left(\frac{1}{\theta}I_x, \frac{1}{\theta}I_y, -\frac{1}{\theta^2}\Delta\theta_x, -\frac{1}{\theta^2}\Delta\theta_y\right).$$

При таком выборе токов $J_k$ и сил $X_k$ система уравнений $J_k = \sum_i L_{ki}X_i$, определяющих явления переноса, будет иметь вид

$$E_x = \frac{1}{\theta}L_{11}I_x + \frac{1}{\theta}L_{12}I_y - \frac{1}{\theta^2}L_{13}\Delta\theta_x - \frac{1}{\theta^2}L_{14}\Delta\theta_y,$$

$$E_y = \frac{1}{\theta}L_{21}I_x + \frac{1}{\theta}L_{22}I_y - \frac{1}{\theta^2}L_{23}\Delta\theta_x - \frac{1}{\theta^2}L_{24}\Delta\theta_y,$$

$$J_x = \frac{1}{\theta}L_{31}I_x + \frac{1}{\theta}L_{32}I_y - \frac{1}{\theta^2}L_{33}\Delta\theta_x - \frac{1}{\theta^2}L_{34}\Delta\theta_y,$$

$$J_y = \frac{1}{\theta}L_{41}I_x + \frac{1}{\theta}L_{42}I_y - \frac{1}{\theta^2}L_{43}\Delta\theta_x - \frac{1}{\theta^2}L_{44}\Delta\theta_y.$$

Изотропия системы в плоскости $(x, y)$, т. е. равнозначность осей $x$ и $y$, определяет сразу следующие простые связи:

$$L_{11} = L_{22}, \quad L_{33} = L_{44}, \quad L_{13} = L_{24}.$$

Отметим, что коэффициенты $L_{ij}$ имеют свойства четности или нечетности по отношению к отражению поля $H$. Выписанные выше коэффициенты $L_{11}(H)$, $L_{33}(H)$ и $L_{13}(H)$ являются четными, а $L_{12}(H)$, $L_{14}(H)$ и $L_{34}(H)$ — нечетными функциями $H$. Обстоятельства, приводящие к таким свойствам симметрии, достаточно наглядно представлены на рис. 169 (в качестве примеров выбраны коэффициенты $L_{11}(H)$ и $L_{12}(H)$).

Далее, свойство коэффициентов выписанной системы уравнений удовлетворять соотношениям взаимности Онсагера

$$L_{ij}(H) = L_{ji}(-H)$$

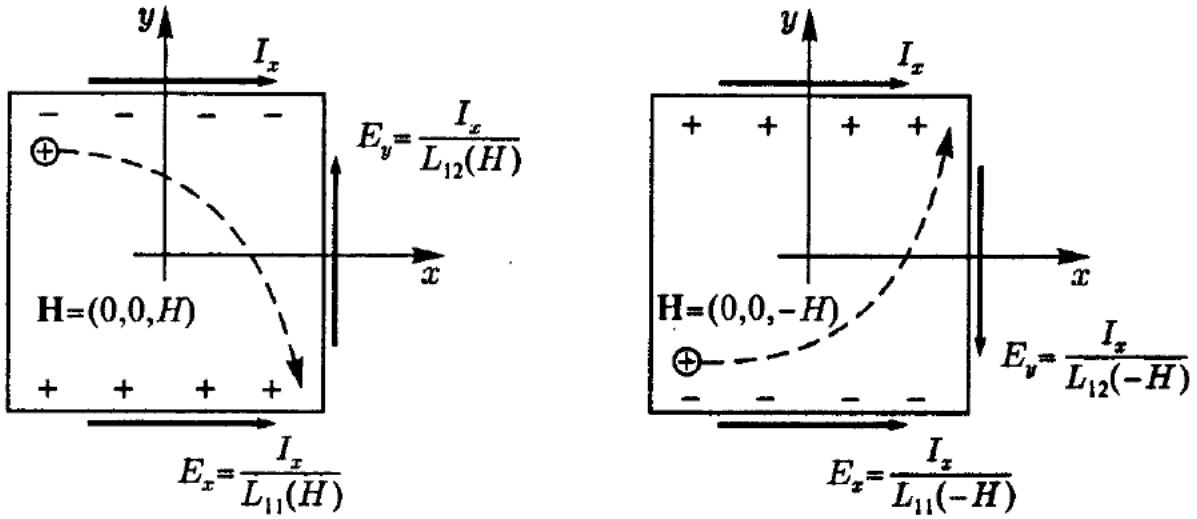



**Рис. 169.** Примеры термомагнитных эффектов, необращающихся (проводимость) и обращающихся (эффект Холла) при переключении магнитного поля $H$ на обратное. Пунктирной стрелкой обозначена траектория положительного носителя тока, искривление которой вследствие действия силы Лоренца $(e/c)\cdot[\mathbf{v}\times\mathbf{H}]$ компенсируется полем $E_y$

не меняется при перестановке местами первой пары уравнений со второй и первых двух столбцов с двумя последними. Вследствие всего этого имеем

$$L_{21}(H) = L_{12}(-H) = -L_{12}(H),\quad L_{42}(H) = L_{24}(-H) = L_{24}(H),$$
$$L_{31}(H) = L_{13}(-H) = L_{13}(H),\quad L_{43}(H) = L_{34}(-H) = -L_{34}(H),$$
$$L_{32}(H) = L_{23}(-H) = -L_{23}(H) = L_{14}(H) = -L_{14}(-H) = -L_{41}(H).$$

Мы получили, что 16 коэффициентов $L_{ij}$ для изотропной в плоскости $(x, y)$ системы подчинены десяти условиям, т. е. независимыми из них являются только шесть (по три симметричных и антисимметричных по полю $H$). Введем для них следующие более удобные обозначения:

$$\frac{L_{11}}{\theta} = l_{11},\qquad \frac{L_{12}}{\theta} = -Hl_{12},\qquad \frac{L_{13}}{\theta^2} = l_{13},$$
$$\frac{L_{14}}{\theta^2} = Hl_{14},\qquad \frac{L_{33}}{\theta^2} = l_{33},\qquad \frac{L_{34}}{\theta^2} = Hl_{34},$$

где все величины $l_{ij}$ — уже четные функции $H$ (зависимость их от температуры и других параметров мы не обозначаем). Тогда система динамических уравнений запишется в виде

$$E_x = l_{11}I_x - Hl_{12}I_y - l_{13}\Delta\theta_x - Hl_{14}\Delta\theta_y,$$
$$E_y = Hl_{12}I_x + l_{11}I_y + Hl_{14}\Delta\theta_x - l_{13}\Delta\theta_y,$$
$$J_x = -\theta l_{13}I_x - \theta Hl_{14}I_y - l_{33}\Delta\theta_x - Hl_{34}\Delta\theta_y,$$
$$J_y = \theta H_{14}I_x - \theta l_{13}I_y + Hl_{34}\Delta\theta_x - l_{33}\,\Delta\theta_y.$$

Рассмотрим теперь частные (и при этом простейшие) случаи реализации термомагнитных эффектов в плоскости, перпендикулярной внешнему магнитному полю. Коэффициенты, характеризующие отдельные термоэлектромагнитные эффекты, будем обозначать, как и в § 2, греческими буквами.

$\alpha$) *Случай* $I_x = I_y = 0,\ \Delta\theta_y = 0.$

Имеем сразу

$$E_x = -l_{13}\Delta\theta_x,\qquad E_y = Hl_{14}\Delta\theta_x,$$
$$J_x = -l_{33}\Delta\theta_x,\qquad J_y = Hl_{34}\Delta\theta_x.$$

Это уже определенные физические эффекты:

$\Delta U_x = -E_x = \mathrm{Z}\,\Delta\theta_x$ — термоЭДС (T. Seebeck, 1821), $\mathrm{Z} = l_{13}$,

$E_y = H\mathrm{N}\,\Delta\theta_x$ — эффект Нернста (W. Nernst, 1886), $\mathrm{N} = l_{14}$,

$J_x = -\varkappa\Delta\theta_x$ — теплопроводность (J. Fourier, 1822), $\varkappa = l_{33}$,

$J_y = -\varkappa_\perp\Delta\theta_x$ — «поперечная» теплопроводность, $\varkappa_\perp = -Hl_{34}$.

*β) Случай* $\Delta\theta_x = \Delta\theta_y = 0, I_y = 0$.

Имеем еще четыре явления переноса:

$$E_x = l_{11}I_x, \quad E_y = Hl_{12}I_x, \quad J_x = -\theta l_{13}I_x, \quad J_y = \theta H l_{14}I_x,$$

или в более привычных обозначениях

$E_x = \rho I_x = \dfrac{1}{\sigma}I_x$ — закон Ома (G. Ohm, 1826), $\rho = \dfrac{1}{\sigma} = l_{11}$,

$E_y = H\mathrm{X}\,I_x$ — эффект Холла (E. Hall, 1879), $\mathrm{X} = l_{12}$,

$J_x = \Pi I_x$ — перенос энергии током (J. Peltier, 1834), $\Pi = -\theta l_{13}$,

$J_y = \Pi_\perp I_x$ — «поперечный» перенос энергии током, $\Pi_\perp = \theta H l_{14}$.

*γ) Случай* $I_x = I_y = 0$; $J_y = 0$ («адиабатический» аналог случая $\alpha$), когда вместо «изотермического» условия $\Delta\theta_y = 0$ взято условие отсутствия теплового потока $J_y = 0$). Оставшиеся соотношения оказываются уже более сложными:

$$E_x = -l_{13}\Delta\theta_x - Hl_{14}\Delta\theta_y, \qquad E_y = Hl_{14}\Delta\theta_x - l_{13}\Delta\theta_y,$$

$$J_x = -l_{33}\Delta\theta_x - Hl_{34}\Delta\theta_y, \qquad 0 = Hl_{34}\Delta\theta_x - l_{33}\Delta\theta_y.$$

Из четвертого соотношения ($J_y = 0$) имеем

$$\Delta\theta_y = \frac{Hl_{34}}{l_{33}}\Delta\theta_x = H\Lambda\Delta\theta_x, \quad \Lambda = \frac{l_{34}}{l_{33}}.$$

Явление возникновения поперечной разности температур (при $J_y = 0$) называется эффектом Ледюка—Риги (S. Leduc, A. Righi, 1887). Из первых трех соотношений, исключив $\Delta\theta_y$, следует

$E_x = \left(-l_{13} - \dfrac{H^2 l_{14}l_{34}}{l_{33}}\right)\Delta\theta_x = -\mathrm{Z}_{\text{ад}}\Delta\theta_x$ — «адиабатическая» термоЭДС,

$\mathrm{Z}_{\text{ад}} = l_{13} + \dfrac{H^2 l_{14}l_{34}}{l_{33}}$,

$E_y = \left(Hl_{14} - \dfrac{Hl_{13}l_{34}}{l_{33}}\right)\Delta\theta_x = H\mathrm{N}_{\text{ад}}\Delta\theta_x$ — «адиабатический» эффект Нернста,

$\mathrm{N}_{\text{ад}} = l_{14} - \dfrac{l_{13}l_{34}}{l_{33}}$,

$J_x = \left(-l_{33} - \dfrac{H^2 l_{34}^2}{l_{33}}\right)\Delta\theta_x = -\varkappa_{\text{ад}}\Delta\theta_x$ — теплопроводность при условии адиабатической изоляции граней кубика, перпендикулярных оси $y$,

$\varkappa_{\text{ад}} = l_{33} + \dfrac{H^2 l_{34}^2}{l_{33}}$.

*б) Случай* $\Delta\theta_x = 0$, $I_y = 0$, $J_x = 0$ («адиабатический» аналог случая $\beta$), вместо условия $\Delta\theta_y = 0$ взято условие $J_y = 0$).

Имеем

$$E_x = l_{11}I_x - Hl_{14}\Delta\theta_y, \qquad E_y = Hl_{12}I_x - l_{13}\Delta\theta_y,$$

$$J_x = -\theta l_{13}I_x - Hl_{34}\Delta\theta_y, \qquad 0 = \theta Hl_{14}I_x - l_{33}\Delta\theta_y.$$

Из последнего соотношения получаем

$$\Delta\theta_y = \frac{\theta H l_{14}}{l_{33}} I_x = H\mathrm{E}I_x, \quad \mathrm{E} = \frac{\theta l_{14}}{l_{33}}.$$

Явление возникновения разности температур $\Delta\theta_y$ в указанных условиях называется эффектом Эттингсхаузена (A. Ettingshausen, 1886). Исключая $\Delta\theta_y$ из первых трех уравнений, получаем

$$E_x = \left(l_{11} - \frac{\theta H^2 l_{14}^2}{l_{33}}\right) I_x = \rho_{\text{ад}} I_x \qquad \text{— «адиабатическая» проводимость,}$$

$$\rho_{\text{ад}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ад}}} = l_{11} - \frac{\theta H^2 l_{14}^2}{l_{33}},$$

$$E_y = \left(Hl_{12} - \frac{\theta H l_{13} l_{14}}{l_{33}}\right) I_x = H\mathrm{X}_{\text{ад}} I_x \qquad \text{— «адиабатический» эффект Холла,}$$

$$\mathrm{X}_{\text{ад}} = l_{12} - \frac{\theta l_{13} l_{14}}{l_{33}},$$

$$J_x = \left(-\theta l_{13} - \frac{\theta H^2 l_{14} l_{34}}{l_{33}}\right) I_x = \Pi_{\text{ад}} I_x \qquad \text{— поток энергии, вызываемый током,}$$

$$\Pi_{\text{ад}} = -\theta l_{13} - \frac{\theta H^2 l_{14} l_{34}}{l_{33}}.$$

Можно рассмотреть и другие частные случаи (это предоставляется читателям). Выберем теперь шесть коэффициентов, через которые выразим все остальные. Это можно сделать различными способами. Наиболее рациональный из них следующий:

$$l_{11} = \rho = \frac{1}{\sigma}, \quad l_{12} = \mathrm{X}, \quad l_{13} = \mathrm{Z}, \quad l_{14} = \mathrm{N}, \quad l_{33} = \varkappa, \quad l_{34} = \varkappa\Lambda,$$

т. е. в качестве основных коэффициентов взяты удельное сопротивление (или проводимость) и коэффициенты Холла, термоЭДС, Нернста, теплопроводности и Ледюка. Заметим, что все эти коэффициенты являются функциями термодинамических переменных (температуры, плотности и т. д.) и четными функциями напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$, которые (к примеру, для удельного сопротивления) можно представить в виде

$$\rho(H) = \rho_0 + \rho_2 H^2 + \ldots$$

(величина $\rho_2$ называется магнетосопротивлением). В феноменологической теории все эти коэффициенты считаются заданными или определенными с помощью соответствующих экспериментов. В рамках кинетической теории эти коэффициенты рассчитываются теоретически (в главе 5 мы произведем оценки для $\sigma$, $\varkappa$ и Z). Коэффициент Холла $\mathrm{X}_0$ можно оценить и без использования кинетического уравнения: $y$-компонента силы Лоренца $(1/c)\cdot[\mathbf{v}\times\mathbf{H}]$ (см. рис. 169) должна быть скомпенсирована $y$-компонентой внешнего поля $\mathbf{E}$. Полагая $v = I_x/(en)$, где $n$ — плотность носителей тока, получаем сразу известный результат

$$\mathrm{X}_0 = \frac{1}{enc}.$$

Для других коэффициентов, характеризующих рассмотренные в случаях $\alpha)$–$\delta)$ эффекты, получаем

$$\varkappa_\perp = -H\varkappa\Lambda, \quad \Pi = -\theta Z, \quad \Pi_\perp = \theta H N, \quad E = \frac{\theta N}{\varkappa},$$

$$\rho_{ад} = \rho - \theta H^2 N^2 = \rho - H^2 N E, \quad X_{ад} = X - \frac{\theta Z N}{\varkappa},$$

$$N_{ад} = N - Z\Lambda, \quad Z_{ад} = Z + H^2 N\Lambda,$$

$$\Pi_{ад} = \Pi - \theta H^2 N\Lambda = -\theta Z - \theta H^2 N\Lambda = -\theta Z_{ад}.$$

Систему динамических уравнений можно представить в матричной записи в виде

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ J_x \\ J_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho & -HX & -Z & -HN \\ HX & \rho & HN & -Z \\ -\theta Z & -\theta HN & -\varkappa & -H\varkappa\Lambda \\ \theta HN & -\theta Z & H\varkappa\Lambda & -\varkappa \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ \Delta\theta_x \\ \Delta\theta_y \end{bmatrix}.$$

Для скорости возникновения энтропии получаем такое же выражение, что и в § 2-в):

$$\dot{S} = \sum X_i J_i = \frac{1}{\theta}\rho I^2 + \varkappa \frac{1}{\theta^2}(\nabla\theta)^2,$$

где $I^2 = I_x^2 + I_y^2$; $(\nabla\theta)^2 = \Delta\theta_x^2 + \Delta\theta_y^2$, т. е. рост энтропии, как и ранее, связан с выделением джоулева тепла и процессом теплопроводности. ▷

## § 2. Общие требования к структуре обобщенной восприимчивости и модельные примеры систем с памятью

**Задача 18.** Определить динамическую обобщенную восприимчивость $\chi(\omega)$ и проверить соотношение Крамерса—Кронига для случая простейшей, экспоненциальной $(e^{-t/\tau})$ модели функции памяти, полагая

$$\chi_1(t) = \theta(t) \cdot \chi_0\gamma\, e^{-\gamma t} \quad \text{и} \quad \chi_2(t) = \theta(t) \cdot \chi_0\gamma\, e^{-\gamma t}\cos(\Omega t),$$

где $1/\gamma$ — эффективное время «памяти» среды.

*Решение.* Заметим сразу, что модели для $\chi(t)$ выбраны так, что в случае $\gamma \to \infty$ (или $\tau = 1/\gamma \to 0$)

$$\gamma e^{-\gamma(t-t'')}\theta(t-t'') \to \delta(t-t''),$$

и поэтому реакция системы $x(t)$ на динамическое воздействие $F(t)$ в этом пределе оказывается квазистатической:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \chi(t-t')F(t')\,dt' \to \chi_0 F(t).$$

Расчет функции $\chi_1(\omega)$ элементарен:

$$\chi_1(\omega) = \chi_0\gamma \int_0^\infty e^{-\gamma t + i\omega t}\,dt = \chi_0 \frac{i\gamma}{\omega + i\gamma} = \chi_0 \frac{\gamma}{\omega^2+\gamma^2} + i\chi_0 \frac{\omega}{\omega^2+\gamma^2}.$$

Для получения $\chi_2(\omega)$ достаточно вспомнить формулу Эйлера:

$$\cos(\omega_0 t) = \frac{1}{2}\left(e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}\right).$$

Тогда получим

$$\chi_2(\omega) = \frac{1}{2}\left(\chi_1(\omega - \Omega) + \chi_1(\omega + \Omega)\right).$$

Так как полюса этих функций (см. рис. 154, с. 226) оказываются в нижней полуплоскости комплексной частоты $\tilde{\omega}$, то автоматически

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi(\omega)}{\omega - \Omega + i\varepsilon}\, d\omega = 0,$$

что обеспечивает выполнение соотношений Крамерса—Кронига (см. § 3). ▷

**Задача 19.** Исследовать возможность экспоненциального характера релаксационного процесса в случае $L = L_0 l \cdot e^{-lt}$. Определить скорость роста энтропии $\dot{S}$ и ее изменение за конечный интервал времени.

*Решение.* В качестве исходных формул имеем

$$\Delta S(t) = -\frac{1}{2}\xi(t)\lambda\xi(t), \quad X(t) = \frac{\partial \Delta S}{\partial \xi} = -\lambda\xi(t), \quad J(t) = \int_{-\infty}^{t} L(t - t')X(t')\, dt'.$$

Учитывая, что $J(t) = \dot{\xi}(t)$, приходим к линейному интегральному уравнению

$$\dot{\xi}(t) = -\int_0^{\infty} L(t'')\lambda\xi(t - t'')\, dt''.$$

Подставив под знак интеграла функцию $L(t'') = L_0 l\, e^{-lt''}$, ищем решение релаксационного типа

$$\xi(t) = \xi(0)\, e^{-\nu t}.$$

Тогда для величины $\nu$, удовлетворяющей условию $l > \nu > 0$, получим квадратное уравнение

$$\nu^2 - l\nu + L_0\lambda l = 0.$$

Из двух решений этого уравнения, существующих, как это видно из рис. 170, при условии

$$4L_0\lambda < l,$$

выберем то, которое в пределе $l \to \infty$, т. е. в случае, когда

$$L(t) = L_0\,\delta(t), \quad J(t) = L_0 X(t),$$

переходит в полученное в § 1, п. г) решение $\nu = L_0\lambda$. Оно имеет вид

$$\nu = \frac{l}{2}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4L_0\lambda}{l}}\right).$$

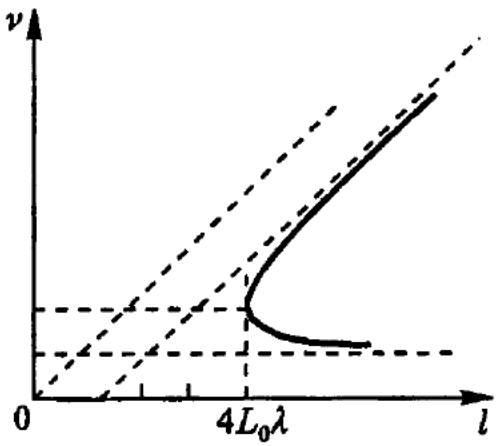



**Рис. 170.** График зависимости величины $\nu$ от параметра $l$

Помимо полученного решения для $\xi(t)$ имеем

$$X(t) = -\lambda\xi(0)e^{-\nu t}, \quad J(t) = -\nu\xi(0)e^{-\nu t},$$

откуда для скорости возрастания энтропии получаем

$$\dot{S} = X(t)J(t) = \nu\xi(0)\lambda\xi(0)^{-2\nu t}.$$

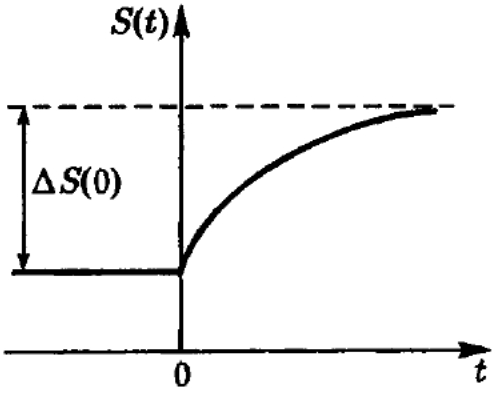



**Рис. 171.** График изменения энтропии системы во времени

Увеличение энтропии за конечный интервал времени с учетом величины начального отклонения $\xi|_{t=0} = \xi(0)$ равно (рис. 171)

$$\int \dot{S}(t')\, dt' = \frac{1}{2}\xi(0)\lambda\xi(0)\left(1 - e^{-2\nu t}\right).$$

При $t \to \infty$ ($t \gg 1/(2\nu)$) приходим к естественному результату для полного роста энтропии:

$$\int_0^\infty \dot{S}(t')\,dt' = \frac{1}{2}\,\xi(0)\lambda\xi(0) = -\Delta S(0).$$

Несмотря на разумный характер полученных выше результатов, нельзя не заметить, что исходная форма для функции $L(t)$ не может быть согласована со всеми требованиями, предъявляемыми к теории с учетом памяти среды. Действительно, определяя фурье-образ функции $L(t)$:

$$L(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\theta(t) L_0 l e^{-lt} e^{i\omega t} = L_0 l\,\frac{i}{\omega + il}$$

и восстанавливая по этой функции динамическую восприимчивость $\chi(\omega)$, соответствующую воздействию $X(t)$ на систему:

$$\chi(\omega) = i\,\frac{L(\omega)}{\omega + i\varepsilon} = L_0 l\,\frac{1}{(\omega + il)(\omega + i\varepsilon)},$$

убеждаемся в том, что она не удовлетворяет необходимому требованию

$$\chi(\omega)\big|_{\omega=0} = \chi_0 < \infty,$$

обеспечивающему конечную реакцию системы на статическое (или квазистатическое) на нее воздействие, $x(t) = \chi_0 X(t)$, что проявляется также и в самой форме для $\chi(t)$:

$$\chi(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\,\frac{-L_0 l}{(\omega + il)(\omega + i\varepsilon)} = \theta(t)\cdot L_0(1 - e^{-lt}),$$

соответствующей наличию у среды бесконечно долгой «памяти» о действовавшем на нее возмущении. Для устранения этого недостатка предложенной в условии задачи математической модели для $L(t)$ нам достаточно в соответствии с доказанной в задаче 21 теоремой о поведении функции $L(\omega)$ в области $\omega = 0$ исправить ее так, чтобы $\widetilde{L}(\omega)\big|_{\omega=0} = 0$, положив для этого, к примеру,

$$\widetilde{L}(\omega) = L(\omega) - L_0. \qquad \triangleright$$

**Задача 20.** Исходя из заданного вида обобщенной восприимчивости

$$\chi(t) = \theta(t)\cdot\chi_0\gamma e^{-\gamma t},$$

определить характер релаксационных процессов в системе, если начальные значения отклонений $\xi(0) = \xi_0$ и $\Delta S_0 = -\frac{1}{2}\,\xi_0\lambda\xi_0$ считаются известными.

*Решение.* Динамическая восприимчивость в соответствии с заданной функцией $\chi(t)$ имеет вид

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\chi(t) e^{i\omega t} = \chi_0\,\frac{i\gamma}{\omega + i\gamma},$$

поэтому для функции $L(\omega)$ имеем

$$L(\omega) = -i\omega\chi(\omega) = \gamma\chi_0 - \gamma\chi(\omega),$$

что во временном представлении соответствует величине

$$L(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{-i\omega t} L(\omega) = \gamma\chi_0\,\delta(t) - \theta(t)\chi_0\gamma^2 e^{-\gamma t}$$

(напомним, что в нашем случае согласно § 3 $\delta(t) = \lim_{\tau \to 0} \delta(t+\tau)$). Уравнение для тока

$$J(t) = \int_0^\infty L(t'')X(t-t'')\,dt''$$

с учетом соотношений $X(t) = -\lambda\xi(t)$ и $J(t) = \dot{\xi}(t)$ приведет к линейному интегральному уравнению для амплитуды отклонения параметра $\xi(t)$:

$$\dot{\xi}(t) = -\gamma\chi_0\lambda\xi(t) + \int_0^\infty \chi_0\gamma^2 e^{-\gamma t''}\lambda\xi(t-t'')\,dt''.$$

Предполагая, что форма его решения является экспоненциальной,

$$\xi(t) = \xi_0 e^{-\nu t},$$

получаем для параметра $\nu$ квадратное уравнение

$$\nu^2 - \gamma(1+\chi_0\lambda)\nu = 0$$

с дополнительным условием $\gamma > \nu > 0$. Опуская тривиальное решение $\nu = 0$, имеем

$$\nu = \gamma(1+\chi_0\lambda),$$

откуда следует, что экспоненциальное решение для $\xi(t)$ может реализоваться (при заданной форме $\chi(t)$) в силу требования $\gamma > 0$ только в случае $-\lambda^{-1} < \chi_0 < 0$ (так как коэффициент $\lambda > 0$ всегда).

Экспоненциальная структура $\xi(t)$ автоматически (как и в предыдущей задаче) определяет релаксационный характер временного поведения всех других величин:

$$J(t) = -\nu\xi_0 e^{-\nu t}, \quad X(t) = -\lambda\xi_0 e^{-\nu t}.$$

Для производства энтропии и ее прироста получаем

$$\dot{S} = X(t)J(t) = \nu\xi_0\lambda\xi_0 e^{-2\nu t}, \qquad \int_0^t \dot{S}(t')\,dt' = \frac{1}{2}\xi_0\lambda\xi_0\left(1-e^{-2\nu t}\right). \qquad \triangleright$$

**Задача 21.** Исходя из аналитических свойств функции $\chi(\omega)$, определить для функции $L(\omega)$ величины $L_0 = L(0)$ и $L'(0)$.

*Решение.* В § 3 гл. 3, используя условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\theta(t)\chi(t)e^{i\omega t}\Big|_{\omega=0} = \int_0^\infty dt\,\chi(t) = \chi(\omega)\Big|_{\omega=0} = \chi_0 < \infty,$$

мы получили, что функция $\chi(\omega)$ на комплексной $\widetilde{\omega}$-плоскости не имеет особенностей на действительной оси $\omega$ и в верхней полуплоскости $\widetilde{\omega}$. Совершенно аналогично (т. е. заменяя лишь буквенные обозначения) можно показать, что условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\theta(t)L(t)e^{i\omega t}\Big|_{\omega=0} = \int_0^\infty L(t)\,dt = L(\omega)\Big|_{\omega=0} = L_0 < \infty$$

приводит к аналогичному утверждению по отношению уже к функции $L(\widetilde{\omega})$. Чтобы доказать, что $L_0 = 0$, можно под знаком интеграла по времени перейти к $\omega$-представлению, взять интеграл по $t$ и затем использовать аналитические свойства $L(\omega)$. Однако проще воспользоваться соотношением

$$L(\omega) = -i\omega\chi(\omega),$$

положив в нем $\omega = 0$. Продифференцировав это соотношение по $\omega$,

$$L'(\omega) = -i\chi(\omega) - i\omega\chi'(\omega),$$

и положив $\omega = 0$, получим

$$L'(\omega)\big|_{\omega=0} = -i\chi_0. \qquad \triangleright$$

**Задача 22.** Считая, что обобщенная восприимчивость $\chi(t)$ действительна, а аналитическое продолжение ее фурье-образа $\chi(\omega)$ имеет особенности типа простых полюсов, *определить структуру функций* $\chi$ *и* $L$.

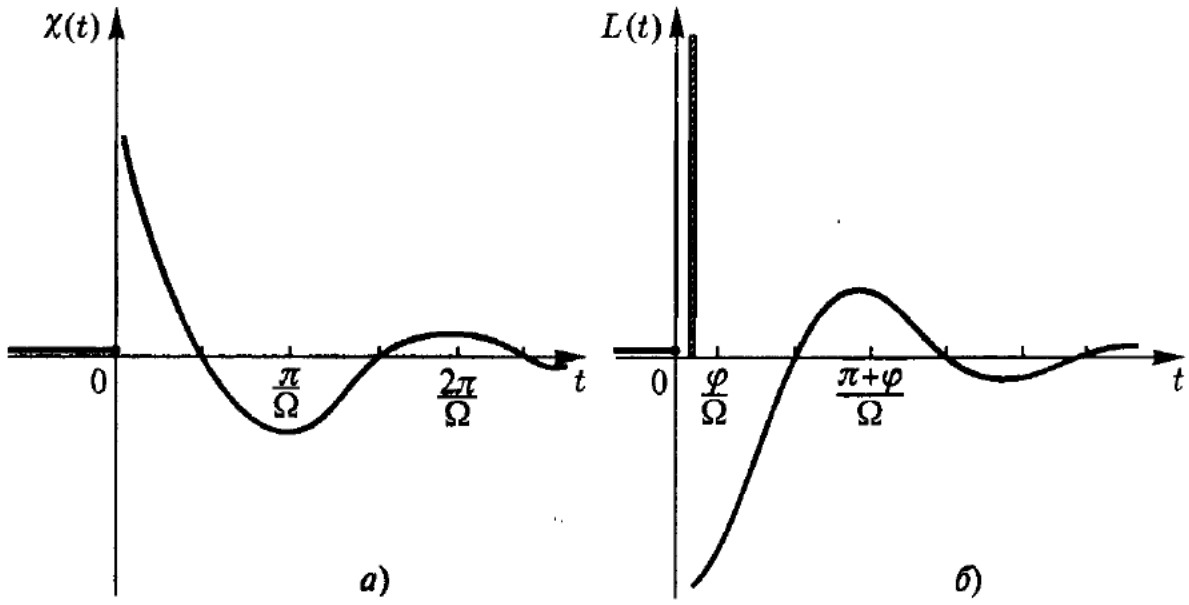



**Рис. 172.** Графики зависимости от времени обобщенной восприимчивости $\chi(t)$ и коэффициента переноса $L(t)$

*Решение.* В соответствии с установленными в § 3 аналитическими свойствами функции $\chi(\omega)$ полюса ее могут быть расположены только в нижней полуплоскости $\widetilde{\omega}$, как это изображено на рис. 154. Полагая $\chi^*(t) = \chi(t)$, мы имеем $\chi^*(\omega) = \chi(-\omega)$, т. е. каждому полюсу $\widetilde{\omega}_k = \Omega_k - i\gamma_k$ (у нас $\Omega_k > 0$, $\gamma_k > 0$) имеется ему парный $\widetilde{\omega}_k' = -\Omega_k - i\gamma_k$. Объединяя эти пары в одно слагаемое, имеем для дииамической восприимчивости

$$\chi(\omega) = \sum_k i a_k \gamma_k \left( \frac{1}{\omega - \Omega_k + i\gamma_k} + \frac{1}{\omega + \Omega_k + i\gamma_k} \right), \quad \chi_0 \equiv \chi(0) = \sum_k \frac{2a_k\gamma_k^2}{\Omega_k^2 + \gamma_k^2},$$

а также во временном представлении

$$\chi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\omega) e^{-i\omega t}\, d\omega = \theta(t) \sum_k a_k\gamma_k e^{-\gamma_k t} \left( e^{-i\Omega_k t} + e^{i\Omega_k t} \right) = \theta(t) \sum_k 2a_k\gamma_k e^{-\gamma_k t} \cos(\Omega_k t).$$

Для функции $L$, определяющей токовую реакцию системы, имеем

$$L(\omega) = -i\omega\chi(\omega) = \sum_k \left\{ 2a_k\gamma_k + a_k\gamma_k \left( \frac{\Omega_k - i\gamma_k}{\omega - \Omega_k + i\gamma_k} - \frac{\Omega_k + i\gamma_k}{\omega + \Omega_k + i\gamma_k} \right) \right\}.$$

Переходя к $t$-представлению, получаем

$$L(t) = \sum_k \left\{ 2a_k\gamma_k\, \delta(t) + 2a_k\gamma_k e^{-\gamma_k t} \left( \Omega_k \sin(\Omega_k t) - \gamma_k \cos(\Omega_k t) \right) \cdot \theta(t) \right\}$$

или

$$L(t) = \sum_k 2a_k\gamma_k \left\{ \delta(t) - \theta(t) \sqrt{\Omega_k^2 + \gamma_k^2}\, e^{-\gamma_k t} \cos(\Omega_k t - \varphi_k) \right\},$$

где $\varphi_k = \operatorname{arctg}(\Omega_k/\gamma_k)$. Графики $\chi(t)$ и $L(t)$ схематически приведены на рисунках 172 *а* и *б* (включая функцию $\delta(t) = \lim_{\tau\to 0} \delta(t-\tau)$). $\triangleright$

**Задача 23.** Для рассмотренной в предыдущей задаче модели $\chi(\omega)$, в которой ради простоты оставлено только одно слагаемое, исследовать предельный случай $\gamma \to \infty$, соответствующий мгновенной реакции системы на воздействие (или очень медленно изменяющемуся внешнему воздействию).

*Решение.* Так как величина $1/\gamma$ по физическому смыслу есть время памяти среды о воздействии на нее, то в качестве физически осмысленного параметра разложения следует выбрать величину $\Omega/\gamma \ll 1$ (т. е. характерный период квазистационарного процесса $T = 2\pi/\Omega \gg 1/\gamma$ значительно больше времени памяти). Беря по частям интеграл интересующей нас конструкции, имеем

$$I(\gamma \mid \varphi(t)) \equiv \int_0^\infty \gamma e^{-\gamma t}\varphi(t)\,dt = -e^{-\gamma t}\varphi(t)\Big|_{t=0}^{\infty} + \int_0^\infty e^{-\gamma t}\varphi'(t)\,dt = \varphi(0) + \frac{1}{\gamma} I(\gamma \mid \varphi'(t)),$$

поэтому первые члены разложения по степеням $1/\gamma$ имеют вид

$$I(\gamma|\varphi(t)) = \varphi(0) + \frac{1}{\gamma}\varphi'(0) + \frac{1}{\gamma^2}\varphi''(0) + \dots .$$

Для реакции системы $\xi(t)$ на возмущение $X(t)$ и вызываемого им тока $J(t)$ получаем

$$\xi(t) = \int_0^\infty \chi(t'')X(t-t'')\,dt'' = 2a\left\{X(t) - \frac{1}{\gamma}X'(t) - \frac{\Omega^2}{\gamma^2}X(t) + \frac{1}{\gamma^2}X''(t) + O\left(\frac{1}{\gamma^3}\right)\right\},$$

$$J(t) = \int_0^\infty L(t'')X(t-t'')\,dt'' = 2a\left\{X'(t) + 2\frac{\Omega^2}{\gamma}X(t) - \frac{1}{\gamma}X''(t) - 5\frac{\Omega^2}{\gamma^2}X'(t) + \frac{1}{\gamma^2}X'''(t) + O\left(\frac{1}{\gamma^3}\right)\right\}.$$

В пределе $\gamma \to \infty$ получаем

$$\xi(t) = \chi_0 X(t), \quad J(t) = \chi_0 X'(t), \quad \chi_0 = 2a,$$

что в терминах функций $\chi(t)$ и $L(t)$ означает, что

$$\chi(t) = \chi_0\,\delta(t), \quad L(t) = -\chi_0\,\delta'(t).$$

Последняя формула согласуется с установленным нами в задаче 21 результатом

$$L_0 = \int_0^\infty L(t)\,dt = 0. \qquad \triangleright$$

**Задача 24.** Определить реакцию системы на периодическое квазистационарное возмущение, полагая для простоты, что динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ на комплексной плоскости $\widetilde{\omega}$ имеет только одну пару полюсов $\widetilde{\Omega} = \pm\Omega - i\gamma$.

*Решение.* Запишем внешнее воздействие на систему $X(t)$ в виде

$$X(t) = X_0 \cos(\Omega_0 t).$$

Тогда в соответствии с формулой Эйлера в $\omega$-представлении имеем

$$X(\omega) = X_0 \cdot \frac{1}{2}\big(\delta(\omega - \Omega_0) + \delta(\omega + \Omega_0)\big).$$

Согласно условию динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ имеет следующую структуру (см. задачу 22):

$$\chi(\omega) = ia\gamma\left(\frac{1}{\omega - \Omega + i\gamma} + \frac{1}{\omega + \Omega + i\gamma}\right), \quad \chi_0 = \frac{2a\gamma}{\Omega^2 + \gamma^2}.$$

В этом же представлении реакция системы выражается как

$$x_\omega = \chi(\omega) \cdot X(\omega),$$

откуда, переходя к $t$-представлению, сразу получаем

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\omega) X(\omega) e^{-i\omega t} d\omega =$$

$$= X_0 a\gamma \frac{1}{2i} \left\{ \frac{1}{\Omega_0 - \Omega - i\gamma} e^{i\Omega_0 t} - \frac{1}{\Omega_0 - \Omega + i\gamma} e^{-i\Omega_0 t} + \frac{1}{\Omega_0 + \Omega - i\gamma} e^{i\Omega_0 t} - \frac{1}{\Omega_0 + \Omega + i\gamma} e^{-i\Omega_0 t} \right\}.$$

Если ввести обозначения

$$\sin\varphi_\pm = \frac{\gamma}{\sqrt{(\Omega_0 \mp \Omega)^2 + \gamma^2}}, \quad \cos\varphi_\pm = \frac{\pm\Omega_0 - \Omega}{\sqrt{(\Omega_0 \mp \Omega)^2 + \gamma^2}},$$

то ответ для $x(t)$ можно представить в достаточно наглядной форме:

$$x(t) = A_+ \cdot \sin(\Omega_0 t + \varphi_+) + A_- \cdot \sin(\Omega_0 t + \varphi_-),$$

где соответствующие амплитуды равны

$$A_\pm = X_0 a \frac{\gamma}{\sqrt{(\Omega_0 \mp \Omega)^2 + \gamma^2}}.$$

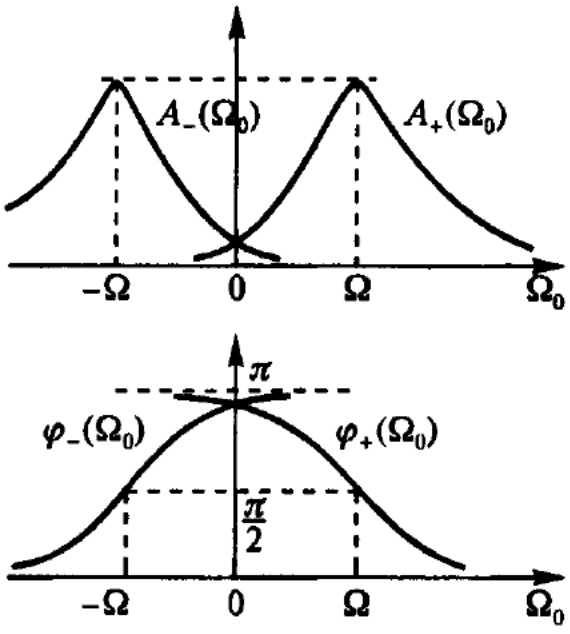



**Рис. 173.** Зависимость амплитуд $A_+(\Omega_0)$ и $A_-(\Omega_0)$ и фаз $\varphi_+(\Omega_0)$ и $\varphi_-(\Omega_0)$ реакции системы от частоты внешнего гармонического возмущения

Меняя частоту внешнего воздействия $\Omega_0$, мы сразу обнаруживаем, что реакция системы $x(t)$ имеет резонанс (рис. 173), типичный для классической теории колебаний, причем параметры этого резонанса непосредственно связаны с координатами той пары полюсов, которую мы оставили в динамической восприимчивости $\chi(\omega)$: резонансная частота и его ширина

$$(\Omega_0)_{\text{рез}} = \Omega, \quad (\Delta\Omega_0)_{\text{рез}} \cong \gamma.$$

Рассмотрим два частных случая. Пусть внешнее возмущение является статическим, т. е. $\Omega_0 = 0$. Тогда

$$\sin\varphi_+ = \sin\varphi_- = \frac{\gamma}{\sqrt{\Omega^2 + \gamma^2}},$$

и мы приходим к естественному результату

$$x(t) = X_0 \cdot 2a \frac{\gamma^2}{\Omega^2 + \gamma^2} = X_0 \cdot \chi_0.$$

Случай, когда в реакции системы на внешнее возмущение нет запаздывания («мгновенная» реакция), соответствует предельному переходу $\gamma \to \infty$. Это дает

$$\chi_0 = 2a, \quad \sin\varphi_\pm = 1, \quad \varphi_\pm = \frac{\pi}{2},$$

поэтому для реакции получаем «квазистатический» предел

$$x(t) = X_0 \chi_0 \cos(\Omega_0 t) = \chi_0 X(t).$$

Чтобы определить токовую реакцию на гармоническое воздействие $X(t) = X_0 \cos(\Omega_0 t)$, мы могли бы исходить из формулы для $L(\omega)$,

$$L(\omega) = -i\omega\chi(\omega) = 2a\gamma + a\gamma\left(\frac{\Omega - i\gamma}{\omega - \Omega + i\gamma} - \frac{\Omega + i\gamma}{\omega + \Omega + i\gamma}\right),$$

а затем рассчитать ток

$$J(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} L(\omega)X_0\cdot\frac{1}{2}\left(\delta(\omega-\Omega_0)+\delta(\omega+\Omega_0)\right)e^{-i\omega t}\,d\omega.$$

Проще, однако, воспользоваться уже полученным нами результатом для $x(t)$. Имеем сразу

$$J(t)=\dot{x}(t)=J_+\cos(\Omega_0 t+\varphi_+)+J_-\cos(\Omega_0 t+\varphi_-),$$

где

$$J_\pm=\Omega_0 A_\pm=X_0\cdot a\gamma\,\frac{\Omega_0}{\sqrt{(\Omega_0\mp\Omega)^2+\gamma^2}}.$$

Графики величин $J_+$ и $J_-$ представлены на рис. 174.

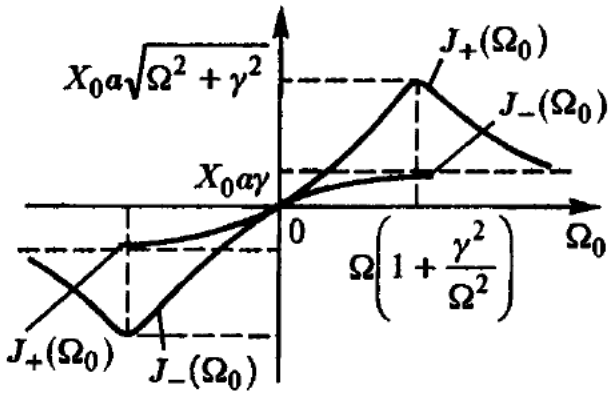



**Рис. 174.** Зависимость амплитуд $J_+(\Omega_0)$ и $J_-(\Omega_0)$ токов от частоты внешнего гармонического возмущения

Частный случай статического возмущения ($\Omega_0=0$) дает

$$J(t)=0.$$

В случае же $\gamma\to\infty$, когда $\varphi_+=\varphi_-=\pi/2$, получаем, что

$$J(t)=-\chi_0 X_0\Omega_0\sin(\Omega_0 t)=\chi_0 X'(t)$$

в полном соответствии с результатами задачи 23. ▷

**Задача 25.** В предположении задачи 24 относительно структуры функции $\chi(\omega)$ определить, как релаксирует реакция системы к стационарной, если периодическое возмущение мгновенно включается в момент $t=0$.

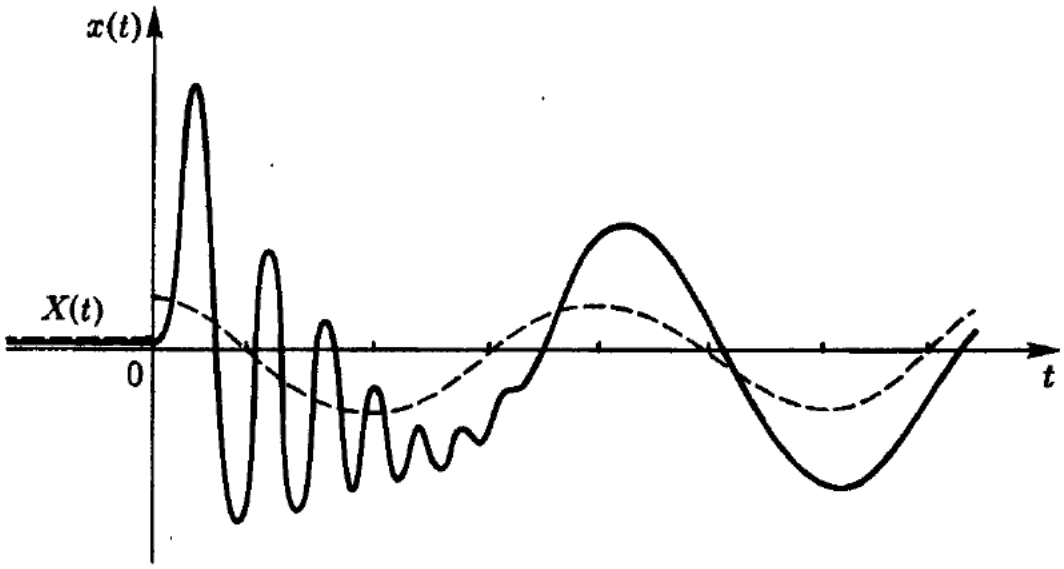



**Рис. 175.** Характер реакции системы на мгновенное включение периодического возмущения

*Решение.* Задачи подобного типа в теории колебаний достаточно традиционны. Согласно условию

$$\chi(t)=\theta(t)\cdot 2a\gamma e^{-\gamma t}\cos(\Omega t),\qquad X(t)=\theta(t)X_0\cos(\Omega_0 t).$$

Поэтому, используя формулу Эйлера и интегрируя по $t''$, получаем для реакции системы

$$x(t)=\int_0^t \chi(t'')X(t-t'')\,dt''=$$

$$=X_0\cdot a\gamma\,\frac{1}{2i}\left\{\frac{1}{\Omega_0-\Omega-i\gamma}\left(e^{i\Omega_0 t}-e^{-\gamma t+i\Omega t}\right)+\frac{1}{\Omega_0+\Omega-i\gamma}\left(e^{i\Omega_0 t}-e^{-\gamma t-i\Omega t}\right)+\text{к. с.}\right\}.$$

Используя принятые в предыдущей задаче обозначения для амплитуд $A_\pm$ и фаз $\varphi_\pm$, получаем

$$x(t) = A_+ \sin(\Omega_0 t + \varphi_+) + A_- \sin(\Omega_0 t + \varphi_-) - e^{-\gamma t}\big(A_+ \sin(\Omega t + \varphi_+) - A_- \sin(\Omega t - \varphi_-)\big).$$

Первые два слагаемых в этой формуле представляют стационарный процесс — колебания с вынуждающей частотой $\Omega_0$, сдвинутые по фазе по отношению к возмущению $X(t)$. Вторые два слагаемых представляют возбуждение неадиабатическим включением возмущения в момент $t = 0$ (в нашем случае — мгновенном) собственных колебаний системы (на рис. 175 мы положили, что их частота $\Omega > \Omega_0$), которые затухают по прошествии времени релаксации $\tau \sim 1/\gamma$. ▷

**Задача 26.** Связать среднюю за период квазистационарного гармонического процесса скорость образования энтропии со сдвигом фазы между возмущением $X(t)$, действующим на систему, и ее реакцией $x(t)$ на это воздействие.

*Решение.* Положим, что внешнее возмущение имеет вид

$$X(t) = X_0 \cos(\Omega_0 t).$$

Тогда реакция системы согласно § 3 запишется как

$$x(t) = \int_0^\infty \chi(t'') \cdot \frac{1}{2} X_0 \left(e^{i\Omega_0(t-t'')} + e^{-i\Omega_0(t-t'')}\right) dt'' = \frac{1}{2} X_0 \left(e^{i\Omega_0 t}\chi(-\Omega_0) + e^{-i\Omega_0 t}\chi(\Omega_0)\right).$$

Выделяя в динамической восприимчивости $\chi(\Omega_0)$ и $\chi(-\Omega_0) = \chi^*(\Omega_0)$ действительную и мнимую части

$$\chi(\pm\Omega_0) = \chi'(\Omega_0) \pm i\chi''(\Omega_0),$$

получим

$$x(t) = X_0 \cdot \left(\chi'(\Omega_0)\cos(\Omega_0 t) + \chi''(\Omega_0)\sin(\Omega_0 t)\right) = X_0 \big|\chi(\Omega_0)\big| \cos(\Omega_0 t - \varphi),$$

где

$$\big|\chi(\Omega_0)\big| = +\sqrt{\chi'^2(\Omega_0) + \chi''^2(\Omega_0)},$$

и мы ввели сдвиг фазы $\varphi$ такой, что

$$\sin\varphi = \frac{\chi''(\Omega_0)}{\big|\chi(\Omega_0)\big|}, \quad \cos\varphi = \frac{\chi'(\Omega_0)}{\big|\chi(\Omega_0)\big|}.$$

Для среднего за период $T_0 = 2\pi/\Omega_0$ изменения энтропии согласно формуле, полученной в § 3, имеем

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \dot{S}(t)\, dt = \frac{1}{2} X_0 \Omega_0 \chi''(\Omega_0) X_0 = \frac{1}{2} X_0 \Omega_0 \big|\chi(\Omega_0)\big| X_0 \cdot \sin\varphi.$$ ▷

**Задача 27.** Считая внешнее периодическое воздействие на систему $X(t) = X(t+T_0)$ и соответствующую ему восприимчивость $\chi(\omega)$ заданными, определить среднее изменение энтропии за период в случае, когда реакция системы уже стала стационарной.

*Решение.* Заданную периодическую функцию $X(t)$ можно представить в виде разложения в ряд Фурье по гармоникам, кратным $\Omega_0 = 2\pi/T_0$,

$$X(t) = \sum_{n=1}^{\infty} X_n \cos(n\Omega_0 t + \varphi_n) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} X_n \left(e^{in\Omega_0 t + i\varphi_n} + e^{-in\Omega_0 t - i\varphi_n}\right).$$

Подставляя это выражение в формулу для тока $J(t)$ и беря интегралы по $t''$, получаем

$$J(t) = \int_0^\infty L(t'')X(t-t'')\, dt'' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} X_n \left(L(n\Omega_0)e^{-in\Omega_0 t - i\varphi_n} + L^*(n\Omega_0)e^{in\Omega_0 t + i\varphi_n}\right).$$

Перемножая эти величины, мы получим скорость роста энтропии $\dot{S}(t)$. В получающейся при этом двойной сумме выделим сразу слагаемые с совпадающими индексами:

$$\dot{S}(t) = X(t)\cdot J(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{4} X_n^2 \left(L(n\Omega_0) + L^*(n\Omega_0) + L(n\Omega_0)e^{-i2n\Omega_0 t - 2i\varphi_n} + L^*(n\Omega_0)e^{i2n\Omega_0 t + i2\varphi_n}\right) +$$

$$+ \sum_{\substack{n,m \\ (n\neq m)}} \frac{1}{4} X_n X_m \left(L(n\Omega_0)e^{-i(n-m)\Omega_0 t - i(\varphi_n - \varphi_m)} + \ldots\right),$$

и учтем, что

$$\frac{\Omega_0}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\Omega_0 t}\,dt = \Delta(n-m) = \begin{cases} 1, & n = m, \\ 0, & n \neq m. \end{cases}$$

Тогда, проинтегрировав $\dot{S}(t)$ по периоду, получим формулу, обобщающую полученную нами ранее в § 3,

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \dot{S}(t)\,dt = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} X_n^2 L'(n\Omega_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} X_n^2 n\Omega_0 \chi''(n\Omega_0). \quad \triangleright$$

**Задача 28.** Для системы, рассмотренной в задаче 24 (периодическое возмущение, динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ имеет два симметрично расположенных полюса $\widetilde{\omega} = \pm\Omega - i\gamma$), определить среднее изменение энтропии за период квазистационарного процесса.

*Решение.* В качестве исходных формул имеем

$$X(t) = X_0 \cos(\Omega_0 t), \quad \chi(\omega) = ia\gamma\left(\frac{1}{\omega - \Omega + i\gamma} + \frac{1}{\omega + \Omega + i\gamma}\right).$$

Динамическую восприимчивость $\chi(\omega)$ можно представить в виде, удобном для выделения действительной и мнимой ее частей:

$$\chi(\omega) = 2a\gamma\,\frac{\gamma(\omega^2 + \Omega^2 + \gamma^2) + i\omega(\omega^2 - \Omega^2 + \gamma^2)}{\left[(\omega - \Omega)^2 + \gamma^2\right]\cdot\left[(\omega + \Omega)^2 + \gamma^2\right]} = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega).$$

Если полюса функции $\chi(\omega)$ на комплексной плоскости $\widetilde{\omega}$ расположены так, что $\Omega^2 < \gamma^2$ (на рис. 176 такой полюс обозначен как $\Omega_\nabla - i\gamma$), то $\omega\chi''(\omega) > 0$ при всех значениях $\omega$, а поэтому реакция системы

$$x(t) = X_0\left|\chi(\Omega_0)\right|\cos(\Omega_0 t - \varphi)$$

будет всегда отставать от возмущающего поля, так как $\varphi > 0$, а среднее за период $T_0 = 2\pi/\Omega_0$ изменение энтропии

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \dot{S}(t)\,dt = \frac{1}{2} X_0^2 \Omega_0 \chi''(\Omega_0)$$

будет всегда положительным.

Если же $\Omega^2 > \gamma^2$ (на рис. 176 такой полюс обозначен $\Omega_\Delta - i\gamma$), то имеется область частот

$$0 < \omega < \sqrt{\Omega^2 - \gamma^2},$$

в которой мнимая часть динамической восприимчивости отрицательна, $\chi''(\omega) < 0$. Мы вернемся к обсуждению этой ситуации в задаче 30. На рис. 176 представлены зависимости фазы $\varphi$ и средней за период скорости изменения энтропии от частоты вынуждающего поля $\Omega_0$ при $\Omega^2 < \gamma^2$ и $\Omega^2 > \gamma^2$. $\triangleright$

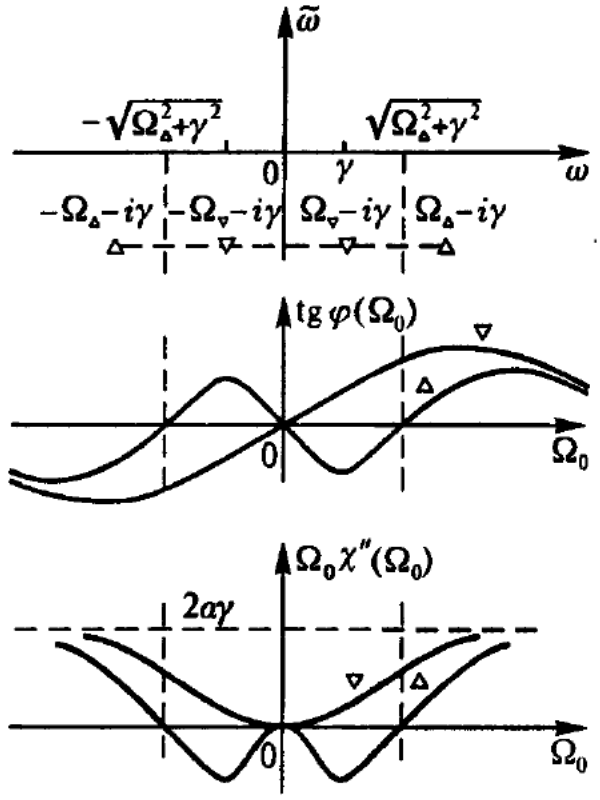



**Рис. 176.** Зависимость от частоты внешнего возмущения фазы реакции системы $x(t)$ и среднего за период производства энтропии в случаях $\Omega^2 < \gamma^2(\nabla)$ и $\Omega^2 > \gamma^2(\Delta)$

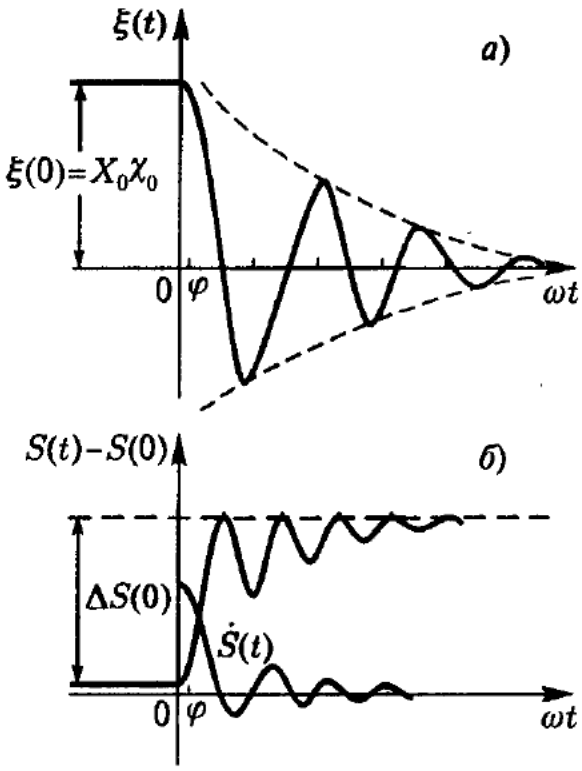



**Рис. 177.** Реакция параметров системы на мгновенное включение постоянного по времени возмущения

**Задача 29.** Определить, как меняется во времени энтропия $S(t)$ системы, рассмотренной в задаче 28 (динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ имеет на плоскости $\tilde{\omega}$ два полюса в точках $\pm\Omega - i\gamma$), если в момент $t = 0$ мгновенно включить постоянное возмущение $X(t) = \theta(t)X_0$.

*Решение.* Поведение реакции системы $x(t)$ на мгновенно включаемое постоянное поле можно определить, не прибегая к полученному ранее (см. задачу 25, случай $\Omega_0 = 0$) решению более общей задачи. Имеем

$$x(t) = \int_0^\infty \chi(t'')X(t-t'')\,dt'' = \int_0^t X_0 \cdot 2a\gamma e^{-\gamma t''}\,\frac{1}{2}\left(e^{i\Omega t''} + e^{-i\Omega t''}\right)dt''.$$

Интегралы берутся элементарно. Обозначая

$$\chi_0 = \frac{2a\gamma^2}{\gamma^2+\Omega^2}, \quad \cos\varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}}, \quad \sin\varphi = \frac{\Omega}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}},$$

получаем

$$x(t) = X_0 \cdot \chi_0\left(1 - e^{-\gamma t}\,\frac{\cos(\Omega t-\varphi)}{\cos\varphi}\right).$$

Целесообразно несколько видоизменить эту формулу. Пусть состояние $x(t)$ при $t \to \infty$ соответствует равновесному состоянию системы, в то время как состояние $x(t)$ при $t < 0$ — это заранее приготовленное (и поддерживаемое полем $-X_0$, которое выключается в момент $t = 0$) отклонение от равновесного состояния. Тогда реакция системы будет характеризоваться величиной (рис. 177 *а*)

$$\xi(t) = x(\infty) - x(t) = X_0\chi_0 e^{-\gamma t}\,\frac{\cos(\Omega t-\varphi)}{\cos\varphi}.$$

Согласно исходным положениям рассматриваемой теории отклонение энтропии от энтропии конечного (при $t \to \infty$) состояния определяется величиной $-\frac{1}{2}\xi(t)\lambda\xi(t)$. Таким образом, имеем (см. § 3)

$$S(t) - S(0) = \frac{1}{2}\xi(0)\lambda\xi(0) - \frac{1}{2}\xi(t)\lambda\xi(t) = \frac{1}{2}X_0^2\chi_0^2\lambda\left(1 - e^{-2\gamma t}\frac{\cos^2(\Omega t - \varphi)}{\cos^2\varphi}\right).$$

Для скорости изменения энтропии получаем, дифференцируя полученное выражение по времени (рис. 177 *б*),

$$\dot{S}(t) = -\lambda\xi(t)\dot{\xi}(t) = Ae^{-2\gamma t}\cos(\Omega t - \varphi)\cos(\Omega t - 2\varphi),$$

где

$$A = X_0^2\chi_0^2\lambda\frac{(\gamma^2 + \Omega^2)^{3/2}}{\gamma^2}.$$ ▷

## Замечание к задачам 28 и 29

При выборе модели для $\chi(\omega)$ мы руководствовались во всем приведенном цикле задач, по существу, двумя соображениями:

а) полюса $\chi(\omega)$ на комплексной $\tilde{\omega}$-плоскости должны располагаться в нижней полуплоскости;
б) при $\gamma \to \infty$ восприимчивость $\chi(t)$ должна соответствовать мгновенной реакции системы на внешнее воздействие.

В последних задачах в модели $\chi(\omega)$ мы ограничились только одной парой полюсов $\tilde{\omega} = \pm\Omega - i\gamma$. Это чисто техническое упрощение, допустимое в линейной теории реакции системы, в которой всегда можно сделать «суперпозицию» слагаемых одинаковой структуры.

Использование разработанной в § 1–3 общей схемы применительно к указанной выше модели привело в задаче 28 к тому, что при $\Omega^2 > \gamma^2$ имеется целый диапазон частот внешнего поля $0 \leqslant \Omega_0 \leqslant \sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}$, для которых в принятой схеме производство энтропии за период оквзалось отрицательным вследствие $\Omega_0\chi''(\Omega_0) < 0$.

В задаче 29 (релаксационный процесс в той же системе) в определенные интервалы времени (например, $\pi/2 < \Omega t - \varphi < \pi$ и т. п.) производство энтропии $\dot{S}(t) < 0$.

С точки зрения общих физических соображений эти результаты неудовлетворительны. Причина их возникновения лежит не столько в выборе модели восприимчивости $\chi(\omega)$, сколько в ограниченности той, по существу, квазистатической теории, которая была предложена в § 1–3: в выражении для $\Delta S$ нет токовых членов, которые как раз в случве $\Omega^2 > \gamma^2$ оказываются существенными. Апериодический вариант $\Omega^2 < \gamma^2$ (или даже просто $\Omega = 0$) вполне может быть уложен в схему квазистатической теории, в которой $\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2$ и $\dot{S} = XJ$.

Случай $\Omega \neq 0$ (т. е. тот случай, когда система обладает собственными резонансными частотами) интересен в физическом отношении, так как он часто реализуется на практике, однако для его непротиворечивого рассмотрения необходимо либо уточнение исходных моментов макроскопической теории, либо вообще отказ от попытки рассмотреть данный случай в рамках полуфеноменологического подхода.

**Задача 30.** Определить, каков должен быть коэффициент $\mu$ в выражении для отклонения энтропии

$$S(t) - S(0) = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2 - \frac{1}{2}\mu J^2, \quad J = \dot{\xi},$$

и какое условие на $\gamma$ (или на $\Omega$) необходимо наложить в модели восприимчивости $\chi(t) = 2a\gamma\cos(\Omega t)\cdot e^{-\gamma t}$, $\Omega \neq 0$, чтобы скорость изменения энтропии при релаксационном процессе, рассмотренном в задаче 29, была бы всегда положительной.

*Решение.* Согласно полученному нами решению

$$\xi(t) = X_0 \frac{2a\gamma}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}} e^{-\gamma t}\cos(\Omega t - \varphi),$$

где

$$\cos\varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}}, \quad \sin\varphi = \frac{\Omega}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}},$$

откуда для тока имеем

$$J(t) = \dot{\xi}(t) = -X_0\cdot 2a\gamma e^{-\gamma t}\cos(\Omega t - 2\varphi).$$

Для скорости изменения энтропии, предложенной в условии задачи, имеем

$$\dot{S} = -\lambda\xi\dot{\xi} - \mu\dot{\xi}\ddot{\xi} = \lambda X_0^2 \frac{4a^2\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}} e^{-2\gamma t}\cdot\cos(\Omega t - 2\varphi)\cdot\left\{\cos(\Omega t-\varphi) + \frac{\mu}{\lambda}(\gamma^2+\Omega^2)\cos(\Omega t - 3\varphi)\right\}.$$

Чтобы это выражение было неотрицательно при любых $t$ (напомним, что вследствие требования термодинамической устойчивости $\lambda > 0$ и $\mu > 0$), необходимо, чтобы тригонометрические функции в качестве сомножителей входили бы в четных степенях. Полагая

$$\frac{\mu}{\lambda}(\gamma^2+\Omega^2) = 1, \quad \text{т. е.} \quad \mu = \frac{\lambda}{\gamma^2+\Omega^2},$$

получаем

$$\dot{S} = \lambda X_0^2 \frac{4a^2\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}}\cdot 2\cdot\frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2+\Omega^2}} e^{-2\gamma t}\cos^2(\Omega t - 2\varphi).$$

Это выражение положительно при всех значениях частоты $\Omega$ внешнего поля. Таким образом, для заданной структуры $\chi(t)$ условие $\dot{S} > 0$ приводит к следующей зависимости отклонения энтропии $\Delta S$ от амплитуд отклонения $\xi(t)$ и соответствующих токов $J = \dot{\xi}(t)$:

$$\Delta S(\xi,\dot{\xi}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Delta S}{\partial\xi^2}\right)_0\xi^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Delta S}{\partial J^2}\right)_0 J^2 + \ldots \cong -\frac{1}{2}\lambda\xi^2 - \frac{1}{2}\frac{\lambda}{\gamma^2+\Omega^2}\dot{\xi}^2.$$

Мы еще раз вернемся к обсуждению проблемы зависимости $\Delta S$ от величины токов в последней задаче следующего цикла. ▷

# § 3. Частотные характеристики и временное поведение системы с одной резонансной частотой

## а) Стационарные колебания системы под действием внешней силы

**Задача 31.** Полагая, что реакция системы на внешнее динамическое воздействие, меняющее некоторую ее характеристику $x$, складывается из трех частей: пропорциональной самой величине $x$ (член $ax$ — типа упругой возвращающей силы), пропорциональной ее производной $\dot{x}$ (член $b\dot{x}$ — типа силы жидкого трения) и пропорциональной второй производной (член $c\ddot{x}$ — типа силы инерции), определить спектральную плотность $x_\omega$, полагая, что процесс изменения величины $x(t)$ под действием гармонического возмущения $F_0\cos(\Omega_0 t)$ стал стационарным.

*Решение.* Положим $a = m\Omega^2$, $b = 2m\gamma$, $c = m$. Тогда коэффициенты при $x$, $\dot{x}$ и $\ddot{x}$ окажутся в точности такими же, как в задаче механики о колебании маятника с трением. Эта задача достаточно хорошо известна. Обозначим $f_0 = F_0/m$, тогда уравнение для отклонения $x(t)$ будет иметь стандартный вид

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \Omega^2 x = f_0 \cos(\Omega_0 t).$$

Решение его для стационарного процесса под действием силы $f_0 e^{i\Omega_0 t}$ имеет вид

$$x(t) = x_0 e^{i\Omega_0 t}, \qquad x_0 = \frac{f_0}{\Omega^2 - \Omega_0^2 + i2\gamma\Omega_0} = f_0 \frac{1}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}} e^{i\varphi},$$

$$\cos\varphi = \frac{\Omega^2 - \Omega_0^2}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}}, \qquad \sin\varphi = \frac{2\gamma\Omega_0}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}}.$$

Беря от него действительную часть, получаем требуемое решение

$$x(t) = f_0 \frac{1}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}} \cos(\Omega_0 t - \varphi),$$

откуда для спектральной плотности имеем

$$x_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} x(t) = f_0 \frac{1}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma\Omega_0^2}} \cdot \frac{1}{2}\left(e^{-i\varphi}\,\delta(\omega + \Omega_0) + e^{i\varphi}\,\delta(\omega - \Omega_0)\right). \quad \triangleright$$

**Задача 32.** Показать, что динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ рассмотренной в предыдущей задаче системы при любых частотах внешнего гармонического воздействия удовлетворяет условию положительности скорости возникновения энтропии за период стационарного процесса.

*Решение.* Учитывая, что внешнее воздействие $f(t) = F(t)/m = f_0 \cos(\Omega_0 t)$ имеет спектральную плотность

$$f_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} f(t) = f_0 \cdot \frac{1}{2}\left(\delta(\omega + \Omega_0) + \delta(\omega - \Omega_0)\right),$$

которая связана со спектральной плотностью отклонения $x_\omega$, полученного в предыдущей задаче, соотношением (см. § 3)

$$x_\omega = \chi(\omega) \cdot f_\omega,$$

получаем, сокращая на $f_0/2$,

$$\frac{1}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}}\left(e^{-i\varphi}\,\delta(\omega + \Omega_0) + e^{i\varphi}\,\delta(\omega - \Omega_0)\right) = \chi(-\Omega_0)\,\delta(\omega + \Omega_0) + \chi(\Omega_0)\,\delta(\omega - \Omega_0).$$

Отсюда после интегрирования по $\omega$, например, от 0 до $+\infty$ имеем

$$\chi(\Omega_0) = \frac{1}{\sqrt{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}} e^{i\varphi}, \quad \chi(-\Omega_0) = \chi^*(\Omega_0).$$

Подставляя значение $\varphi$, полученное в предыдущей задаче, получаем для динамической восприимчивости

$$\chi(\omega) = \frac{\Omega^2 - \omega^2 + i2\gamma\omega}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega).$$

Графики функций $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ достаточно характерны (рис. 178). Ввиду нечетности мнимой части, $\operatorname{Im}\chi(\omega) = \chi''(\omega) = -\chi''(-\omega)$, сразу имеем при любых значениях $\omega$, что

$$\omega\chi''(\omega) \geqslant 0,$$

что и обеспечивает согласно § 3 неотрицательное производство энтропии за период стационарного процесса.

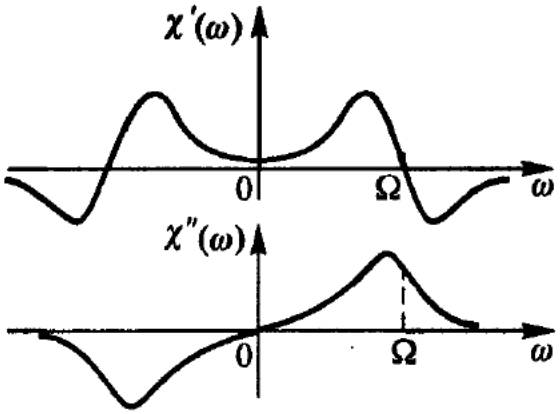



**Рис. 178.** Графики действительной и мнимой частей динамической восприимчивости $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$

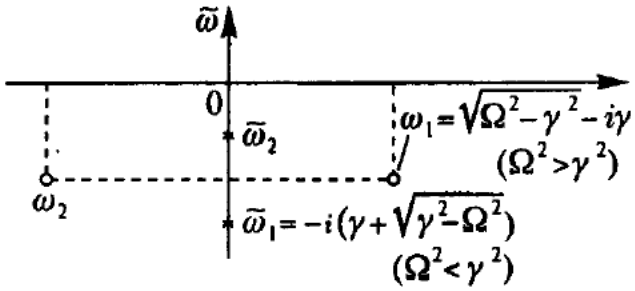



**Рис. 179.** Особенности функции $\chi(\omega)$ на комплексной плоскости $\tilde{\omega}$

Остановимся еще на аналитической структуре полученного выражения для восприимчивости $\chi(\omega)$. Обозначая

$$\omega_{1,2} = \pm\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2} - i\gamma \qquad \text{при} \quad \Omega^2 > \gamma^2,$$

$$\tilde{\omega}_{1,2} = -i\left(\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \Omega^2}\right) \qquad \text{при} \quad \Omega^2 < \gamma^2,$$

имеем из полученного выражения для $\chi(\omega)$, что

$$\chi(\omega) = -\frac{1}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} = \frac{1}{2\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}}\left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega - \omega_2}\right).$$

Полюса функции $\chi(\omega)$ на комплексной плоскости $\tilde{\omega}$ расположены (как это и требовалось в соответстаии с общими установками § 3) в нижней полуплоскости (рис. 179). При уменьшении (мысленном) параметра $\Omega$ до величины, при которой $\Omega^2 = \gamma^2$, полюса $\omega_1$ и $\omega_2$ сближаются друг с другом и оказываются на мнимой оси в точке $-i\gamma$. При дальнейшем уменьшении $\Omega$ ($\Omega^2 < \gamma^2$) полюса $\tilde{\omega}_1$ и $\tilde{\omega}_2$ раздвигаются в разные стороны вдоль мнимой оси. ▷

**Задача 33.** Для предложенной в задаче 30 модели системы определить характер зависимости восприимчивости $\chi(t)$ от времени в случаях, когда реакция системы на внешнее воздействие может проявлять свои резонансные свойства ($\Omega^2 > \gamma^2$) и когда она является чисто апериодической ($\Omega^2 < \gamma^2$).

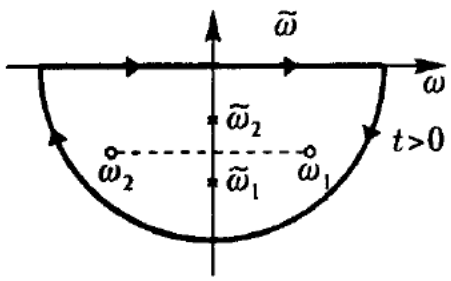



**Рис. 180.** Замыкание контура интегрирования на комплексной плоскости $\tilde{\omega}$ в случае $t > 0$

*Решение.* Ввиду того (см. предыдущую задачу), что в верхней полуплоскости комплексных значений частоты $\tilde{\omega}$ восприимчивость $\chi(\omega)$ особенностей не имеет (рис. 180) и что в соответствии с леммой Жордана в интеграле, определяющем временное представление восприимчивости

$$\chi(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\chi(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\,\frac{1}{2\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}}\left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega - \omega_2}\right),$$

при $t < 0$ путь интегрирования по действительной $\omega$-оси должен быть замкнут сверху, имеем сразу $\chi(t) = 0$ при $t < 0$. В случае $t > 0$ контур замыкается снизу, как это показано на рис. 180. Полагая $\Omega^2 > \gamma^2$ и подсчитывая вычеты в полюсах $\omega_1$ и $\omega_2$, получаем, учитывая, что контур обходится по часовой стрелке (множитель $-2\pi i$),

$$\chi(t) = \frac{1}{2\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}}\, e^{-\gamma t}\cdot i\left(e^{-i\sqrt{\Omega^2-\gamma^2}\,t} - e^{i\sqrt{\Omega^2-\gamma^2}\,t}\right),$$

откуда окончательно для всех $t$

$$\chi(t) = \theta(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}}\, e^{-\gamma t} \sin\left(\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}\, t\right).$$

График этой функции представлен на рис. 181.

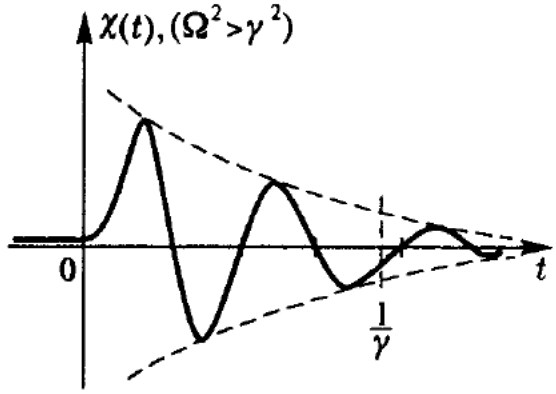



**Рис. 181.** Зависимость от времени обобщенной восприимчивости $\chi(t)$ в случае $\Omega^2 > \gamma^2$

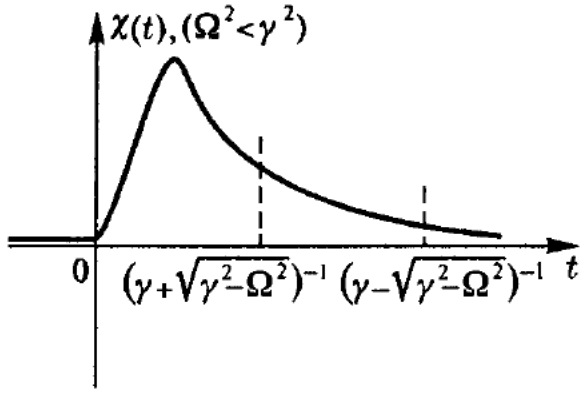



**Рис. 182.** Зависимость от времени обобщенной восприимчивости $\chi(t)$ в случае $\Omega^2 < \gamma^2$

Заметим, что в силу требования (см. § 3) конечности величины

$$\chi_0 = \int_0^\infty \chi(t)\, dt = -\frac{1}{\omega_1 \omega_2} = \frac{1}{\Omega^2} < \infty,$$

параметр $\Omega$ в рассматриваемой нами модели не может быть равным нулю, $\Omega \neq 0$.

В случае $\gamma^2 > \Omega^2$ имеем (рис. 182)

$$\chi(t) = \theta(t) \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - \Omega^2}}\, e^{-\gamma t} \operatorname{sh}\left(\sqrt{\gamma^2 - \Omega^2}\, t\right).$$

Интересно отметить, что, в отличие от моделей $\chi(t)$, рассмотренных в предыдущем цикле задач, предельный переход $\gamma \to \infty$ не приводит к появлению какой-либо $\delta(t)$-образности в функции $\chi(t)$, т. е. рассматриваемая нами модель реакции системы не допускает перехода к варианту мгновенной реакции на внешнее воздействие. ▷

**Задача 34.** Полагая, что рассмотренный в предыдущих задачах стационарный процесс является изотермическим, $\theta = \text{const}$, определить работу внешней периодической силы $F(t) = m f_0 \cos(\Omega_0 t)$ и увеличение энтропии всей системы за период этого процесса $T_0 = 2\pi/\Omega_0$.

*Решение.* Работа внешней силы, связанной с изменением величины $x$, за время $dt$ равна

$$\delta W_{\text{внеш}} = F(t)\, dx = F(t)\dot{x}\, dt.$$

Сама сила $F(t)$ связана с величиной $x(t)$ и ее производными соотношением

$$F(t) = m\ddot{x} + 2m\gamma\dot{x} + m\Omega^2 x.$$

Так как величины

$$\ddot{x}\dot{x}\, dt = \frac{1}{2}\, d(\dot{x})^2, \quad \dot{x}x\, dt = \frac{1}{2}\, dx^2$$

являются полными дифференциалами, то в интеграле по периоду $T_0$ (т. е. по полному циклу изменения величины $x(t)$) сохранится только работа силы трения

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{внеш}} = \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{тр}} = \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} m \cdot 2\gamma(\dot{x})^2\, dt.$$

Подставляя сюда полученное в задаче 31 стационарное решение $x(t) = A\cos(\Omega_0 t - \varphi)$, получаем, что

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{тр}} = m \cdot 2\gamma f_0^2 \frac{\Omega_0^2}{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2} \cdot \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \sin^2(\Omega_0 t - \varphi)\, dt.$$

Учитывая, что среднее от квадрата синуса за период равно 1/2, и учитывая полученное в задаче 32 выражение для мнимой части восприимчивости $\chi''(\omega) = \operatorname{Im}\chi(\omega)$, можем записать полученный результат в виде

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{тр}} = \frac{1}{2} m^2 f_0^2 \cdot \frac{1}{m} \frac{2\gamma\Omega_0}{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2} \cdot \Omega_0 = \frac{1}{2} F_0^2 \chi''(\Omega_0) \cdot \Omega_0.$$

Эта величина непосредственно связана с изменением энтропии всей системы. Действительно, внешняя работа за период, совпадающая с работой по преодолению сил трения, превращается в тепло $\Delta Q$, которое в силу условия изотермичности $\theta = \text{const}$ целиком передается термостату (состояние рассматриваемой системы полностью воспроизводится за цикл $T_0$), приводя к увеличению его термодинамической энтропии на величину $\Delta S_{\text{тд}} = \Delta Q/\theta = \Delta W_{\text{тр}}/\theta$. В § 3, рассматривая изотермические стационарные процессы, мы обозначали $S = \theta S_{\text{тд}}$. Поэтому

$$\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \dot{S}(t)\, dt = \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{тр}} = \frac{1}{2} F_0^2 \cdot \Omega_0 \chi''(\Omega_0),$$

что полностью соответствует полученному в § 3 результату. ▷

**Задача 35.** Приведем одну характерную задачу, непосредственно связывающую изложенный выше материал с известной задачей классической оптики (теории дисперсии), в которой коэффициент преломления оптической среды $n$ связывается с динамической диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\alpha(\omega)$ соотношением $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$. Полагая, что атомы среды под действием проходящего через нее электромагнитного излучения поляризуются (т. е. у каждого атома возникает дипольный момент $e \cdot x(t)$) и что силу «лучистого трения» можно по традиции аппроксимировать членом, пропорциональным первой производной (вместо третьей) по времени от дипольного момента, получить выражения для действительной и мнимой частей $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ и показать, что мнимая часть проницаемости (или поляризуемости $\alpha$, так как $\varepsilon''(\omega) = 4\pi\alpha''(\omega)$) представляет собой отношение потерь на рассеяние света одним кубическим сантиметром среды за период падающего излучения к плотности энергии этого излучения. Плотность числа атомов среды $N/V = 1/v$ считается заданной, температура — постоянной.

*Решение.* Уравнение движения для отклонения $x(t)$, приводящего к возникновению дипольного момента $p(t) = e \cdot x(t)$ атома под действием внешнего периодического поля с электрической компонентой $eE_0 \cos(\Omega_0 t)$, в классической теории имеет тот же вид, что и рассмотренный в задаче 31,

$$m\ddot{x} + 2m\gamma\dot{x} + m\Omega^2 x = eE_0 \cos(\Omega_0 t).$$

Отличие — только в коэффициенте при $\cos(\Omega_0 t)$, в связи с чем заметим, что

$$f_0 = \frac{e}{m} E_0$$

и что спектральная плотность отклонения $x_\omega$

$$x_\omega = \chi(\omega) \cdot f_\omega = \chi(\omega) \frac{e}{m} E_\omega.$$

Так как поляризация $P = \alpha E$ является дипольным моментом единицы объема среды, то в частотном представлении для нее имеем

$$P_\omega = \frac{1}{v} e x_\omega = \alpha(\omega) \cdot E_\omega,$$

где $\alpha(\omega)$ — динамическая поляризуемость среды, откуда для последней получаем ответ

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{mv}\,\chi(\omega).$$

Выражение для восприимчивости $\chi(\omega)$ получено в задаче 31. Для динамической диэлектрической проницаемости отсюда имеем хорошо известные в оптике формулы

$$\operatorname{Re}\,\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) = 1 + 4\pi\,\frac{e^2}{mv}\,\frac{\Omega^2 - \omega^2}{(\Omega^2-\omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2},$$

$$\operatorname{Im}\,\varepsilon(\omega) = \varepsilon''(\omega) = 4\pi\,\frac{e^2}{mv}\,\frac{2\gamma\omega}{(\Omega^2-\omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}.$$

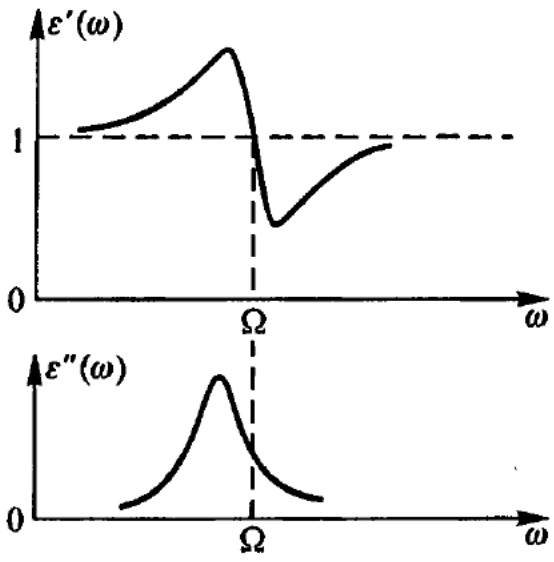



**Рис. 183.** Частотная зависимость действительной и мнимой частей динамической диэлектрической проницаемости

Графики их приведены на рис. 183 (максимум $\varepsilon''(\omega)$ лежит в области $\omega \sim \sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}$). Частота падающего излучения как частота внешнего воздействия у нас обозначалась $\Omega_0$ (т. е. $\omega = \Omega_0$). Учитывая результат задачи 34 для диссипативных потерь за период $T_0 = 2\pi/\Omega_0$ стационарного процесса, имеем в нашем случае для потерь в единице объема среды ($1/v$ диполей в 1 см$^3$) за период

$$\frac{1}{v}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{тр}} = \frac{1}{2}\,\frac{mf_0^2}{v}\,\frac{2\gamma\Omega_0}{(\Omega^2-\Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}\,\Omega_0 T_0 = \frac{1}{4}\,E_0^2\varepsilon''(\Omega_0),$$

откуда и следует известная связь мнимой части динамической диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega)$ (или восприимчивости $\alpha''(\omega) = \varepsilon''(\omega)/(4\pi)$) с плотностью диссипативных потерь энергии

$$\varepsilon''(\Omega_0) = \frac{1}{v}\int_0^{T_0} \delta W_{\text{тр}} \Big/ 2\pi\left(\frac{E_0^2}{8\pi}\right). \qquad \triangleright$$

**Задача 36.** Для рассматриваемой в этом разделе системы (см. задачу 31), полагая, что установившийся под действием внешней силы колебательный процесс является изотермическим, определить, как меняются во времени внутренняя энергия системы, энтропия системы и энтропия термостата.

*Решение.* С целью упрощения окончательных формул будем отсчитывать время от того момента, когда $x(t)$ имеет максимальной значение. Тогда

$$f(t) = f_0\cos(\Omega_0 t + \varphi), \quad x(t) = A\cos(\Omega_0 t), \quad \dot{x}(t) = -A\Omega_0\sin(\Omega_0 t)$$

и т. д., где

$$A = \frac{f_0}{\sqrt{(\Omega^2-\Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}}, \quad \cos\varphi = \frac{\Omega^2-\Omega_0^2}{\sqrt{(\Omega^2-\Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2}}.$$

Работа внешней силы против трения за интервал $(0, t)$ равна

$$\Delta W_{\text{тр}}(t) = \int_0^t m\cdot 2\gamma(\dot{x}(t))^2\,dt = m2\gamma A^2\Omega_0^2\int_0^t \sin^2(\Omega_0 t)\,dt.$$

Эта энергия выделяется в виде тепла, которое в силу изотермичности процесса отводится в термостат. Учитывая выражение для $\chi''(\omega)$, полученное в задаче 32, и беря интеграл по времени, получаем

$$\Delta W_{\text{тр}}(t) = \Delta Q_T(t) = \theta\big(S_{\text{тд}}(t) - S_{\text{тд}}(0)\big)_T =$$

$$= S_T(t) - S_T(0) = \frac{1}{2} F_0^2 \chi''(\Omega_0)\Omega_0\left(t - \frac{\sin(2\Omega_0 t)}{2\Omega_0}\right).$$

Для скорости образования энтропии отсюда имеем величину, положительную при всех $t$:

$$\dot{S}(t) = \frac{d}{dt}\Delta S_T(t) = \frac{1}{2} F_0^2 \chi''(\Omega_0)\cdot\Omega_0\cdot 2\sin^2(\Omega_0 t).$$

Остальная часть работы внешней силы над системой в изотермическом режиме

$$\Delta W(t) = \Delta W_{\text{внеш}}(t) - \Delta W_{\text{тр}}(t) =$$

$$= \int_0^t (m\ddot{x} + m\Omega^2 x)\dot{x}\,dt = \left[\frac{m\dot{x}^2(t)}{2} + \frac{m\Omega^2 x^2(t)}{2}\right]_0^t$$

в соответствии с общими положениями термодинамики связана с изменением свободной энергии системы

$$\Delta\mathscr{F}(t) = \Delta\big(\mathscr{E}(t) - \theta S_{\text{тд}}(t)\big),$$

откуда, полагая, что параметр $\Omega$ не зависит то температуры $\theta$ (так же, как и $m$), и учитывая, что в соответствии со сделанным выбором момента $t = 0$

$$\dot{x}(0) = 0, \quad x(0) = x_0,$$

сразу имеем для изменения внутренней энергии системы $\mathscr{E}(t)$ согласно формуле Гиббса—Гельмгольца

$$\Delta\mathscr{E}(t) = \Delta\mathscr{F} - \theta\frac{\partial\Delta\mathscr{F}}{\partial\theta} =$$

$$= \Delta\mathscr{F} = \frac{m\dot{x}^2(t)}{2} + \frac{m\Omega^2 x^2(t)}{2} - \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2},$$

или

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}\Big|_{\substack{x=0\\ \dot{x}=0}} + \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\Omega^2 x^2}{2} =$$

$$= \mathscr{E}\Big|_{\substack{x=0\\ \dot{x}=0}} + \frac{mA^2(\Omega_0^2+\Omega^2)}{4}\left(1 + \frac{\Omega^2-\Omega_0^2}{\Omega^2+\Omega_0^2}\cos(2\Omega_0 t)\right),$$

в то время как изменения энтропии системы в рассматриваемом режиме вынужденных колебаний не происходит:

$$\Delta S = -\theta\frac{\partial\Delta F}{\partial\theta} = 0, \quad S = \text{const}$$

(по поводу этого результата см. также задачу 37).

Графики всех полученных характеристик приведены на рис. 184. ▷

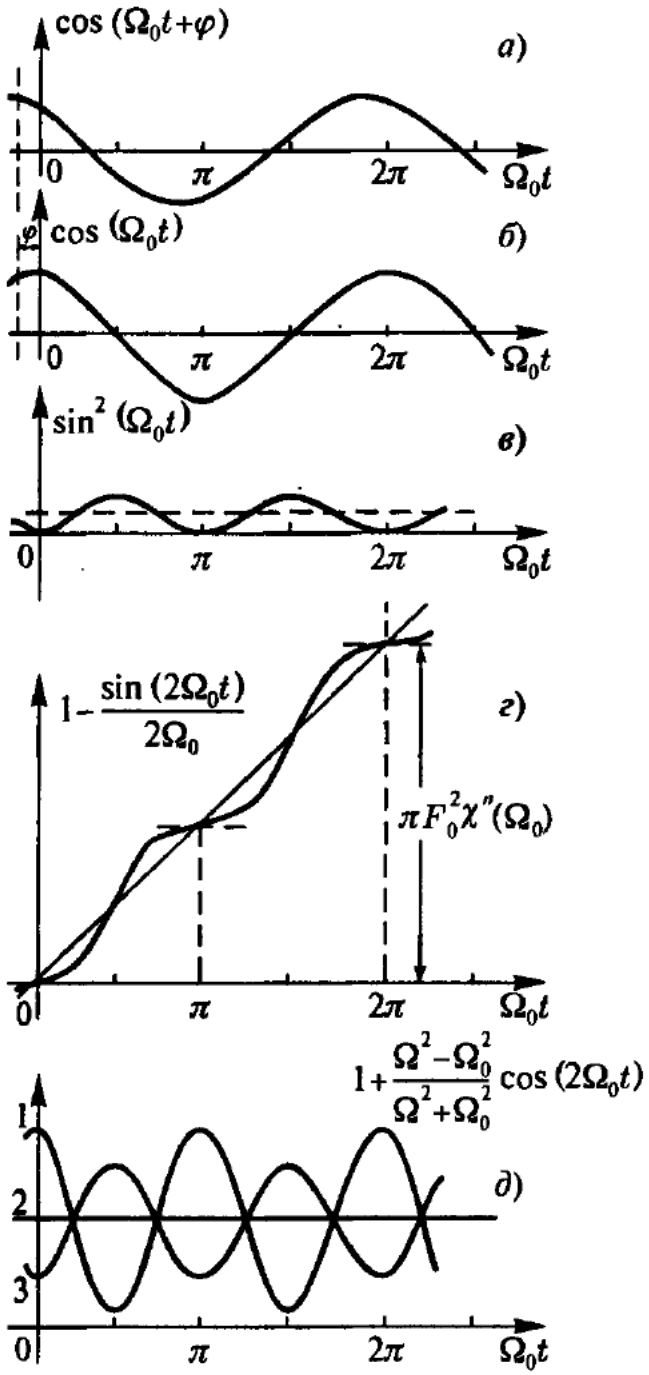



**Рис. 184.** Эволюция характеристик системы в термостате, находящейся под воздействием гармонической силы, в режиме стационарных колебаний: *а*) — внешняя сила $F(t)$; *б*) — реакция системы $x(t)$; *в*) — скорость возрастания энтропии термостата $\dot{S}(t)$ (пунктирная линия — средняя за период скорость роста энтропии); *г*) — энтропия термостата; *д*) — внутренняя энергия системы для случаев $\Omega^2 > \Omega_0^2$, $\Omega^2 = \Omega_0^2$ и $\Omega^2 < \Omega_0^2$ (графики 1, 2 и 3 соответственно)

**Задача 37.** Определить, как изменится энтропия комнаты, если привязанный к ее полу воздушный шарик оторвался и поднялся к потолку (рис. 185). Всю систему считать изолированной, барометрическим распределением плотности воздуха пренебречь, объем комнаты считать значительно большим объема шарика $V$, плотности воздуха и водорода заданы (весом оболочки пренебречь), шарик после отрыва поднимается на высоту $h$.

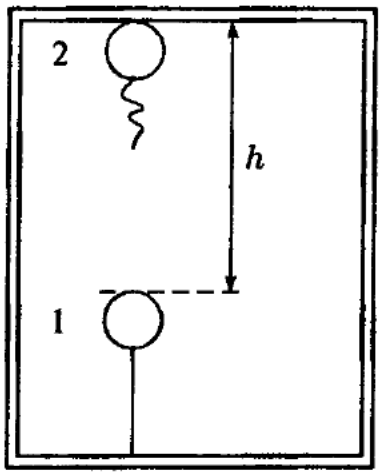



**Рис. 185.** Схема условия задачи 37

*Решение.* Подъемная архимедова сила

$$F = (\rho_{\text{возд}} - \rho_{H_2})gV = \Delta\rho gV$$

в данном случае является внешней силой. Так как в конечном состоянии 2 шарик также покоится, то работа этой силы, равная изменению потенциальной энергии шарика при его подъеме на высоту $h$, целиком уходит на преодоление сил трения, т. е. превращается в тепло, которое передается газу комнаты, играющему роль термостата ($V_{\text{комн}} \gg V$; $\theta \cong \text{const}$). Поэтому для изменения энтропии газа комнаты имеем

$$\Delta S_T = \theta(\Delta S_{\text{тд}})_T = \Delta Q_T = \Delta\rho gVh.$$

У газа шарика термодинамические характеристики (температура, объем и т. д.) не меняются, а так как $\Delta Q = 0$, то не изменяется и его энтропия, $\Delta S = 0$ или $S = \text{const}$. За счет изменения потенциальной энергии шарика произойдет в соответствии с первым началом термодинамики только изменение его внутренней энергии,

$$\mathscr{E}_2 = \mathscr{E}_1 - \Delta\rho gVh.$$

В идейном отношении эти результаты, разумеется, полностью соответствуют результатам более сложной предыдущей задачи. ▷

**Задача 38.** Считая, в отличие от условия задачи 36, что рассматриваемая в этом разделе система сама является изолированной, определить, как изменяется ее температура $\theta(t) = \theta_0 + \Delta\theta(t)$, энтропия и внутренняя энергия, если, как и в задаче 36, считать, что реакция системы на внешнее термодинамическое возмущение стала стационарной. Теплоемкость $C$ (при всех фиксированных термодинамических параметрах, кроме $x$) считается заданной и в рассматриваемом диапазоне температуры не зависящей от ее величины.

*Решение.* Как и в задаче 36, начало отсчета времени $t$ выберем из соображений удобства так, чтобы

$$F(t) = F_0 \cos(\Omega t + \varphi), \quad x(t) = A\cos(\Omega_0 t).$$

Обозначая

$$\frac{1}{2} F_0^2 \chi''(\Omega_0)\Omega_0 = m\gamma A^2\Omega_0^2 = w,$$

имеем для энергии, теряемой на преодоление сил трения за время $t$ и переходящей в тепло $\Delta Q(t)$, которое, в отличие от задачи 36, уже термостату не передается,

$$\Delta W_{\text{тр}}(t) = \int_0^t w \cdot 2\sin^2(\Omega_0 t') \cdot dt' = w\left(t - \frac{\sin(2\Omega_0 t)}{2\Omega_0}\right) = \Delta Q(t).$$

Так как в случае $C = \text{const}$ это тепло $\Delta Q(t) = C\Delta\theta(t)$, то для изменения температуры системы имеем

$$\Delta\theta(t) = \theta(t) - \theta_0 = \frac{w}{C} \cdot \left(t - \frac{2\sin(\Omega_0 t)}{2\Omega_0}\right).$$

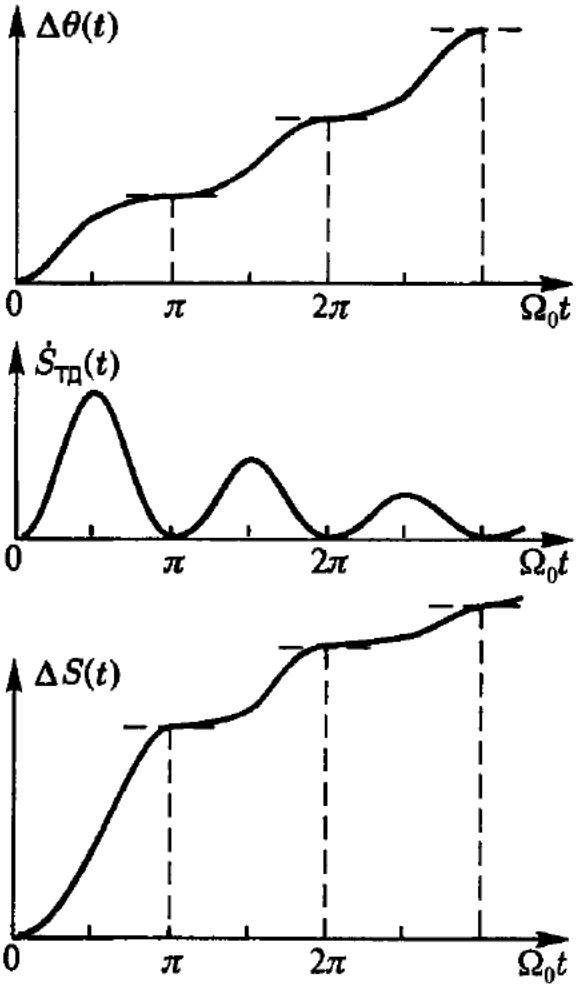



**Рис. 186.** Эволюция изолированной системы, находящейся под воздействием гармонической силы, в режиме стационарных колебаний

С другой стороны, согласно второму началу термодинамики

$$\Delta Q = \Delta W_{\text{тр}} = \int_0^t \theta(t')\delta S_{\text{ТД}}(t') = \int_0^t (\theta_0 + \Delta\theta(t'))\dot{S}_{\text{ТД}}(t')dt'.$$

Дифференцируя по верхнему пределу, получаем для скорости возрастания термодинамической энтропии

$$\dot{S}_{\text{ТД}}(t) = \frac{w \cdot 2\sin^2(\Omega_0 t)}{\theta_0 + \dfrac{w}{C}\left(t - \dfrac{\sin(2\Omega_0 t)}{2\Omega_0}\right)}.$$

Интегрируя по времени, получаем отсюда для изменения самой энтропии

$$\Delta S(t) = \int_0^t \dot{S}(t')\,dt' = C\ln\left\{1 + \frac{w}{C\theta_0}\left(t - \frac{\sin(2\Omega_0 t)}{2\Omega_0}\right)\right\}.$$

Для внутренней энергии получаем ответ, отличающийся от результата задачи 36 только членом, связанным с изменением температуры (величины $\Omega$ и $m$ считаются константами),

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}\Big|_{\substack{x=0\\ \dot{x}=0}} + C\Delta\theta(t) + \frac{m\Omega^2 x^2}{2} + \frac{m(\dot{x})^2}{2} =$$

$$= \mathscr{E}_0 + w\left(t - \frac{\sin(2\Omega_0 t)}{2\Omega_0}\right) + \frac{m f_0^2(\Omega_0^2 + \Omega^2)}{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_0^2} \times$$

$$\times \left(1 + \frac{\Omega^2 - \Omega_0^2}{\Omega^2 + \Omega_0^2}\cos(2\Omega_0 t)\right).$$

При сравнении результатов задачи 36 и 38 мы видим (см. рис. 184 и 186), что отказ от условия $\theta = \text{const}$ требует дополнительных сведений о самой системе, в частности необходимо задание калорического уравнения состояния $C = C(\theta)$. Мы выбрали здесь простейшую возможность $C = \text{const}$ для упрощения результатов. Если бы в задаче 36 термостат был конечным по отношению к той системе, на которую действует вынуждающая сила $F(t)$, то для решения поставленной задачи необходимо было бы задать также и его калорические характеристики. ▷

## б) Релаксационный процесс в системе с одной резонансной частотой

**Задача 39.** Полагая, что в момент $t = 0$ постоянная внешняя сила $F$, поддерживавшая при $t < 0$ постоянное значение отклонения от нуля величины $x(t) = x_0$, выключается, определить, как меняется при $t > 0$ состояние системы, рассматриваемой в данном цикле задач (см. задачу 31 и далее), и ее термодинамические характеристики в случае $\Omega^2 > \gamma^2$ (колебательный режим). Теплоемкость системы считать не зависящей от температуры системы.

*Решение.* Уравнение движения для $x(t)$ при $t > 0$ в данном случае (см. задачу 31) имеет вид

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \Omega^2 x = 0, \quad x(0) = x_0, \quad \dot{x}(0) = 0.$$

Обозначая

$$\omega = +\sqrt{\Omega^2 - \gamma^2}, \quad \sin\varphi = \frac{\gamma}{\Omega}, \quad \cos\varphi = \frac{\omega}{\Omega},$$

имеем известное решение этой частной задачи теории колебаний

$$x(t) = x_0 \frac{\Omega}{\omega} e^{-\gamma t} \cos(\omega t - \varphi), \quad \dot{x}(t) = -x_0 \frac{\Omega^2}{\omega} e^{-\gamma t} \sin(\omega t).$$

Работа силы трения (диссипация энергии) за время $t$ равна

$$\Delta W_{\text{тр}}(t) = \int_0^t m \cdot 2\gamma\dot{x} \cdot \dot{x}\, dt = -\int_0^t m\, d\left(\frac{\Omega^2 x^2}{2} + \frac{(\dot{x})^2}{2}\right) = \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2} - \frac{m\Omega^2 x^2}{2} - \frac{m\dot{x}^2}{2}.$$

Подставляя выражения для $x(t)$ и $\dot{x}(t)$, имеем окончательно

$$\Delta W_{\text{тр}}(t) = \frac{m x_0^2 \Omega^2}{2} \cdot \left[1 - e^{-2\gamma t} \frac{\Omega^2}{\omega^2}\left(1 - \frac{\gamma}{\Omega} \sin(2\omega t - \varphi)\right)\right].$$

Эта энергия целиком превращается в тепло, $\Delta W_{\text{тр}}(t) = \Delta Q(t)$; а так как система сама работы не производит, то согласно первому началу термодинамики эта же величина совпадает с изменением внутренней энергии

$$\Delta\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}(t) - \mathscr{E}_0 = \Delta W_{\text{тр}}(t) = \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2} - \frac{m\Omega^2 x^2}{2} - \frac{m\dot{x}^2}{2}.$$

С другой стороны, зная теплоемкость системы (у нас $C = \text{const}$), можно сразу определить и изменение ее температуры, так как $\Delta Q = C\Delta\theta(t)$,

$$\theta(t) = \theta_0 + \Delta\theta(t) = \theta_0 + \frac{1}{C}\Delta W_{\text{тр}}(t).$$

Согласно второму началу термодинамики $\delta Q = \theta\, dS_{\text{тд}}$, и поэтому

$$\Delta Q(t) = \int_0^t (\theta_0 + \Delta\theta(t'))\dot{S}_{\text{тд}}(t')\, dt' = \int_0^t m \cdot 2\gamma(\dot{x})^2\, dt',$$

откуда, дифференцируя по верхнему пределу, сразу получаем для скорости роста термодинамической энтропии системы

$$\dot{S}_{\text{тд}}(t) = \frac{m \cdot 2\gamma(\dot{x})^2}{\theta_0 + \Delta\theta(t)} = \frac{m x_0^2 \cdot \dfrac{2\gamma\Omega^4}{\omega^2} \cdot e^{-2\gamma t} \cdot \sin^2(\omega t)}{\theta_0\left\{1 + \dfrac{m x_0^2 \Omega^2}{2C\theta_0} \cdot \left[1 - e^{-2\gamma t}\dfrac{\Omega^2}{\omega^2}\left(1 - \dfrac{\gamma}{\Omega}\sin(2\omega t - \varphi)\right)\right]\right\}}.$$

Интегрируя по $t$, получаем (см. аналогичную операцию в задаче 38) для энтропии системы

$$\Delta S_{\text{тд}} = C \ln\left\{1 + \frac{m x_0^2 \Omega^2}{2C\theta_0} \cdot \left[1 - e^{-2\gamma t}\frac{\Omega^2}{\omega^2}\left(1 - \frac{\gamma}{\Omega}\sin(2\omega t - \varphi)\right)\right]\right\}.$$

Все полученные результаты графически представлены на рис. 187.

Представляет особый интерес частный случай, когда

$$C\theta_0 \gg \frac{m x_0^2 \Omega^2}{2}.$$

Дело не только в том, что в этом случае процесс становится изотермическим, $\theta(t) \cong \theta_0 = \text{const}$, и теплоемкость системы $C$ выпадает из рассмотрения, а главным образом в том, что этот случай соответствует всему нашему подходу, исходящему из «малых» отклонений от состояния

равновесия, т. е. основывающемуся на низших членах разложения по степеням $x(t)$. В этом случае имеем

$$\Delta S = \theta_0 \Delta S_{\text{тд}} = \frac{m x_0^2 \Omega^2}{2} \cdot \left[1 - e^{-2\gamma t} \frac{\Omega^2}{\omega^2}\left(1 - \frac{\gamma}{\Omega} \sin(2\omega t - \varphi)\right)\right],$$

или, возвращаясь к величинам $x(t)$ и $\dot{x}(t)$,

$$\Delta S = \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2} - \frac{m\Omega^2 x^2}{2} - \frac{m(\dot{x})^2}{2}.$$

Эта формула соответствует разложению отклонения энтропии от равновесного значения по степеням самого отклонения и его производной

$$S(t, x, \dot{x}) = S(0) - \frac{1}{2}\lambda x^2 - \frac{1}{2}\mu \dot{x}^2.$$

Таким образом, мы в явном виде получили не только член $\sim x^2$, но и токовый член $\sim \dot{x}^2$ с коэффициентами $\lambda = m\Omega^2$ и $\mu = m$, причем если в квазистатической теории токовый член

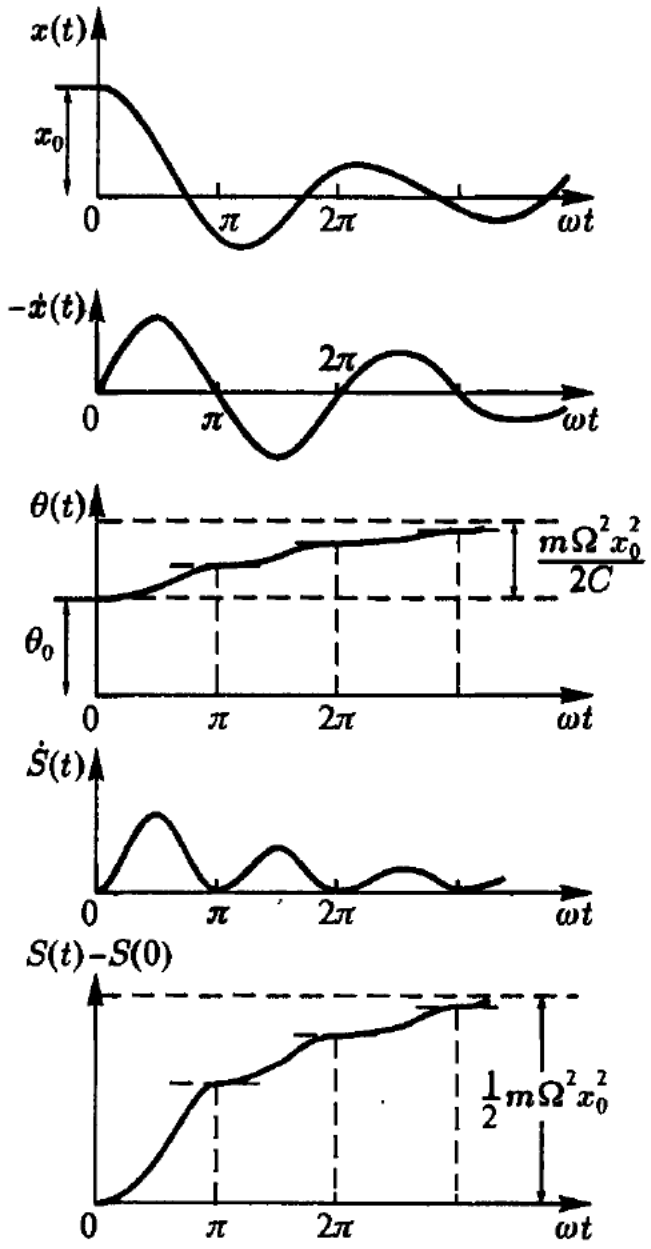



**Рис. 187.** Релаксация характеристик системы после снятия постоянного возмущения в случае $\Omega^2 > \gamma^2$ (колебательная релаксация)

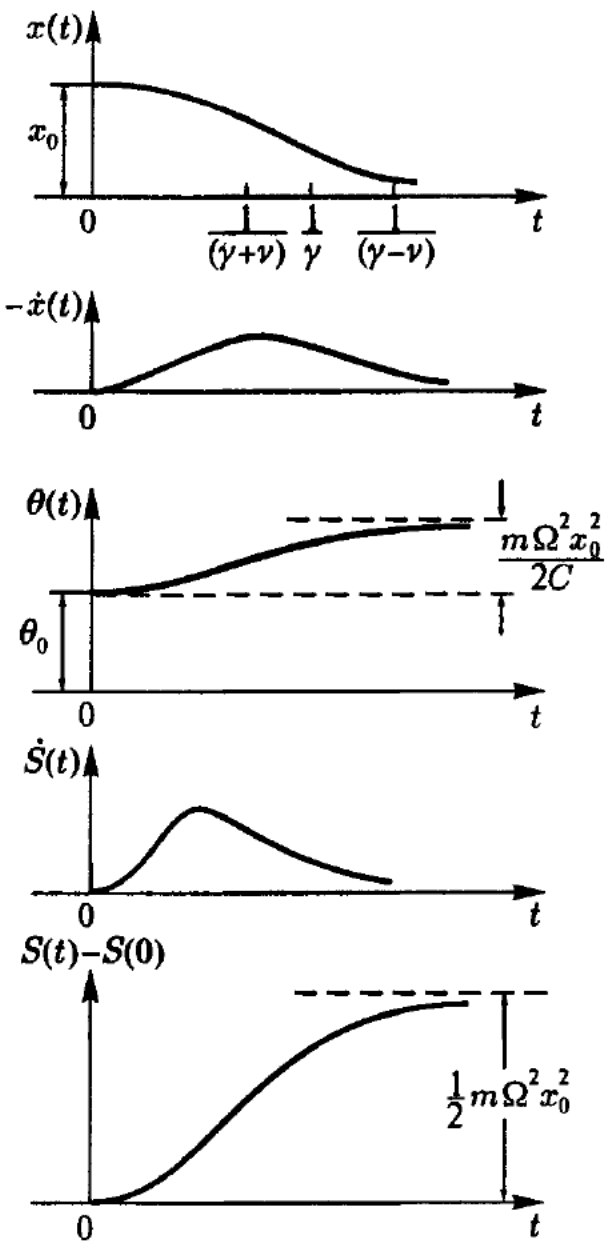



**Рис. 188.** Релаксация характеристик системы после снятия постоянного возмущения в случае $\Omega^2 < \gamma^2$

отбрасывается, то тут он дает вклад

$$\frac{m(\dot{x})^2}{2} = \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2}\, e^{-2\gamma t}\, \frac{\Omega^2}{\Omega^2-\gamma^2}\, \sin^2\left(\sqrt{\Omega^2-\gamma^2}\, t\right),$$

имеющий тот же порядок, что и первый член $m\Omega^2 x^2/2$, так как $\Omega^2/(\Omega^2-\gamma^2) > 1$.

Отметим, что, несмотря на колебательный характер релаксационного процесса, энтропия системы $S(t)$ меняется только в сторону возрастания, $\dot{S} \geqslant 0$ (т. е. энтропия не имеет «инерции», чтобы самой заколебаться). Эта же ситуация наблюдалась и в стационарных задачах. Интересно в связи с этим вспомнить замечание, сделанное к задаче 30. Если полученную выше формулу для $\Delta S$, пользуясь очевидным соотношением $\omega^2 = \Omega^2 - \gamma^2$, записать в виде

$$\Delta S = -\frac{m\Omega^2}{2}\left(x^2 + \frac{1}{\omega^2+\gamma^2}(\dot{x})^2\right),$$

то получим в точности то выражение, которое ввели (чисто эвристически) в задаче 30 для модели восприимчивости $\chi(t) = 2a\gamma e^{-\gamma t}\cos(\Omega t)$, исходя из требования $\dot{S} > 0$ (в задаче 30 буква $\Omega$ использована вместо принятой в данном разделе $\omega$). ▷

**Задача 40.** Рассмотреть поставленные в условии предыдущей задачи вопросы в предположении $\Omega^2 < \gamma^2$ (**апгармонический режим**).

*Решение.* Обозначая $\nu = \sqrt{\gamma^2-\Omega^2}$ (заметим сразу, что $\nu < \gamma$), имеем

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma t}\left(\operatorname{ch}(\nu t) + \frac{\gamma}{\nu}\operatorname{sh}(\nu t)\right), \quad \dot{x}(t) = -x_0 e^{-\gamma t}\,\frac{\Omega^2}{\nu}\operatorname{sh}(\nu t).$$

Поэтому для диссипации энергии за время $(0, t)$ получаем

$$\Delta W_{\text{тр}}(t) = \int_0^t 2m\gamma(\dot{x})^2\, dt = \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2} - \frac{m\Omega^2 x^2}{2} - \frac{m(\dot{x})^2}{2} =$$

$$= \frac{m\Omega^2 x_0^2}{2}\left[1 + e^{-2\gamma t}\,\frac{\Omega^2}{\nu^2}\left(1 - \frac{\gamma^2}{\Omega^2}\operatorname{ch}(2\nu t) - \frac{\nu\gamma}{\Omega^2}\operatorname{sh}(2\nu t)\right)\right].$$

Для температуры системы, как и в предыдущей задаче, имеем

$$\theta(t) = \theta_0 + \frac{1}{C}\Delta W_{\text{тр}}(t).$$

Аналогично для скорости образования энтропии и для нее самой получаем

$$\dot{S}_{\text{тд}}(t) = \frac{\dfrac{mx_0^2}{\nu^2}\, 2\gamma\Omega^4\, e^{-2\nu t}\operatorname{sh}^2(\nu t)}{\theta_0\left\{1 + \dfrac{1}{C\theta_0}\Delta W_{\text{тр}}(t)\right\}},$$

$$\Delta S_{\text{тд}}(t) = \int_0^t \dot{S}_{\text{тд}}(t')\, dt' = C\ln\left\{1 + \frac{1}{C\theta_0}\Delta W_{\text{тр}}(t)\right\},$$

и наконец, в приближении

$$C\theta_0 \gg \frac{mx_0^2\Omega^2}{2},$$

как и в предыдущей задаче, имеем

$$\theta_0 \Delta S_{\text{тд}} = \Delta S = \Delta W_{\text{тр}}(t).$$

В отличие от задачи 39 (ср. рис. 187 и рис. 188) здесь реакция системы и поведение ее термодинамических характеристик носит явно ангармонический характер. Если сравнить вклады в $\Delta S(x, \dot{x})$ от традиционного члена $-\frac{1}{2}\lambda x^2$ и токового члена $-\frac{1}{2}\mu\dot{x}^2$, то в случае сильной ангармоничности, когда $\gamma^2 \gg \Omega^2$ (напомним, что $\Omega \neq 0$), токовый член оказывается в $\Omega^2/(\gamma^2 - \Omega^2) \cong (\Omega/\gamma)^2$ раз меньшим первого, и им можно пренебречь, перейдя таким образом к квазистатическому варианту теории. ▷

## в) Некоторые итоги рассмотрения системы типа гармонического осциллятора с затуханием (задачи 31–40)

1) Несмотря на предположение о существовании у функции $\chi(\tilde{\omega})$ только одной пары полюсов (или, что то же, одной резонансной частоты), исследуемая модельная система оказалась вполне «физической», и отдельные моменты ее рассмотрения допускали наглядную интерпретацию.

2) Полученная формула для динамической восприимчивости $\chi(\omega)$ удовлетворяет всем общим требованиям, включая принцип причинности, однако она не обобщается на случай мгновенной (по времени $\delta(t)$-образной) реакции системы на воздействие $F(t)$.

3) Рост энтропии в замкнутой системе связывается с тем теплом, которое выделяется в системе вследствие имеющегося в системе «трения». Микроскопический механизм этого процесса в феноменологической теории не вскрывается. Это тепло может передаваться термостату (тогда $\theta_{\text{сист}} = \text{const}$), может идти на нагревание самой системы ($\Delta\theta(t) \neq 0$).

4) Рассмотренная модель достаточно убедительно показывает, что исходное выражение (см. § 1) для квазистатического отклонения энтропии $\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2$ в случае, когда в системе возможны колебательные процессы, явно недостаточно: эта величина определяется не только заданием «координат» $\xi$, но и значениями соответствующих им токов $J = \dot{\xi}$,

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\lambda\xi^2 - \frac{1}{2}\mu J^2,$$

причем для величин $\lambda$ и $\mu$ были получены выражения, связывающие их с параметрами, характеризующими собственную частоту $\Omega$ и свойство инерции (аналог массы $m$) отклонения данного типа.

В рамках феноменологического подхода, однако, не ясно, как обобщить весь формализм, предложенный в § 1, на случай, когда $\Delta S$ зависит не только от $\xi$, но также и от $J$. «Отгадывание» путей такого обобщения на полуфеноменологическом уровне вряд ли целесообразно, так как имеется вполне естественный и технически разработанный выход, основанный на использовании микроскопической теории, в частности, метода двухвременных статистических функций Грина, непосредственно связанных с соответствующими обобщенными восприимчивостями $\chi(\omega)$.

# Глава 5

# Кинетические уравнения в статистической механике

Микроскопическая теория неравновесных статистических систем является одним из самых сложных разделов теоретической и математической физики. Даже если оставить в стороне прикладные проблемы (как всегда многочисленные и переполненные техническими трудностями), все равно в этой теории останется целый ряд до сих пор не до конца выясненных вопросов теоретического плана и не полностью доказанных положений.

История кинетической теории началась более ста лет назад, когда Людвиг Больцман написал свое знаменитое кинетическое уравнение и получил с его помощью некоторые общие следствия, касающиеся эволюции системы в целом. Это уравнение явилось не только первым кинетическим уравнением, оно и по сей день остается одним из самых сложных в математическом отношении уравнений кинетической теории. Свой физический анализ молекулярно-кинетических явлений и идеи теоретического подхода к их исследованию Больцман обобщил в монографии «Лекции по теории газов» (1896), которая до сих пор не потеряла своей научной значимости. Эти идеи не были восприняты современниками, даже больше, встретили непонимание (поэтому Больцман, сознавая свое «бессилие пред лицом мнения, разделяемого большинством», и относился к упомянутой монографии, по существу, как к своему научному завещанию).

Дело даже не в том, что во второй половине прошлого века развитие молекулярно-кинетических представлений в кругах «официальной физики» считалось бесплодным и почти ненаучным занятием, просто, как показала история, высказанные Больцманом идеи кинетической теории значительно опередили свое время. Напомним, что второй крупнейший шаг в становлении статистической физики как науки — формулировка всей равновесной статистической механики Джосайей Гиббсом — произошел только в начале XX в., т. е. почти 30 лет после основополагающих работ Больцмана по кинетической теории.

Третьим этапным моментом становления современной статистической механики, который пришелся уже на середину XX в., явились работы академика Н. Н. Боголюбова (в частности, его непревзойденная по емкости работа «Проблемы динамической теории в статистической физике», 1946), который поднял статистическую теорию на совсем иной уровень, соединив высокую математическую технику проводимых исследований с последовательной физической идеологией. Все последующее развитие статистической механики неравновесных систем основывается на идеях Боголюбова (в тех или иных модификациях) как в классической области, так и при исследовании квантовых статистических систем.

В связи со сказанным выше становятся понятными те трудности, которые встают перед нами в данной главе. И дело здесь даже не только в богатой истории. С одной стороны, хочется сохранить обязательную для учебного курса логику идей, с другой — не перегружать изложение математическими «сложностями», за которыми

могут полностью скрыться те даже не всегда очень сложные физические представления, которые используются в каком-либо конкретном исследовании. Поэтому мы отберем только самые доступные (а потому и достаточно распространенные) методы и задачи кинетической теории, ограничимся рассмотрением только низших приближений и в некоторых (немногих) случаях качественными пояснениями заменим математические расчеты.

Исходным уровнем принимаемого нами динамического подхода к кинетической теории является механика с ее законами движения (этому будет посвящен § 1 настоящей главы). Затем, используя идеи Боголюбова об иерархии релаксационных процессов в системах многих тел, мы перейдем к более грубому описанию системы в кинетической (а затем и гидродинамической) шкале времени. Идея последовательного огрубления шкалы времени нам уже знакома, она оправдала себя при рассмотрении броуновского движения в гл. 2. Однако следует сразу оговориться, что теперь речь будет идти о совсем других временных и пространственных масштабах: они будут характеризовать не особенности броуновского движения, а ту «среду», которая в гл. 2 окружала крупную броуновскую частицу, воздействовала на нее случайным образом, но сама при этом считалась уже равновесной. При этом для характеристики молекулярной среды нам нужно было знать о ней до чрезвычайности мало: помимо ее температуры только коэффициент вязкости $\eta$, т. е. характеристику, возникающую на последнем, гидродинамическом этапе ее эволюции как самостоятельной системы. Мы же в этой главе будем рассматривать и более ранние этапы ее эволюции.

Наконец, рассматривая кинетику статистической системы, мы ограничимся в основном исследованием классического случая. Во-первых, это технически менее сложно, чем рассмотрение общего квантового случая; во-вторых, все системы типа жидкости или газа из молекул являются практически невырожденными, и классический подход является для них хорошим приближением (исключение в этом смысле составляют такие физические системы, как жидкий He-II, — единственная существенно квантовая бозе-система из частиц, и электронный газ в металлах, некоторые проблемы для которого нам все же удастся рассмотреть); и, в-третьих, классические системы достаточно «наглядны», что тоже немаловажно (особенно если это касается учебного курса).

## § 1. Микроскопическое состояние системы и его эволюция

### а) Общий случай

Обратимся сначала к общей схеме квантовой механики. Согласно принятым представлениям микроскопическое состояние $k$ считается заданным, если задана соответствующая ему волновая функция $\Psi_k(x, t)$ Ради наглядности будем полагать, что в случае системы $N$ тел условный аргумент волновой функции $\Psi_k$ представляет собой совокупность координат $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$ (или импульсов $\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N$) и спиновых индексов $\sigma_1, \ldots, \sigma_N$ (если частицы, составляющие систему, имеют спин, не равный нулю). Введем систему $N$-частичных базисных функций $\{\psi_n(x)\}$ и представим волновую функцию $k$-го состояния системы в виде разложения

$$\Psi_k(x, t) = \sum_n \Phi_k(n, t)\psi_n(x).$$

Совокупность коэффициентов разложения $\Phi_k(t) = \{\Phi_k(n, t)\}$ определяет вектор с компонентами $\Phi_k(n, t)$ в бесконечном гильбертовом пространстве, характеризую-

щий данное $k$-е состояние системы. Способ фиксации микроскопического состояния системы с помощью волновой функции (или, что то же, вектора состояния) называют заданием состояния как «чистого» квантовомеханического состояния.

Среднее значение какой-либо динамической величины $F$, которое сопоставляется с наблюдаемым значением величины $F$ в случае, когда система находится в заданном состоянии $k$, выражается как квантовомеханическое среднее

$$\langle k|F|k\rangle \equiv (\Psi_k^*, \hat{F}\Psi_k) = \sum_{(x)} \Psi_k^*(x,t)\hat{F}\Psi_k(x,t) = \sum_{nn'} \Phi_k(n,t)\Phi_k^*(n',t)\langle n'|F|n\rangle,$$

где матрица

$$\langle n'|F|n\rangle \equiv (\psi_{n'}^*, \hat{F}\psi_n) = \sum_{(x)} \psi_{n'}^*(x)\hat{F}\psi_n(x)$$

определяет оператор $\hat{F}$ в $n$-представлении.

Эволюция системы (т. е. эволюция волновой функции, описывающей состояние системы) определяется уравнением Шредингера (E. Schrödinger, 1926), которое по отношению к вектору состояния $\Phi_k(t)$ можно записать вместе с его формальным решением как

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Phi_k(t) = \hat{H}\Phi_k(t); \quad \Phi_k(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\}\Phi_k(0),$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона системы. Эта запись условна, но для наших целей она весьма удобна. По отношению к компонентам вектора $\Phi_k(t)$ это «одно» уравнение превращается в бесконечную систему линейных уравнений

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Phi_k(n,t) = \sum_{n'}\langle n|H|n'\rangle\Phi_k(n',t).$$

Введем теперь для описания того же чистого состояния $k$ системы оператор $\rho_k$, определяя его с помощью матричного представления

$$\langle n|\rho_k|n'\rangle = \Phi_k(n,t)\Phi_k^*(n',t).$$

Каждый элемент этой в общем случае бесконечной квадратной (если «квадрат» вообще может быть «бесконечным») матрицы можно представить как результат умножения $n$-го элемента столбца из компонент $\Phi_k(t) = \{\Phi_k(n'',t)\}$ на $n'$-й элемент строки $\Phi_k^+(t) = \{\Phi_k^*(n'',t)\}$, а сам оператор можно представить в виде своеобразного «прямого» произведения вектора $\Phi_k(t)$ на эрмитово ему сопряженный $\Phi_k^+(t)$:

$$\rho_k(t) = \Phi_k(t) \otimes \Phi_k^+(t).$$

Тогда в соответствии с формальным решением уравнения Шредингера для $\Phi_k(t)$, эволюция оператора $\rho_k(t)$ будет определяться соотношением

$$\rho_k(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\}\Phi_k(0)\otimes\Phi_k^+(0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\}\rho_k(0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\},$$

откуда сразу (достаточно продифференцировать $\rho_k(t)$ по времени) следует и уравнение движения, замкнутое относительно оператора $\rho_k$:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\rho_k(t) = \hat{H}\rho_k(t) - \rho_k(t)\hat{H}.$$

Во избежание недоразумений сразу отметим, что оно является уравнением движения для оператора $\rho_k(t)$ в шредингеровском представлении, хотя внешне и напоминает

(знак не тот) уравнение движения для оператора динамической величины, записанного в представлении Гейзенберга (оператор $\rho_k(t)$ не является оператором динамической величины, он определяет состояние системы, а в математическом отношении является проекционным оператором специального типа).

Средние значения сразу определяются с помощью $\rho_k$ и соответствующих сверток:

$$\langle k|F|k\rangle = \sum_{nn'}\langle n|\rho_k|n'\rangle\langle n'|F|n\rangle = \sum_{n}\langle n|\rho_k F|n\rangle = \mathrm{Sp}\,\{\rho_k\widehat{F}\}$$

(операция Sp от конкретного выбора $n$-представления уже не зависит). Оператор $\rho_k$ называется оператором *матрица плотности* для чистого квантовомеханического состояния $k$. Он был введен фон Нейманом (J. Neumann, 1927). Формализмы, связанные с использованием волновой функции или оператора $\rho_k$, в квантовой механике чистых состояний полностью эквивалентны (мы ввели $\rho_k$ с помощью векторов $\Phi_k$ и $\Phi_k^+$; читатели могут самостоятельно произвести обратный переход, «восстановив» по $\rho_k$ вектор $\Phi_k$ с точностью до несущественного фазового множителя).

Однако Нейман развил свои представления дальше, показав, что микроскопическое состояние квантовой системы можно определить как смешанное состояние. Его определение реализуется следующим образом:

а) задается набор $\{\Psi_k\}$ чистых состояний, в которых может находиться данная система;

б) задается набор вероятностей $\{w_k\}$, $\sum\limits_k w_k = 1$, таких, что каждое $w_k$ определяет вероятность обнаружить систему в $k$-м чистом состоянии.

Если микроскопическое состояние задано указанным выше способом, то среднее значение динамической величины $F$, которому соответствует ее наблюдаемая величина, определяется как среднее от квантовомеханических средних:

$$\overline{F} = \sum_k w_k\langle k|F|k\rangle.$$

Если определить по Нейману матрицу плотности $\rho$ для смешанного состояния (или *статистический оператор* $\rho$) как

$$\rho = \sum_k w_k\rho_k,$$

то среднее $\overline{F}$ запишется в виде

$$\overline{F} = \mathrm{Sp}\left\{\sum_k w_k\rho_k\widehat{F}\right\} = \mathrm{Sp}\,\{\rho\widehat{F}\}.$$

Эволюция системы в том же шредингеровском представлении определяется (мы считаем величины $w_k$ не зависящими от $t$) эволюцией каждого из операторов $\rho_k$:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\rho = \sum_k w_k\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\rho_k\right) = \sum_k w_k(\widehat{H}\rho_k - \rho_k\widehat{H}),$$

или

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\rho = \widehat{H}\rho - \rho\widehat{H}, \quad \rho(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t\right\}\rho(0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t\right\}.$$

Это уравнение часто называют квантовым уравнением Лиувилля (хотя сам Лиувилль, живший за сто лет до появления квантовой механики, к ней прямого отношения не имел; см. п. б) настоящего параграфа) и записывают в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\widehat{H}, \rho\}_{\text{кв}} \equiv \frac{\widehat{H}\rho - \rho\widehat{H}}{i\hbar}.$$

Приведем один частный, но принципиально важный пример структуры смешанного состояния. Имея дело со статистическими системами, мы должны помнить, что в число обязательных для них признаков входит существование равновесного состояния. В соответствии с нулевым началом термодинамики это состояние является предельным для эволюционного процесса, в котором участвует статистическая система. Уравнение Лиувилля справедливо и для нетермодинамических систем (еще раз напомним, что оно является уравнением механики). Если мы положим в нем $\partial\rho/\partial t = 0$ (этому условию удовлетворяют не только равновесное, но и любые стационарные состояния системы), то получим $[\widehat{H}, \rho] = 0$. Этому «уравнению» удовлетворяет любая функция от гамильтониана $\widehat{H}$ и всех коммутирующих с ним операторов динамических величин (т. е. любая функция интегралов движения, характерных для данной системы).

Но нам не надо «гадать», что это за функция: мы знаем наперед, что равновесному состоянию статистической системы соответствует гиббсовская структура смешанного состояния. Полагая, что индекс $n$ соответствует энергетическому представлению, т. е.

$$\widehat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x), \quad \langle n'|H|n\rangle = E_n(\psi^*_{n'}, \psi_n) = E_n\Delta(n - n'),$$

имеем

$$w_n = \frac{1}{Z}\, e^{-E_n/\theta} = \frac{1}{Z}\langle n|e^{-H/\theta}|n\rangle,$$

где статистическая сумма

$$Z = \sum_n e^{-E_n/\theta} = \sum_n \langle n|e^{-H/\theta}|n\rangle = \operatorname{Sp}\{e^{-\widehat{H}/\theta}\}.$$

Так как распределение Гиббса задает распределение по состояниям $n$, то естественно в качестве набора $\{\Psi_k(x)\}$ выбрать в равновесном случае совокупность собственных функций оператора Гамильтона $\{\psi_n(x)\}$. Тогда коэффициенты разложения функций $\Psi_k(x)$ (т. е. каждой из $\psi_{n''}(x)$) по базисным $\{\psi_n(x)\}$ будут равны в силу их ортонормированности

$$\Phi_{n''}(n) = (\Psi^*_k(x), \psi_n(x)) = (\psi^*_{n''}(x), \psi_n(x)) = \Delta(n - n''),$$

и мы получим для матричного элемента равновесного статистического оператора $\rho_0$ в соответствии с общими формулами, что в энергетическом представлении он является диагональным,

$$\langle n|\rho_0|n'\rangle = \sum_{n''} w_{n''}\Phi_{n''}(n)\Phi^*_{n''}(n') = \sum_{n''} w_{n''}\,\Delta(n - n'')\Delta(n' - n'') =$$

$$= w_n\Delta(n - n') = \left\langle n\left|\frac{1}{Z}\, e^{-H/\theta}\right|n\right\rangle \Delta(n - n'),$$

откуда (уже в операторной форме, не зависящей от выбора базиса $\{\psi_n(x)\}$) имеем достаточно компактную формулу

$$\rho_0 = \frac{e^{-\hat{H}/\theta}}{\mathrm{Sp}\left\{e^{-\hat{H}/\theta}\right\}},$$

представляющую собой операторную запись канонического распределения Гиббса.

### б) Классическая система $N$ тел

С помощью общих формул можно, конечно, с использованием квазиклассического приближения перейти к классическому варианту теории. Но это, во-первых, довольно сложная процедура, а во-вторых, это долго. Если не интересоваться квазиклассическими поправками, то проще сразу рассмотреть классическую систему (как это, естественно, и делалось в доквантовую эпоху).

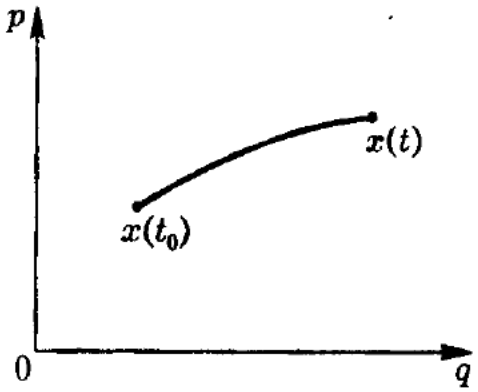



**Рис. 189.** Фазовое пространство и изображение в нем эволюции классической системы

Чистое механическое состояние системы $N$ тел ($N$ материальных точек) для наших целей удобно представить как точку $x$ в $6N$-мерном пространстве координат и импульсов

$$x = (q, p) = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N;\ \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) = (x_1, \ldots, x_{6N}),$$

которое называют *фазовым пространством*. На рис. 189 оно по «техническим причинам» условно изображено как двумерное. Эволюция системы будет отображаться двигающейся в фазовом пространстве точкой $x(t)$. Для определения этой траектории (каждая точка которой, напомним еще раз, фиксирует координаты и импульсы всех $N$ частиц в момент времени $t$) необходимо решить дифференциальные уравнения ньютоновской механики, которые нам удобнее будет представлять в форме уравнений Гамильтона (W. Hamilton, 1834)

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

где $H = H(q, p)$ — классическая функция Гамильтона системы. Это система $6N$ уравнений (каждая координата и импульс в этой условной записи должна нести индекс частицы $i = 1, 2, \ldots, N$ и индекс компоненты $\alpha = (x, y, z)$), которая решается в редких простейших случаях. Для нас сейчас будет важно то, что решение $x(t)$ этих уравнений существует и что оно при заданном начальном условии $x(t_0) = x_0$ единственно. В наглядной интерпретации это означает, что траектории $x(t; x_0)$ движения точек в фазовом пространстве, соответствующие разным начальным условиям $x_0$, не пересекаются ни при каких значениях $t$.

Смешанное состояние в классическом случае задается непрерывной функцией распределения $w(x, t)$ такой, что величина $w(x, t)\,dx$ определяет вероятность обнаружить микроскопическое состояние системы $x = (q, p)$ в $6N$-мерном бесконечно малом кубике $(q, q + dq;\ p, p + dp)$ (условно обозначаемом как $dx = dq\,dp$) в момент времени $t$.

Прежде чем исследовать вопрос о характере эволюции плотности вероятности $w(x, t)$, напомним вспомогательную для нас теорему классической механики — теорему Лиувилля (J. Liouville, 1838), сформулировав ее в наиболее рациональной для наших целей форме: если $V_0$ — объем некоторой фиксированной в момент $t_0 = 0$ области $\mathfrak{V}_0$ фазового пространства $(q, p)$, то с течением времени фазовые точки,

образующие ее поверхность (рис. 190), двигаются в соответствии с эволюцией данной системы так, что объем, ограниченный этой поверхностью, все время сохраняет свою величину, т. е.

$$V \equiv \int\limits_{\mathfrak{V}} dx = V_0 \equiv \int\limits_{\mathfrak{V}_0} dx_0.$$

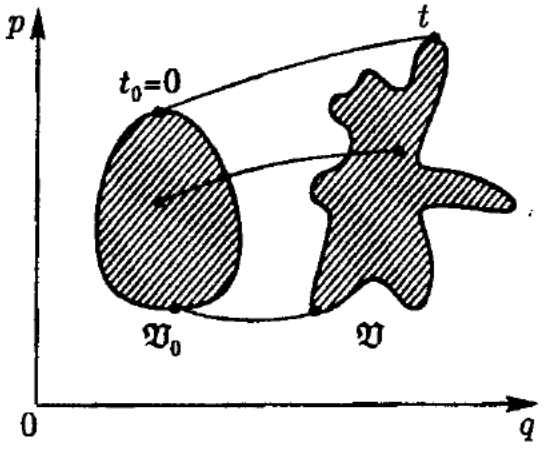



**Рис. 190.** Движение области $\mathfrak{V}$ в фазовом пространстве, происходящее в соответствии с эволюцией рассматриваемой механической системы

Эту известную теорему проще доказать, чем разыскивать в учебниках по механике. Отметим сначала, что каждая точка $x_0 = (q_0, p_0)$ из области $\mathfrak{V}_0$ к моменту времени $t$ переходит в $\mathfrak{V}$, $x_0 \to x(t, x_0)$, причем это соответствие однозначно. Это позволяет произвести замену переменной интегрирования $x \to x_0$. Определив якобиан этого преобразования как

$$J(t) = \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \det \left\| \frac{\partial x_i}{\partial x_j^{(0)}} \right\|, \quad J(0) = \frac{\partial(q_0, p_0)}{\partial(q_0, p_0)} = 1$$

($x_j^{(0)}$, где $j = 1, \ldots, 6N$, — одна из компонент $x_0 = (q_0, p_0)$), мы можем записать объем $V$ в виде интеграла по исходным переменным $x_0$:

$$V = \int\limits_{\mathfrak{V}_0} J(t)\, dx_0.$$

Для доказательства теоремы достаточно показать, что $J(t) = \text{const}$ (тогда $J(t) = J(0) = 1$ и автоматически $V = V_0$), или что тоже самое, показать, что полная его производная по времени $\dot{J}(t) = 0$.

Для этого, во-первых, заметим, что якобиан $J$ обладает свойством

$$\sum_j \frac{\partial J}{\partial\left(\dfrac{\partial x_i}{\partial x_j^{(0)}}\right)} \cdot \frac{\partial x_k}{\partial x_j^{(0)}} = \delta_{ik} \cdot J.$$

Действительно, так как детерминант является линейной функцией элементов какой-либо из своих строк, то в случае $i = k$, дифференцируя его по элементам строки, умножая на них же и суммируя по всей строке, мы полностью восстановим структуру якобиана, а в случае $i \neq k$ «восстановленным» окажется детерминант с двумя одинаковыми строчками (а он всегда равен нулю).

Во-вторых, в силу уравнений движения в форме уравнений Гамильтона $6N$-мерная дивергенция «скорости» $\dot{x}$ равна нулю.

$$\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right) = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = 0.$$

Наконец, выпишем $\dot{J}$, взяв производную от сложной функции и учитывая, что зависимость от $x_0$ входит через зависимость $x = x(t, x_0)$:

$$\dot{J} = \sum_{ij} \frac{\partial J}{\partial\left(\dfrac{\partial x_i}{\partial x_j^{(0)}}\right)} \cdot \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_j^{(0)}} = \sum_{ijk} \frac{\partial J}{\partial\left(\dfrac{\partial x_i}{\partial x_j^{(0)}}\right)} \cdot \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial x_k}{\partial x_j^{(0)}}.$$

Замечая, что сумма по $j$ в тройной сумме дает $\delta_{ik} \cdot J$, получаем

$$\dot{J} = \sum_{ik} J \cdot \delta_{ik} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_k} = J \sum_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = 0,$$

что и требовалось доказать.

Непосредственным следствием теоремы о сохранении фазового объема является уравнение движения для плотности вероятности $w(q, p, t)$. Чтобы нагляднее сформулировать его, договоримся сначала о способе изображения функции $w(q, p, t)$ в фазовом пространстве. Обычно мы привыкли рисовать графики, вводя кроме осей, по которым откладывается аргумент функции (в нашем случае $x = (q, p)$), еще и ось изображаемой величины $w$. Но мы уже использовали плоскость чертежа для изображения $6N$-мерного пространства $(q, p)$ как двумерного. Этот хотя и двумерный «простор» в фазовом пространстве нам хотелось бы сохранить, чтобы рисовать траектории движения точек, изображающих состояния системы, и т. д. Так что для «изображения» функции $w(q, p, t)$ придется использовать другой (но ничуть не худший) способ: плотность вероятности $w(q, p, t)$ для данного момента будет фиксироваться в пространстве $(q, p)$ плотностью фиктивных точек в этом пространстве. Тогда «газ» этих точек (или «$w$-жидкость») вследствие теоремы Лиувилля ведет себя в $6N$-мерном фазовом пространстве как несжимаемая жидкость.

Действительно, с течением времени $V = V_0$, траектории точек $x = x(t, x_0)$ не пересекаются, граничные точки первоначальной области переходят в граничные, внутренние — во внутренние, поэтому число «точек» (или «количество $w$-жидкости») в области $\mathfrak{V}$ все время остается постоянным. Таким образом, имеем, переходя во втором интеграле к интегрированию по $x_0$,

$$\int\limits_{\mathfrak{V}_0} w(x_0, t_0)\, dx_0 = \int\limits_{\mathfrak{V}} w(x, t)\, dx = \int\limits_{\mathfrak{V}_0} w(x(t, x_0), t) \cdot J\, dx_0.$$

Учитывая, что $J = 1$, имеем для любого $t$ (включая случай $t = t_0 + dt$) и любой области $\mathfrak{V}_0$ (включая бесконечно малую)

$$\int\limits_{\mathfrak{V}_0} \left[ w(x(t, x_0), t) - w(x_0, t_0) \right] dx_0 = 0,$$

откуда следует, что полная производная по времени от плотности вероятности $w(x, t)$ равна нулю:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\partial w}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right) = 0.$$

Выражая производные $\dot{\mathbf{r}}_i$ и $\dot{\mathbf{p}}_i$ с помощью уравнений Гамильтона, получим замкнутое относительно функций $w$ линейное дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = \{H, w\}_{\text{кл}},$$

которое и есть собственно уравнение Лиувилля (т. е. настоящее, а уравнение движения для статистического оператора $\rho$ называют уравнением Лиувилля уже в силу аналогии — в его правой части вместо классических скобок Пуассона стоят квантовые скобки $\{H, \rho\}_{\text{кв}}$).

Сделаем по поводу полученных выше результатов несколько общих замечаний.

а) Полученное уравнение является следствием уравнений движения классической механики, и эволюцию системы $N$ тел оно описывает хотя и с помощью функции распределения $w(q, p, t)$, но тоже в понимании механического движения. Если бы мы захотели решать его стандартным методом, то сначала необходимо было бы решить $6N$ уравнений для характеристик: коэффициент при $\partial w/\partial \mathbf{p}_i$ приравнять $-\dot{\mathbf{p}}_i$, при $\partial w/\partial \mathbf{r}_i$ соответственно $-\dot{\mathbf{r}}_i$ (при этом, как нетрудно заметить, мы вновь вернулись бы к системе уравнений Гамильтона), затем выразить все $6N$ констант, возникающих при интегрировании этих уравнений, через $q, p$ и $t$, $c_i = c_i(q, p, t)$ и составить произвольную функцию этих комбинаций. Это и будет решением уравнения Лиувилля:

$$w(q, p, t) = w\big(c_1(q, p, t), \ldots, c_{6N}(q, p, t)\big).$$

Для полного определения функции $w$ необходимо располагать еще дополнительными сведениями о ней (например, в задаче с начальными условиями эту функцию $6N$ аргументов можно задать в некоторый момент времени $t_0$, см. задачу 1). Конечно, для физически интересных случаев это фантастически сложная задача (в разделе задач мы рассмотрим всю эту процедуру на примере одномерной системы из невзаимодействующих друг с другом частиц). Но нам такое общее решение, включающее сведения о траекториях (в обычном пространстве) каждой из $N$ частиц системы (напомним, что $N \sim 10^{23}$), и не требуется — это слишком большая информация о системе, которую необходимо еще как-то доработать (усреднить, «сгладить» и т. п.), чтобы довести до уровня, позволяющего сопоставлять теоретические выводы с экспериментом.

б) Помимо технических трудностей выявляется еще и общая проблема, касающаяся описания системы с помощью функции $w(q, p, t)$. Мы показали, что вдоль траектории движения точки в фазовом пространстве $\dot{w}(q, p, t) = 0$, и плотность функции распределения является константой,

$$w(x(t, x_0), t) = w(x_0, 0) = \text{const},$$

и наша «программа» описывать эволюцию статистической системы со всеми характерными для нее релаксационными процессами с помощью функции $w(q, p, t)$ как бы повисает в воздухе. И здесь, как и в главах 2 и 3, существенным моментом вновь оказывается огрубление чисто механического рассмотрения системы. Эту процедуру можно представить в разных вариантах. Мы остановимся здесь только на одном примере, в котором это огрубление предстает наиболее наглядно.

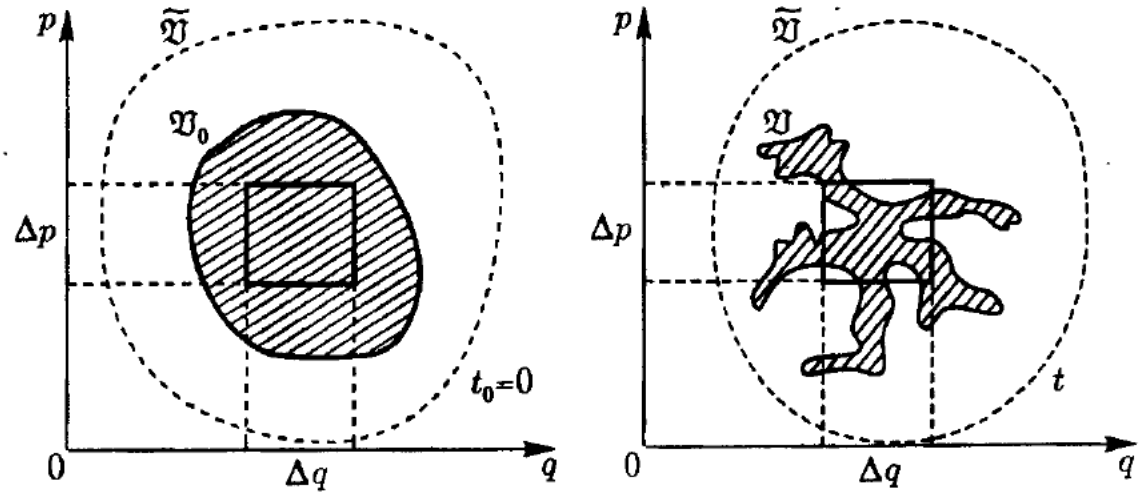



**Рис. 191.** Схема размешивания в фазовом пространстве области $\mathfrak{V}_0$ с течением времени

Пусть в момент времени $t_0 = 0$ функция $w(q, p, 0)$ всюду была равна нулю, кроме области $\mathfrak{V}_0$, в которой она имела постоянное значение $w_0 = 1/V$ (на рис. 191 эта плотность обозначена равномерной штриховкой). Выберем некоторый элемент фазового пространства $\Delta x = \Delta p \Delta q$, для определенности находящийся внутри $\mathfrak{V}_0$ (можно и вне), и будем интересоваться, как меняется вероятность $\Delta W(t)$ обнаружить систему в данном $\Delta x$ с течением времени,

$$\Delta W(0 \mid \Delta x) = w_0 \Delta p \Delta q, \quad \Delta W(t \mid \Delta x) = \int\limits_{(\Delta x)} dq\, dp\, w(q, p, t).$$

С течением времени область $\mathfrak{V}_0$ деформируется, происходит своеобразное *размешивание* области в фазовом пространстве и, несмотря на то, что плотность $w$-жидкости в ней все время остается постоянной и равной $w_0$, количество этой «жидкости» в $\Delta p \Delta q$ меняется (на рис. 191 уменьшается). Этот процесс можно описать с помощью огрубленной функции распределения $\tilde{w}$ (часто не вполне удачно называемой «крупнозернистой»):

$$\Delta W(t \mid \Delta x) = \tilde{w}(q, p, t \mid \Delta x) \cdot \Delta p \Delta q.$$

Эта функция будет описывать эволюцию смешанного состояния уже не по механическим законам (не в «механической шкале»), производная по времени от нее, указывающая скорость изменения количества $w$-жидкости в данном фиксированном $\Delta p \Delta q$, в общем случае уже не равна нулю:

$$\dot{\tilde{w}} = \frac{1}{\Delta p \Delta q} \int\limits_{(\Delta p \Delta q)} dp\, dq\, \frac{\partial w(q, p, t)}{\partial t} = \frac{1}{\Delta x} \int\limits_{(\Delta x)} dx\, \{H, w\}_{\text{кл}},$$

информация о деталях движения внутри $\Delta x$ вообще теряется и т. д., но в этом огрубленном описании появляется возможность рассматривать релаксационные процессы. Например, если движение системы в фазовом пространстве финитно, скажем, ограничено некоторой областью $\tilde{\mathfrak{V}}$ с объемом $\tilde{V}$, изображенной на рис. 191 пунктиром (это вполне реалистическое предположение, так как изменение всех $\mathbf{r}_i$ ограничено 3-мерным сосудом, в который помещена система, а область $\mathbf{p}_i$ ограничена заданием общей ее энергии $\mathscr{E}$), и процесс размешивания будет все время продолжаться, то будет существовать и предельное значение огрубленной плотности вероятности

$$\tilde{w}(q, p, t \mid \Delta x)\big|_{t \to \infty} \to \frac{w_0 V}{\tilde{V}}$$

(несмотря на то, что плотность первоначальной $w$-жидкости все время остается постоянной и равной $w_0$).

Естественно, что от высказанной выше «идеи» до конструктивного подхода еще очень далеко. Возникает ряд вопросов: всегда ли происходит размешивание $w$-жидкости и распространяется ли оно на всю область $\tilde{\mathfrak{V}}$ или только на ее часть; как выбрать масштаб огрубления $\Delta x$, имеются ли какие-либо динамические причины для этого, заложенные в самой системе, или огрубление навязывается извне с помощью «наблюдателя» с его макроскопическими приборами; как связано это огрубление с переходом к описанию по более грубой шкале времени, с динамическим принципом ослабления корреляции и т. д. Эти вопросы в какой-то мере остаются дискуссионными, они далеко выходят за рамки нашего курса, и мы ограничимся только сделанными выше замечаниями. Небольшая модельная задача (достаточно примитивная с физической точки зрения), посвященная проблеме размешивания, приведена с иллюстративной целью в разделе задач (задача 4).

в) Сделанные выше замечания в идейном отношении не чувствительны к тому, по классическим или квантовым законам совершается механическое движение системы. Мы проиллюстрировали их применительно к классическим системам, так как это оказалось достаточно наглядным и не потребовало использования дополнительных и не всегда простых математических методов квантовой теории.

## § 2. Общая структура кинетического уравнения для одночастичной функции распределения

Рассмотрим для простоты однокомпонентную классическую систему частиц с парным взаимодействием их друг с другом:

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

С помощью введенной в предыдущем параграфе $N$-частичной функции распределения $w_N(q, p, t)$ можно, произведя соответствующие свертки, построить частные распределения по переменным только одной, только двух и т. д. частиц, которые в системе одинаковых частиц, когда конкретный индекс частицы у оставшегося аргумента становится уже несущественным, приобретают смысл функций распределения (корреляционных функций), аналогичных тем равновесным одно-, двух- и т. д. частичным функциям распределения, которыми мы пользовались в главе 1, § 1. В этом параграфе рассмотрим только первую из этих функций, определив ее так, чтобы она была нормирована не на единицу, а на полное число частиц:

$$F(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = N \int w_N \, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N \, d\mathbf{p}_2 \ldots d\mathbf{p}_N, \qquad \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{p} = N.$$

Тогда величина $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{p}$ имеет смысл среднего числа частиц, находящихся в 6-мерном объемчике $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r};\ \mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ в момент времени $t$ (если бы функция $F(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ была нормирована на единицу, то такая же комбинация определяла бы вероятность обнаружить только одну $i$-ю частицу в $d\mathbf{r} \, d\mathbf{p}$ в момент $t$).

С функцией $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ связан целый ряд физических характеристик системы, прежде всего локальная плотность числа частиц

$$n(t, \mathbf{r}) = \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{p},$$

а также средние типа

$$\varphi(t, \mathbf{r}) \equiv \overline{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = \int \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{p} \Big/ \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{p},$$

из которых мы отметим локальные величины средней скорости упорядоченного движения частиц $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$, потока энергии $\mathbf{q}(t, \mathbf{r})$ и локальную температуру $\theta(t, \mathbf{r})$ определяемые с помощью соотношений

$$\mathbf{u}(t, \mathbf{r}) \cdot n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{p}}{m} F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{p},$$

$$\mathbf{q}(t, \mathbf{r}) \cdot n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{p^2}{2m} F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{p},$$

$$\frac{3}{2} \theta(t, \mathbf{r}) \cdot n(t, \mathbf{r}) = \frac{m}{2} \int \left( \frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u}(t, \mathbf{r}) \right)^2 F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{p}.$$

Интерес к этим величинам не случаен; они входят в уравнения гидродинамики, которые уже на макроскопическом уровне управляют динамикой системы типа газа.

Таким образом, уже одночастичная функция $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ содержит достаточно важную информацию о системе (позволяет даже перейти к макроскопическому ее описанию), но, конечно, не всю, которую бы хотелось. Например, для определения величин типа внутренней энергии (а также полной величины потока $\mathbf{q}$) или локального значения удельной свободной энергии необходимо знать среднее от части гамильтониана $H_1$, а для этого надо иметь в распоряжении уже двухчастичную неравновесную функцию $F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$.

Для выяснения структуры уравнения для функции $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ воспользуемся уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = \{H_0, w_N\}_{\text{кл}} + \{H_1, w_N\}_{\text{кл}}$$

и учтем, что

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \qquad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial H_1}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i}.$$

Подействуем на каждое слагаемое в уравнении Лиувилля операцией

$$N \int \dots d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \, d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$$

и рассмотрим в его правой части слагаемые $i = 2, 3, \dots, N$. Нетрудно заметить, что все эти слагаемые обращаются в нуль. Действительно, один из $6 \cdot (N-1)$ интегралов второй суммы правой части

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_i^{(x)}}{m} \cdot \frac{\partial w_N}{\partial r_i^{(x)}} \, dr_i^{(x)} = -\frac{p_i^{(x)}}{m} w_N \Big|_{x_i=-\infty}^{+\infty} = 0$$

обращается в нуль в силу ограниченности нашей системы в координатном пространстве, а в первой сумме правой части имеется интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial H_1}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial w_N}{\partial p_i^{(x)}} \, dp_i^{(x)} = \frac{\partial H_1}{\partial x_i} w_N \Big|_{p_i^{(x)}=-\infty}^{+\infty} = 0,$$

который тоже равен нулю, так как вероятность обнаружить частицу с бесконечным значением импульса равна нулю. Таким образом, после проведения свертки по переменным с индексами $i = 2, 3, \dots, N$ останется только слагаемое с $i = 1$.

Опустим на время часть гамильтониана $H_1$, учитывающую взаимодействие частиц друг с другом (мы восстановим ее полностью в следующих параграфах), тогда величина

$$\frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial U(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1}$$

выносится за знак интеграла, и мы получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} N \int w_N \, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \, d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N =$$

$$= \frac{\partial U(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \int w_N \, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{p}_N - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int w_N \, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{p}_N,$$

откуда следует кинетическое уравнение для функции распределения $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ газа частиц без всякого взаимодействия их друг с другом:

$$\frac{dF(t, \mathbf{r}, p)}{dt} = \frac{\partial F(t, \mathbf{r}, p)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

Нетрудно заметить, что полученное уравнение представляет собой уравнение Лиувилля для системы, состоящей из одной частицы $N = 1$.

Однако в буквальном смысле идеальных систем в природе не существует. В таких системах отсутствовал бы механизм, заставляющий их релаксировать к равновесному состоянию (а это, как мы отмечали во введении к данной книге, — обязательный признак статистической системы). Таким образом, опущенная в кинетическом уравнении для функции $F$ часть является принципиально важной. Если ее восстановить (пока чисто условно), то структура этого уравнения приобретает вид

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{ст}},$$

где $(\partial F/\partial t)_{\text{ст}}$ — так называемый *интеграл столкновений*, в общем виде довольно сложная конструкция (мы получим ее несколько позже), сама собой через одночастичную функцию $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ не выражающаяся.

Сделаем несколько общих замечаний.

а) Чтобы написанное уравнение было бы действительно кинетическим уравнением, замкнутым по отношению к функции $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, необходимо выразить $(\partial F/\partial t)_{\text{ст}}$ через функцию $F$ любым по сложности способом. Структура интеграла столкновений определяется главным образом характером взаимодействия частиц друг с другом и для разных типов взаимодействия, естественно, имеет разный вид. Таким образом, нет универсального кинетического уравнения для $F$, для разных физических систем оно имеет разную математическую структуру.

б) С физической точки зрения величина $(\partial F/\partial t)_{\text{ст}} \cdot d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ представляет собой скорость изменения числа частиц в 6-мерном объемчике $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ за счет взаимодействия частиц друг с другом (т. е. это как бы разность «потоков» — входящего в $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ за счет взаимодействия частиц и выходящего из $d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}$). Частота и эффективность этих взаимодействий определяется не только видом $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, но и значениями макроскопических параметров $n(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$, $\theta(t, \mathbf{r})$ и т. д. в той области, где это взаимодействие происходит (т. е. их локальными значениями).

в) Так как мы интересуемся поведением термодинамических систем, то интеграл столкновений должен иметь структуру, обеспечивающую релаксационный характер эволюции системы, направленной в сторону достижения состояния термодинамического равновесия. Это требование необходимо учитывать при выборе той или иной упрощенной модели для $(\partial F/\partial t)_{\text{ст}}$.

## § 3. Кинетическое уравнение с релаксационным членом вместо интеграла столкновений

Это уравнение является самым простым и поэтому наиболее часто используемым в приложениях кинетическим уравнением. Приведем основные соображения, оправдывающие это уравнение с качественной точки зрения.

1. Пусть $F_0$ — равновесная одночастичная функция распределения. Так как рассматриваемая система предполагается статистической, то в соответствии с общими

требованиями

$$F(t)\big|_{t\to\infty} \to F_0.$$

На исходе релаксационного процесса, т. е. при $t \gtrsim \tau$, система представляется слабонеравновесной, т. е.

$$\frac{F_1(t)}{F_0} \equiv \frac{F(t)-F_0}{F_0} \ll 1.$$

2. Не интересуясь, каким образом система дошла до этого слабонеравновесного состояния, аппроксимируем оставшийся релаксационный процесс наипростейшим образом: будем характеризовать его только одним параметром — временем релаксации $\tau$

$$F_1(t) \cong \widetilde{F}_1(0)e^{-t/\tau},$$

«подобрав» этот параметр так, чтобы в области $t \gtrsim \tau$ эта экспоненциальная зависимость по возможности совпадала бы с действительным поведением $F_1(t)$ (рис. 192). Тогда сразу

$$\dot{F}_1(t) = -\frac{1}{\tau}F_1(t) = -\frac{F(t)-F_0}{\tau},$$

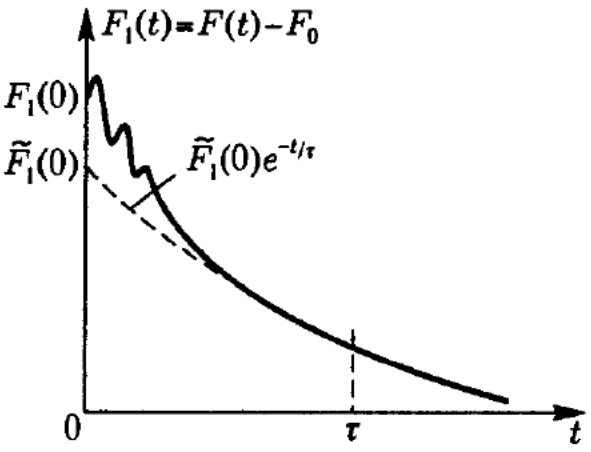



**Рис. 192.** Характер релаксации функции $F(t)$ к равновесному распределению $F_0$

и мы получаем, развертывая полную производную $\dot{F}(t)$ в соответствии с § 2 в левую часть кинетического уравнения, замкнутое уравнение

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{F-F_0}{\tau},$$

формально удовлетворяющее всем требованиям, сформулированным в конце предыдущего параграфа.

Отметим сразу, что обоснование этого уравнения (т. е., по существу, обоснование экспоненциального характера последовательных этапов релаксации, для описания которой в случае достаточно больших $t$, естественно, сохраняется только один, максимальный параметр $\tau$, характеризующий самый длительный из этих релаксационных процессов) с помощью «физических» соображений провести корректным образом не удается. Ссылки на естественность экспоненциальной релаксации и ее распространенность в целом ряде физических примеров в данном случае можно отнести к разряду эмоций. Мы вернемся к обсуждению этого вопроса в связи с рассмотрением некоторых свойств интеграла столкновений, предложенного Больцманом.

Сделаем несколько замечаний по поводу написанного выше кинетического уравнения.

а) Уравнение с релаксационным членом по смыслу своего введения приспособлено к описанию состояний, близких к равновесному. Но даже и для этого случая без микроскопического обоснования оно остается полуфеноменологическим, и это его слабое место. Однако математическая простота (оно даже не интегральное) сделало его чуть ли не самым распространенным кинетическим уравнением, с помощью которого без особого труда удается производить оценки целого ряда кинетических характеристик системы.

б) В приложениях написанное уравнение чаще всего используют для расчета коэффициентов переноса в стационарных процессах, когда функция $F$ не зависит

явно от времени (можно говорить также и о квазистационарных явлениях, когда функция $F$ зависит от $t$ не непосредственно, а через зависимость от времени плотности $n$, температуры $\theta$ и гидродинамической скорости $\mathbf{u}$). Это типичный слабонеравновесный случай, когда детали временной эволюции функции $F$ уже отошли на задний план. Имеем

$$0 + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\tau},$$

или

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \tau \left( \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} \right) = F_0 + F_1.$$

Полагая $F_1 \ll F_0$ и решая последнее уравнение методом итераций (т. е. подставляя нулевое приближение $F = F_0$ в выражение для $F_1$), получаем ответ

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cong F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \tau \left( \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} \right).$$

в) Вид функции $F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, входящей в правую часть кинетического уравнения и определяющей его решение в стационарном случае, нам фактически известен. В классическом варианте теории равновесным распределением по импульсам является распределение Максвелла (в системе отсчета, двигающейся вместе со средой), поэтому

$$F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{2\pi m \theta(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}))^2}{2m\theta(\mathbf{r})} \right\}.$$

С помощью такой функции производятся оценки коэффициентов диффузии, теплопроводности, вязкости и т. д. для систем типа газов и жидкостей.

Уравнение с релаксационным членом используется также и по отношению к электронному газу в металлах для исследования таких явлений, как электропроводность, теплопроводность, магнетосопротивление и т. д., в случаях, когда релаксационные процессы в нем связаны не со взаимодействием электронов друг с другом (в этих процессах существенен учет принципа Паули), а со взаимодействием электронов с частицами иного сорта (ионами решетки, примесями и т. д.). Функция $F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ тогда конструируется на основе равновесного ферми-распределения:

$$F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{1}{\exp \left\{ \frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta} \right\} + 1},$$

где коэффициент 2 учитывает два независимых спиновых состояния электрона, величина $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ для простоты опущена, а условие

$$\int F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\mathbf{p} = n(\mathbf{r})$$

должно быть использовано для определения локального значения химического потенциала

$$\mu = \mu(\theta(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})).$$

г) Полукачественные рассуждения, которые привели нас к уравнению с релаксационным членом, можно использовать и по отношению к уравнению для

статистического оператора $\rho$. Пусть гамильтониан системы имеет вид $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1$, где «основная» часть $\widehat{H}_0$ распадается на сумму независимых операторов

$$\widehat{H}_0 = \sum_k \widehat{H}_k^{(0)}.$$

Тогда в нулевом приближении движение каждой из подсистем $k$ (или каждой независимой «моды») будет определяться своим уравнением фон Неймана

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} - \left\{\widehat{H}_k^{(0)}, \rho_k\right\}_{\text{кв}} = \frac{\partial \rho_k}{\partial t} - \frac{\widehat{H}_k^{(0)}\rho_k - \rho_k \widehat{H}_k^{(0)}}{i\hbar} = 0.$$

Ввиду того, что $\widehat{H}_1 \neq 0$, в правой части этого уравнения должна стоять некоторая операторная конструкция $(\partial\rho_k/\partial t)_{\text{ст}}$, которую мы и аппроксимируем в духе релаксационного члена. Тогда

$$\frac{\partial \rho_k(t)}{\partial t} - \left\{\widehat{H}_k^{(0)}, \rho_k\right\}_{\text{кв}} = -\frac{\rho_k - \rho_0}{\tau}, \quad \rho_0 = \frac{1}{Z_k}\exp\left\{-\frac{\widehat{H}_k^{(0)}}{\theta}\right\},$$

где $\Gamma = 1/\tau$ — уже не число, а некоторый оператор. В матричном представлении это уравнение приобретает вид системы уравнений, в которой каждый элемент матрицы плотности $\langle n|\rho_k|n'\rangle$ будет характеризоваться своим временем релаксации (часть из них может совпадать).

д) Величина $\tau$ (или набор соответствующих величин в квантовом варианте) определяется в конечном счете как подгоночный параметр при сопоставлении полученных оценок для коэффициентов переноса друг с другом и с экспериментальными данными. При исследовании уравнения Больцмана мы покажем, что в ряде простейших случаев этот параметр имеет порядок среднего времени свободного пробега $\tau_{\text{св. пр}}$.

Конкретные приложения уравнения с релаксационным членом отнесены к разделу задач и дополнительных вопросов.

## § 4. Цепочка уравнений Боголюбова для кинетических функций распределения

Вернемся к общим идеям § 2 построения кинетических уравнений, исходя из классического уравнения Лиувилля для $N$-частичной функции распределения $w_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, t)$. Введем не одну функцию распределения $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, а, следуя Боголюбову, последовательность корреляционных функций

$$F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = V \int w_N \frac{dq\, dp}{d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1},$$

$$F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = V^2 \int w_N \frac{dq\, dp}{d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{p}_1\, d\mathbf{p}_2},$$

.....

(обратим внимание, что функция $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, введенная в § 2, отличается от $F_1$ множителем, $F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = vF(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, и нормировкой). Если мы произведем, как и в § 2, почленное интегрирование уравнение Лиувилля по переменным всех частиц,

кроме первой, и, в отличие от § 2, сохраним второе слагаемое в производной гамильтониана по $\mathbf{r}_1$:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial U(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} + \sum_{j=2}^{N} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1},$$

то получим (слагаемые в правой части уравнения Лиувилля с $i = 2, 3, \ldots, N$ по-прежнему обратятся в нуль)

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}_1} =$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{j \geqslant 2} \int d\mathbf{r}_j \, d\mathbf{p}_j \, \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \left( V^2 \int w_N \, \frac{dq \, dp}{d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_j \, d\mathbf{p}_1 \, d\mathbf{p}_j} \right).$$

В правой части этого точного уравнения мы так расположили последовательность операций, чтобы в конструкции, заключенной в большие скобки, сразу бы угадывалась двухчастичная функция $F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_j)$. Сумма по $j$ (все $N - 1$ слагаемых отличаются друг от друга только обозначением переменных интегрирования) берется, возникающий при этом множитель $(N - 1)/V$ в предельном статистическом случае равен $n = 1/v$, и мы получаем уравнение

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_2(t, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}} \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{p}',$$

являющееся первым уравнением цепочки Боголюбова (1946) для кинетических функций распределения. Хотя для наших дальнейших исследований оно и будет основным, посмотрим, как строятся уравнения для корреляционных функций более высокого ранга (общий вид цепочки Боголюбова см. в задаче 28).

Для получения уравнения для функции $F_2$ на уравнение Лиувилля необходимо подействовать интегральной операцией

$$V^2 \int \ldots d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N \, d\mathbf{p}_3 \ldots d\mathbf{p}_N,$$

«в живых» в правой части останутся члены с $i = 1$ и $i = 2$, сумма по $j \geqslant 3$ снова возьмется, причем в статистически предельном случае $(N - 2)/V = 1/v$, и мы получим, не раскрывая дифференциальных операций, предусмотренных классическими скобками Пуассона,

$$\frac{\partial F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{\partial t} = \left\{ \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2) + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), F_2 \right\}_{\text{кл}} +$$

$$+ \frac{1}{v} \int \left\{ \left( \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) \right), F_3 \right\}_{\text{кл}} d\mathbf{r}_3 \, d\mathbf{p}_3.$$

Таким образом, мы получили как следствие уравнения Лиувилля (т. е. уравнений механики) цепочку зацепляющихся через интегральный член линейных дифференциальных в левых своих частях уравнений для послепредельных в статистическом смысле функций распределения $F_1$, $F_2$, и т. д.,

$$L_1(F_1) = \Phi_1(F_2), \quad L_2(F_2) = \Phi_2(F_3) \quad \text{и т. д.}$$

Однако не все решения этих уравнений имеют физический смысл. Первой (точнее, исходной) задачей кинетической теории является построение замкнутого уравнения

(в отличие от написанных выше — уже приближенного), например, для одночастичной функции $F_1$,

$$L_1(F_1) = \widetilde{\Phi}(F_1),$$

в котором интеграл столкновений $\widetilde{\Phi}(F_1)$ должен обеспечивать соответствующий статистической системе релаксационный характер эволюции (см. § 2). При построении этого уравнения принципиально важную роль играет *принцип ослабления корреляций* Боголюбова, накладывающий нелинейные связи на кинетические функции распределения $F_1$, $F_2$ и т. д. в случаях, когда расстояние между частицами (или группами частиц) превышает некоторый корреляционный радиус. Для двухчастичной функции распределения этот принцип выглядит как

$$F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)\big|_{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|\to\infty} \to F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)F_1(t, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$$

и имеет (как и для $F_s$ при $s > 2$) характер дополнительного условия (типа граничного) к уравнениям цепочки. Следует заметить, что эти нелинейные «граничные» условия, используемые при построении замкнутых кинетических уравнений (т. е. в процедуре динамического расцепления цепочки уравнений $L_1(F_1) = \Phi_1(F_2) \to \widetilde{\Phi}(F_1)$ и т. д.), провоцируют и нелинейную относительно $F_1$ структуру функционала $\widetilde{\Phi}(F_1)$, а следовательно, и получаемого в результате этого расцепления кинетического уравнения для функции распределения $F_1$.

Использование этого принципа в соединении с идеей Боголюбова об иерархии релаксационных процессов в статистических системах, приводящих к относительно быстрой релаксации функции $F_2$ к мультипликативной структуре в системах, еще далеких от равновесия, позволило Боголюбову не только получить кинетическое уравнение Больцмана, но и сформулировать процедуру его дальнейшего уточнения.

В системах с кулоновским взаимодействием эти идеи позволили обосновать приближение самосогласованного поля и указать пути учета на фоне коллективных явлений также и эффектов, связанных со столкновениями частиц плазмы.

С формальной точки зрения указанные выше две физические программы связаны с исследованием «крайних случаев»: уравнение Больцмана соответствует приближению низкой плотности (или короткодействия), $R_0^3/v \ll 1$ ($R_0$ — радиус корреляции, имеющий порядок радиуса взаимодействия в случае низкой плотности); уравнение Власова (приближение самосогласованного поля) — случаю дальнодействия, $R_0^3/v \gg 1$ ($R_0$ порядка дебаевского радиуса экранирования). Как уже отмечалось во введении, вопросы, возникающие при выводе и исследовании кинетических уравнений, очень сложны. Мы остановимся только на самых простых проблемах и начнем рассмотрение, нарушая традицию, с уравнения для систем с дальнодействием, оставив уравнение Больцмана, как самое сложное во всем этом разделе, на конец главы.

## § 5. Кинетическое уравнение Власова

### а) Приближение самосогласованного поля

Рассмотрим систему частиц с кулоновским взаимодействием их друг с другом:

$$\Phi(R) = \pm\frac{e^2}{R}.$$

Система в целом считается электрически нейтральной. Характерная особенность этого взаимодействия — бесконечный радиус его действия $R_0 = \infty$, приводит к тому, что каждая частица постоянно взаимодействует сразу со всеми частицами системы.

т. е. время $t$, фигурирующее как динамическая величина в теории, в отличие от случая нейтральных частиц, значительно меньше времени взаимодействия частиц друг с другом (времени «столкновения»), $t \ll t_{вз}$. И наоборот, все частицы действуют на данную, создавая в точке ее нахождения общее поле, индивидуальные вклады в которое от частицы 1 и какой-то еще частицы 2 пренебрежимо малы по сравнению с вкладом от всех $(N-2)$ частиц. Этот коллективный эффект связывают с понятием самосогласованного поля (достаточно распространенного в различных разделах физики), описываемым формулами (или величинами), не чувствительными к нумерации частиц, причем индивидуальная корреляция частицы 1 с какой-то 2 на фоне ее взаимодействия с этим коллективным полем пренебрежимо мала.

С точки зрения статистических функций распределения, если представить парную корреляционную функцию $F_2$ в виде

$$F_2(t, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}') = F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot F_1(t, \mathbf{r}', \mathbf{p}') + G_2(t, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}'),$$

то концепция главенствующего значения самосогласованного поля будет означать, что вклады в физические характеристики системы, связанные с учетом индивидуальных корреляций $G_2$, пренебрежимо малы по сравнению с эффектами, обусловленными главным членом $F_2 = F_1 \cdot F_1$.

Конкретную конструкцию характерного для описанной ситуации малого параметра несложно усмотреть из общих соображений. Электростатическое взаимодействие экранируемо в принципе, причем величина радиуса экранировки $r_D$ оценивается в рамках равновесной теории (см. т. 2, гл. 3, § 1-д) — мы сделаем независимый расчет в п. в) настоящего параграфа) и определяется известной формулой Дебая (P. Debye, 1923)

$$\varkappa^2 = \frac{1}{r_D^2} = \frac{2\pi e^2}{\theta v}.$$

Так как для реализации самосогласованного поля внутри сферы радиуса $r_D$ необходимо участие большого числа частиц, то среднее расстояние между ними $a = (V/N)^{1/3}$ должно удовлетворять неравенству

$$a \ll r_D.$$

Возводя его в третью степень и учитывая, что $a^3 = v$, получаем

$$\frac{v}{r_D^3} \ll 1.$$

Эта величина как параметр разложения фигурирует в цепочке уравнений Боголюбова, конкретизированной на случай систем с дальнодействием (см. задачу 30). Возводя же его во вторую степень, получим

$$\frac{3}{2}\theta \gg \frac{e^2}{a},$$

т. е. средняя кинетическая энергия частиц должна значительно превышать среднюю энергию кулоновского их взаимодействия, и в этом смысле система оказывается слабонеидеальной.

Далее, чтобы представление о коллективном самосогласованном поле не разрушалось сильными индивидуальными корреляциями, возникающими на расстояниях, соизмеримых с размерами частиц $d = 2r_0$ (т. е. при настоящем «столкновении» ионов), необходимо предположить, что

$$2r_0 \ll a,$$

т. е. с этой точки зрения плазма должна быть достаточно разреженной.

Наконец, временной масштаб, характеризующий процесс образования самого самосогласованного поля. Для того чтобы частица участвовала в его создании, она должна находиться в сфере радиуса $r_D$ достаточное время по сравнению со средним временем ее свободного пролета $\tau$,

$$\tau = \frac{r_D}{|\mathbf{v}|} = \sqrt{\frac{\theta v}{4\pi e^2} \cdot \frac{\pi m}{8\theta}} \sim \frac{1}{\omega_0}, \quad \text{где} \quad \omega_0^2 = \frac{4\pi e^2}{vm}$$

— квадрат плазменной частоты или частоты Ленгмюра (I. Langmuir, L. Tonks, 1929), формулу для которой мы получим в п. б) настоящего параграфа. Таким образом, соответствующие физическому смыслу приближения самосогласованного поля временные интервалы должны быть порядка или больше периода ленгмюровских осцилляций, $t > 1/\omega_0$.

Итак, ограничимся основным членом в $F_2$ (т. е. нулевым приближением по параметру $v/r_D^3$) и подставим его в первое уравнение цепочки Боголюбова (оно сразу становится замкнутым относительно функции $F_1$). Имеем в правой его части

$$\Phi_1(F_2) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}' \, \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}} F_1(t, \mathbf{r}', \mathbf{p}') \frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \widetilde{U}(t, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}},$$

где величина

$$\widetilde{U}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{v} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) F_1(t, \mathbf{r}', \mathbf{p}')\, d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}'$$

имеет совершенно четкий физический смысл: так как

$$\frac{N}{V} \int F_1(t, \mathbf{r}', \mathbf{p}')\, d\mathbf{p}' = n(t, \mathbf{r}')$$

представляет собой плотность числа частиц в окрестности точки $\mathbf{r}'$, то

$$\widetilde{U}(t, \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\, n(t, \mathbf{r}') \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

является потенциалом того самосогласованного поля, которое создается всеми частицами (распределенными в пространстве в соответствии с плотностью $n(t, \mathbf{r}')$) в точке $\mathbf{r}$ в момент времени $t$. Перенеся этот член в левую часть, получим

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial (U + \widetilde{U}(t, \mathbf{r}))}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

Это и есть кинетическое уравнение в приближении самосогласованного поля, полученное и исследованное А. А. Власовым в 1938 г. Сделаем несколько замечаний по поводу этого важного во всей кинетической теории результата.

1. Уравнение условно. Оно, по существу, представляет лишь идею. На самом деле однокомпонентных электрически нейтральных систем заряженных частиц не бывает, должно быть как минимум два сорта ионов, а, значит, не одно, а система уравнений Власова. С этой многокомпонентностью связаны характерные эффекты, один из которых мы обсудим в задаче 35.

2. Уравнение написано относительно функции распределения $F_1$. Отклонения ее значений в локальных областях системы от равномерного распределения приводит к возникновению движущихся объемных зарядов, возникают поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, в связи с чем в кинетическую теорию органически включаются уравнения Максвелла (частный пример такого рода см. в задаче 32) и резко расширяется круг рассматриваемых физических задач (магнитогидродинамические эффекты в плазме).

3. Уравнение Власова в чистом виде не учитывает эффекты столкновения ионов друг с другом, поэтому называется иногда уравнением для «бесстолкновительной» плазмы. Оно обратимо во времени (замена $t \to -t$ и $\mathbf{p} \to -\mathbf{p}$ не меняет его), но подобная ситуация в теоретической физике не является исключением: уравнения Максвелла тоже обратимы, но не исключают запаздывающих, опережающих и комбинированных решений. Так и здесь существуют различного типа решения, причем для выбора физически осмысленного решения удобно будет хотя бы чисто символически включить бесконечно слабый релаксационный механизм, нарушающий эту симметрию по времени. Мы сделаем это на примере частной задачи в п. б).

4. Уравнение Власова — это уравнение нулевого приближения. Система уравнений для $F_1$ и корреляционной части $G_2$, обеспечивающая первый порядок по параметру $v/r_D^3$, приведена в задаче 30. Это очень сложные уравнения. И дело не только в математических трудностях. Всякое улучшение уравнения Власова, связанное с учетом столкновений ионов, — это в физическом смысле объединение двух противоположных тенденций, дальнодействия (кулоновское взаимодействие) и близкодействия (столкновение твердых сфер), характеризующихся противоположными по отношению друг к другу «малыми» параметрами. Даже чистый кулоновский потенциал при этих улучшениях не всегда является удобной моделью, и, чтобы придать тем или иным выражениям разумное значение, его приходится модифицировать, обрезать (см. задачу 44) и т. д.

5. Уравнение Власова и без поправок достаточно сложное нелинейное интегральное уравнение. Решить его в общем случае не удается. В п. б) и в) мы рассмотрим две частные задачи, укладывающиеся в схему линеаризованного уравнения и выявляющие два характерных для плазмы коллективных эффекта: плазменные колебания и свойство экранировки.

## б) Линеаризованное уравнение Власова и проблема собственных колебаний системы

Чтобы сохранить однокомпонентную структуру уравнения Власова, используем следующую модель: положительные ионы (очень тяжелые и малоподвижные по сравнению с электронами) будем считать не только неподвижными и равномерно распределенными, но и равномерно размазанными (модель «желе»), и на фоне этого положительного заряда двигаются электроны, газ которых будет считаться невырожденным. Одночастичную функцию электронного газа $F_1$ представим в виде

$$F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

где $F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ — равновесная функция распределения (по $\mathbf{p}$ — максвелловское, по $\mathbf{r}$ — однородное распределение). Плотность положительного заряда фона можно формально выразить через эту функцию

$$\rho^{(+)} = -\rho_0^{(-)} = en \int F_0 \, d\mathbf{p} = en.$$

Поэтому величина электростатического потенциала поля, создаваемого положительным фоном в точке $\mathbf{r}$, будет равна

$$U(\mathbf{r}) = n \int \frac{-e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} F_0(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \, d\mathbf{p}' \, d\mathbf{r}',$$

самосогласованный же потенциал, создаваемый в этой точке другими электронами, имеет вид

$$\widetilde{U}(t, \mathbf{r}) = n \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} F_1(t, \mathbf{r}', \mathbf{p}') \, d\mathbf{p}' \, d\mathbf{r}'.$$

Вводя напряженность действующего на электрон (заряд $q_{эл} = -e$) электростатического поля $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ (вектор индукции), можем написать

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(U + \tilde{U}) = (-e)\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} n \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\left(F_1(t, \mathbf{r}', \mathbf{p}') - F_0(\mathbf{r}', \mathbf{p}')\right) d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}'.$$

Сократим на $-e$, учтем $F_1 - F_0 = f$, подействуем слева и справа операцией div, учтем, что

$$\operatorname{div}\operatorname{grad} = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2}$$

и что (хорошо знакомая задача о потенциале точечного единичного заряда)

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -4\pi\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

получаем для $\mathbf{E}$ не что иное, как одно из уравнений Максвелла

$$\operatorname{div}\, \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = -4\pi e n \int f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\mathbf{p}.$$

Предположим теперь, что система слабонеравновесна и для любого $t$ и $\mathbf{r}$

$$\frac{f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{F_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \ll 1.$$

Тогда, производя линеаризацию уравнения Власова, сохраняя для градиента суммарного потенциала введенное выше обозначение (заметим, что $\mathbf{E}$ и $f$ одинакового порядка малости) и переходя к переменной $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ (мы, как и везде в подобных случаях, не будем вводить нового обозначения для функций от скоростей, полагая $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = m^3 f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, $F_0(\mathbf{v}) = m^3 F_0(\mathbf{p})$ и т. д.), получаем систему уравнений для $f$ и $\mathbf{E}$

$$\frac{\partial f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e\mathbf{E}}{m}\frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}} = 0,$$

$$\operatorname{div}\, \mathbf{E} = -4\pi n e \int f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v}$$

(опущен член второго порядка $-(e\mathbf{E}/m) \cdot (\partial f/\partial \mathbf{v})$), где

$$F_0 = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\}, \quad \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{m}{\theta}\mathbf{v}F_0.$$

Напомним еще раз о приближениях, которые привели нас к этому линейному уравнению:

1) опустили парные корреляции (бесстолкновительное приближение);
2) положили $f \ll F_0$ (слабонеравновесный случай);
3) ограничились электростатическим приближением (нерелятивистское приближение).

Обращает на себя внимание, что если приближения 2) и 3) имеют характер «технических» упрощений (которые можно изменить или вовсе не делать), то 1) — это потеря качества (см. п. 3 обсуждения в предыдущем разделе этого параграфа). Естественно, в этой схеме учитывать столкновения мы не собираемся, но нарушить

симметрию по отношению к отражению времени (снять «вырождение» на обратимость) нам совершенно необходимо, чтобы обеспечить появление правильного типа решения в задаче, которую мы затем будем решать. Сделаем это следующим самым простым образом: в правую часть уравнения для $f$ поставим вместо нуля интеграл столкновений, как в § 3, в аппроксимации релаксационным членом с последующей операцией его выключения:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\varepsilon(F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) - F_0) = -\varepsilon f\big|_{\varepsilon\to 0, \varepsilon>0}.$$

В формальном отношении эта «бесконечно малая добавка» (по существу, целая физическая программа) приведет к автоматически устанавливаемому правилу обхода полюса, лежащего на действительной оси. (Аналогичные физически осознанные правила обхода, обеспечивающие появление необходимых типов решения, используются в задачах электродинамики, квантовой теории рассеяния и т. д.)

Исследуем теперь с помощью линеаризованного уравнения Власова проблему собственных колебаний рассматриваемой системы в целом. Считая внешнее поле отсутствующим, получаем, как и должно быть в задачах этого типа, линейную систему однородных уравнений. Можно перейти к трехмерному представлению Фурье, но проще искать решение этих уравнений не в виде суперпозиции, а в виде отдельной изолированной волны (уравнения-то линейные, и обшность рассмотрения при этом не теряется) продольного типа (поперечные колебания будут рассмотрены в задаче 35), распространяющейся, например, вдоль оси $x$:

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_{k\omega}(\mathbf{v})e^{-i\omega t+ikx}, \quad E_x(t, \mathbf{r}) = E_{k\omega}e^{-i\omega t+ikx}, \quad E_y = E_z = 0.$$

Тогда получим, сокращая на экспоненту, уравнения для амплитуд

$$-i\omega f_{k\omega} + iv_x k f_{k\omega} - \frac{e}{m}\cdot\frac{\partial F_0}{\partial v_x}E_{k\omega} = -\varepsilon f_{k\omega}\big|_{\varepsilon\to 0},$$

$$ikE_{k\omega} = -4\pi en\int f_{k\omega}(\mathbf{v})\,d\mathbf{v}.$$

Выражая $f_{k\omega}$ из первого уравнения,

$$f_{k\omega} = i\,\frac{(e/m)\cdot(\partial F_0/\partial v_x)}{\omega + i\varepsilon - v_x k}\cdot E_{k\omega},$$

и подставляя эту амплитуду во второе, получаем

$$ikE_{k\omega} = -4\pi e\cdot i\cdot\frac{en}{m}E_{k\omega}\int\frac{\partial F_0/\partial v_x}{\omega - v_x k + i\varepsilon}\,d\mathbf{v}.$$

При постановке проблемы на собственные колебания мы интересуемся всегда условием существования у исследуемых уравнений нетривиального решения (тривиальное решение $f_{k\omega} = E_{k\omega} = 0$, соответствующее невозбужденной системе, существует всегда), когда $E_{k\omega} \neq 0$. Сокращая левую и правую части последнего уравнения на $E_{k\omega}$, мы получим условие существования такого нетривиального решения, являющееся, по существу, уравнением для собственной частоты $\omega = \omega(k)$ как функции волнового вектора $k$ (это соотношение называют часто дисперсионным уравнением). Учитывая, что функция $F_0$ является произведением трех одномерных нормированных максвелловских распределений, из которых после интегрирования по $v_y$ и $v_z$ остается только одно:

$$w(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\},$$

беря производную по $v_x$ и обозначая $4\pi e^2 n/m = \omega_0^2$, получим дисперсионное уравнение для $\omega = \omega(k)$ в виде

$$1 - \frac{\omega_0^2}{k} \cdot \frac{m}{\theta}\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dv_x \frac{v_x}{\omega - v_x k + i\varepsilon} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\} = 0.$$

Обратим внимание, что особенность подынтегральной функции (полюс в точке $v_x = \omega/k + i\varepsilon/k$) смещена в верхнюю полуплоскость $\widetilde{v}_x$ на бесконечно малую величину (рис. 193), что позволяет сразу использовать для подынтегрального выражения известную символическую формулу

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{P}{x} \mp i\pi\,\delta(x),$$

где $P$ — операция последующего взятия интеграла в смысле главного значения. Напомним, что это такое. Рассмотрим интеграл от той же функции по пути, изображенному на рис. 194 (он эквивалентен нашему), и разобьем этот путь (и соответственно интеграл) на два: по действительной оси $v_x$ с бесконечно малым перерывом около точки $v_x = \omega/k$ (так называемый интеграл в смысле главного значения) и по бесконечно малой полуокружности, замыкающей этот перерыв. Так как интеграл по полуокружности, проходимой против часовой стрелки, равен половине вычета подынтегральной функции в точке $v_x = \omega/k$, умноженного как всегда на $2\pi i$, то

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Phi(v_x) \frac{1}{v_x - (\omega/k) - (i\varepsilon/k)}\, dv_x = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi(v_x)}{v_x - (\omega/k)}\, dv_x + \frac{1}{2} \cdot 2\pi i\, \Phi\left(\frac{\omega}{k}\right).$$

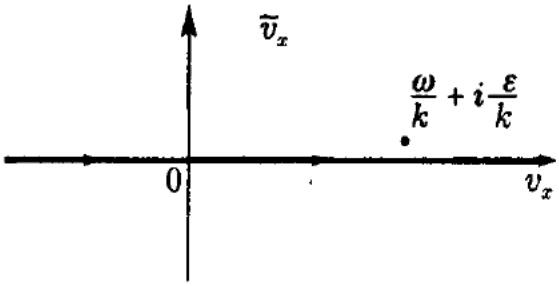



**Рис. 193.** Расположение полюса подынтегральной функции дисперсионного уравнения

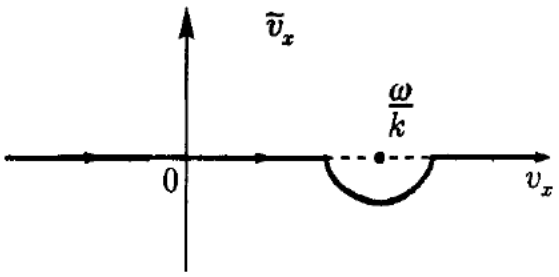



**Рис. 194.** Пояснение к процедуре выделения интеграла в смысле главного значения

Подставляя сюда в нашем случае функцию

$$\Phi(v_x) = -\frac{v_x}{k} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\},$$

получаем для дисперсионного уравнения

$$1 - J(k, \omega) + iI(k, \omega) = 0,$$

где

$$J(k, \omega) = \frac{\omega_0^2}{k} \cdot \frac{m}{\theta}\sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dv_x \frac{v_x}{\omega - v_x k} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right\},$$

$$I(k, \omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\omega_0^2 \omega m^{3/2}}{k^3 \theta^{3/2}} \cdot \exp\left\{-\frac{m\omega^2}{2k^2\theta}\right\}.$$

К сожалению, интеграл $J(k,\omega)$ не берется. Поэтому ограничимся рассмотрением частного (но важного) случая малых $k$ (т. е. длинных волн, так как $k = 2\pi/\lambda$). Представим подынтегральную функцию (без максвелловской экспоненты) в виде

$$\frac{v_x}{\omega}\cdot\frac{1}{1-\frac{v_x}{\omega}k} = \frac{v_x}{\omega}+\frac{v_x^2}{\omega^2}\cdot k\,\frac{1}{1-\frac{v_x}{\omega}k} = \dots$$

$$\dots = \frac{v_x}{\omega}+\frac{v_x^2}{\omega^2}k+\frac{v_x^3}{\omega^3}k^2+\frac{v_x^4}{\omega^4}k^3+\frac{v_x^5}{\omega^5}k^4+\frac{v_x^6}{\omega^6}k^5\frac{1}{1-\frac{v_x}{\omega}k}.$$

Это не разложение в ряд Тейлора, а точная формула, с помощью которой мы получим для $J(k,\omega)$ лишь первые члены асимптотического разложения по $k$ (целиком интеграл $J(k,\omega)$ в виде бесконечного степенного ряда по $k$ не выражается — довольно распространенная в задачах статистической физики ситуация). Это «разложение» надо усреднить по максвелловскому распределению. Имеем

$$\overline{v}_x = \overline{v_x^3} = \overline{v_x^5} = 0, \quad \overline{v_x^2} = \frac{\theta}{m}, \quad \overline{v_x^4} = \frac{\theta}{m}\cdot 3\,\frac{\theta}{m},$$

и уравнение для $\omega(k)$ приобретает вид

$$1-\frac{\omega_0^2}{\omega^2}\cdot\left[1+\frac{3\theta}{m\omega^2}k^2+\frac{m}{\theta\omega^4}k^4\overline{\left(\frac{v_x^6}{1-(k/\omega)v_x}\right)}\right]+iI(k,\omega)=0.$$

В длинноволновом приближении, когда $k^2 \ll m\omega^2/\theta$, можно сохранить в круглых скобках второго слагаемого только первые два (или даже только первое) слагаемые, опустив поправки порядка $k^4$ и выше, включая и непредставимые в виде разложения по степеням $k^2$. Уравнение становится уже приближенным.

Приступая к решению этого трансцендентного уравнения относительно $\omega(k)$, сразу замечаем, что в силу $I(k,\omega) \neq 0$ оно не имеет действительных решений. Подобная ситуация встречается довольно часто в теории колебаний и в квантовой механике и послужила основой для введения представления о квазистационарных уровнях. Полагая $\omega = \Omega - i\gamma$ (при этом колебания $e^{+i\omega t}$ приобретают характер уже затухающих, $e^{-i\Omega t-\gamma t}$), попробуем найти решения для частоты колебаний $\Omega$ и их затухания $\gamma$ в случае $\gamma/\Omega \ll 1$, когда в системе действительно реализуется колебательный процесс. С формальной точки зрения введение частоты $\omega = \Omega - i\gamma$ означает ее аналитическое продолжение на комплексную плоскость $\widetilde{\omega}$, но при этом необходимо сохранить выбранный нами выше способ обхода полюса $\widetilde{v}_x = \omega/k$ снизу, сохраняя тем самым и выбор типа дисперсионного уравнения.

Откладывая более подробный анализ этого уравнения до задачи 38, найдем его корень $\omega = \Omega - i\gamma$, соответствующий случаю $\gamma \ll \Omega$, положим

$$\frac{1}{\omega^2} = \frac{1}{(\Omega-i\gamma)^2} \cong \frac{1}{\Omega^2}+i\,\frac{1}{\Omega^2}\cdot 2\,\frac{\gamma}{\Omega}$$

и сохраним только главные члены в действительной и мнимой частях уравнения (при этом $I(k,\Omega-i\gamma) \cong I(k,\Omega)$):

$$1-\frac{\omega_0^2}{\Omega^2}\left(1+\frac{3\theta}{m\Omega^2}k^2+\dots\right)-i\frac{\omega_0^2}{\Omega^2}\cdot\frac{2\gamma}{\Omega}(1+\dots)+iI(k,\Omega)+\dots=0.$$

Приравнивая нулю действительную часть, имеем

$$\Omega^2 = \omega_0^2\left(1 + \frac{3\theta}{m\Omega^2}\,k^2 + \dots\right),$$

откуда, извлекая из обеих частей квадратный корень и произведя итерацию по решению в нулевом приближении $\Omega\big|_{k=0} = \omega_0$, получаем в первом приближении

$$\Omega \cong \omega_0\left(1 + \frac{3}{2}\cdot\frac{\theta}{m}\cdot\frac{k^2}{\omega_0^2} + \dots\right).$$

Таким образом, в нулевом приближении по $k^2$ частота собственных колебаний плазмы совпадает с ленгмюровской частотой $\omega_0 = \sqrt{4\pi e^2 n/m}$, к которой с ростом $k$ прибавляется слабый квадратичный член (А. А. Власов, 1938). Заметим (рис. 195), что групповая скорость плазменных волн $v_{\text{гр}} = \partial\Omega/\partial k$ при $k \to 0$ обращается в нуль (что-то вроде стоячих колебаний), а фазовая $v_{\text{фаз}} = \Omega/k$ расходится ($v_{\text{гр}} \cdot v_{\text{фаз}} = 3\theta$).

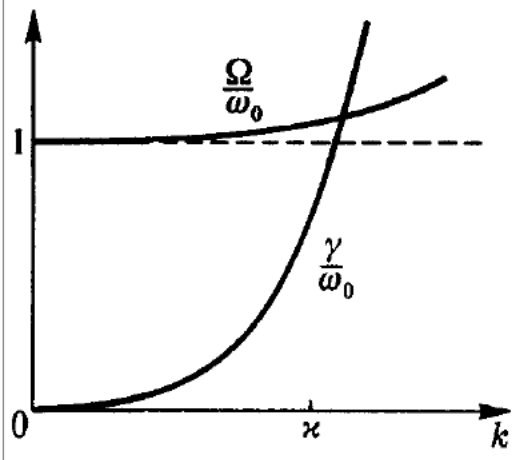



**Рис. 195.** График зависимостей от величины волнового вектора $k$ собственной частоты $\Omega/\omega_0$ и затухания $\gamma/\omega_0$ плазменных колебаний

Чтобы рассчитать затухание $\gamma$ в самом грубом приближении, подставим в мнимую часть дисперсионного уравнения решение для частоты в нулевом порядке, $\Omega \cong \omega_0$. Тогда

$$\gamma \cong \frac{\omega_0}{2} I(k, \omega_0) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\omega_0^4}{k^3}\cdot\frac{m^{3/2}}{\theta^{3/2}}\exp\left\{-\frac{m\omega_0^2}{2k^2\theta}\right\}.$$

Учитывая, что $m\omega_0^2/\theta = \varkappa^2 = 1/r_D^2$, получаем

$$\gamma = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\omega_0\varkappa^3}{k^3}\exp\left\{-\frac{\varkappa^2}{2k^2}\right\}.$$

Это известная формула Л. Д. Ландау (1946) для затухания плазменных колебаний. Условие $\gamma \ll \Omega$, обеспечивающее корректность нашего рассмотрения при получении результатов для $\Omega$ и $\gamma$, как видно из рис. 195, выполняется только в области $k \ll \varkappa = 1/r_D$ или для волн, длина которых значительно превышает дебаевский радиус экранирования, $\lambda \gg r_D$.

Остановимся на физической интерпретации полученных результатов. Плазменные колебания — это колебания плотности электронного газа — характерный для плазмы коллективный эффект, в образовании которого в качестве «упругой силы» фигурирует электростатическое поле $\mathbf{E}$. Ленгмюровский результат $\Omega = \omega_0$ можно получить и без уравнения Власова. Действительно, выделяя в уравнении непрерывности (первое уравнение гидродинамики)

$$\dot\rho + \operatorname{div}\rho\mathbf{u} = 0$$

первый порядок по отклонению от равновесия, $\rho = \rho_0 + \rho_1$, $\rho_0 = mn$, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1$, учитывая что в соответствии со вторым законом Ньютона (или уравнением Эйлера в гидродинамике)

$$\rho\dot{\mathbf{u}} = \rho_0\dot{\mathbf{u}}_1 = \rho_0\frac{e}{m}\mathbf{E}_1,$$

продифференцировав по времени уравнение непрерывности, подставив туда $\mathbf{u}_1$ и выражение для $\operatorname{div}\mathbf{E}_1 = 4\pi\rho_1 e/m$, получаем сразу

$$\ddot\rho_1 + \omega_0^2\rho_1 = 0, \quad \text{где} \quad \omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}.$$

Возникновение затухания Ландау обычно интерпретируется следующим образом: волна со скоростью (фазовой), превышающей скорость частицы, $\omega/k > v_x$, подгоняет ее и теряет при этом энергию, если же $\omega/k < v_x$, то все наоборот, но в соответствии с максвелловским распределением частиц со скоростями, меньшими $\omega_0/k$, больше, поэтому и получается, что $\gamma > 0$. Объяснение не верно, так как оно, по существу, пересказывает структуру интегрального члена в дисперсионном уравнении. Настораживает апелляция к взаимодействию электронов с коллективными колебаниями, такое взаимодействие в принципе существует, но в нашей модели оно нигде не учтено. Так что причина возникновения затухания Ландау носит скорее кинематический, более общий характер. Рассмотрим сложившуюся ситуацию несколько подробнее, так как подобные ей встречаются и в других задачах статистической механики.

Мы выяснили, что в системе существуют коллективные возбуждения, энергия которых $\varepsilon = \hbar\Omega$ зависит от импульса $q = \hbar k$ следующим образом (рис. 196):

$$\varepsilon(q) = \hbar\omega_0 + \alpha q^2.$$

Помимо этой коллективной ветви возбуждений в системе существует и движение отдельных частиц, и импульс $\mathbf{q}$, сообщенный системе, может пойти на возбуждение какой-либо одной из них (индивидуальное возбуждение):

$$\varepsilon_{pq} = \frac{(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = \frac{\mathbf{pq}}{m} + \frac{q^2}{2m}.$$

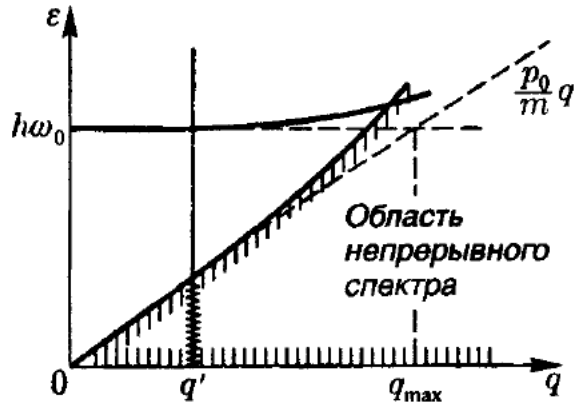



**Рис. 196.** Расположение плазменной ветви $\varepsilon(q)$ по отношению к области непрерывного спектра возбуждений отдельных частиц

Хотя спектр энергий индивидуальных возбуждений для каждого значения $\mathbf{q}$ непрерывен, он может быть ограничен сверху максимальным значением импульса частицы $p_{\max} = p_0$

$$(\varepsilon_{pq})_{\max \text{ по } \mathbf{p}} = p_0\frac{q}{m} + \frac{q^2}{2m} \cong \frac{p_0}{m}q.$$

Если теперь выбрать некоторое значение $q'$ (см. рис. 196), то получается следующая ситуация: ниже уровня $(p_0/m)q'$ — непрерывный спектр, а над ним — дискретный уровень $\hbar\omega_0$. По мере увеличения $q'$ граница непрерывного спектра приближается к дискретному уровню $\hbar\omega_0$ и при значении $q' = q_{\max}$, определяемом как

$$\hbar\omega_0 = \frac{p_0}{m}q_{\max}, \quad q_{\max}^2 = \hbar^2\frac{\omega_0^2 m^2}{p_0^2} = \hbar^2 k_{\max}^2,$$

дискретный уровень попадает в область непрерывного спектра и перестает существовать как таковой. В соответствии с этой квантовомеханической идеологией возбуждение перестает существовать не в силу каких-либо динамических эффектов, взаимодействия одних видов движения с другими и т. д., а вследствие чистой квантовомеханической «кинематики». Так было бы, если бы состояния системы характеризовались с помощью чистых механических состояний, такая ситуация реализуется при $\theta = 0$, когда граница непрерывного спектра резкая и $p_0 = p_F = \hbar(3\pi^2 N/V)^{1/3}$ (см. т. 2, гл. 2, § 2-в)). Стоит только включить температуру (а у нас вообще высокие температуры, соответствующие невырожденному случаю), как положение существенно изменяется: верхней границы непрерывного спектра нет, так как допустимы любые значения $\mathbf{p}$ (вплоть до $+\infty$), изолированный уровень всегда находится

в области непрерывного спектра, и соответствующее ему возбуждение обязательно разрушится. Но, как указывалось в § 1, состояние статистической системы характеризуется смешанным состоянием, вероятность каждого чистого состояния входит в равновесном (в нашем варианте) случае с гиббсовским весом, а так как вероятность состояния частицы с большим значением импульса пропорциональна максвелловской экспоненте $e^{-p^2/(2m\theta)}$, то вероятность указанного процесса распада будет пропорциональна той же экспоненте (отсюда и экспонента в формуле Ландау). Верхняя граница непрерывного спектра в невырожденном случае условна, ее можно оценить как $p_0 \sim \sqrt{\overline{p^2}} = \sqrt{3m\theta}$ (значения импульсов, превышающие величину $p_0$, экспоненциально маловероятны), тогда оценка максимально возможного импульса плазменной волны (или минимальной ее длины) будет иметь вид

$$q_{\max}^2 = \hbar^2 \frac{\omega_0^2 m^2}{3m\theta} = \hbar^2 \frac{1}{3} \varkappa^2, \quad \lambda > \sqrt{3}\, r_D,$$

что полностью согласуется с полученным ранее результатом.

### в) Статическое решение линеаризованного уравнения для системы в поле точечного заряда

Пусть наша система находится в равновесном состоянии ($\partial f/\partial t = 0$) в поле точечного заряда

$$q(\mathbf{r}) = q\,\delta(\mathbf{r}).$$

Введем эффективный потенциал $\Phi(\mathbf{r})$, градиент которого определяет величину вектора $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ (напомним, что у нас это вектор индукции),

$$-\frac{e}{m}\,\mathbf{E} = \frac{e}{m} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}}, \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = -\nabla^2 \Phi.$$

Тогда система линеаризованных уравнений Власова будет иметь вид (так как времени $t$ здесь нет, нет надобности и в члене $-\varepsilon f$)

$$\mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}} = 0, \quad \nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -4\pi q\,\delta(\mathbf{r}) + 4\pi e n \int f\, d\mathbf{v}.$$

Подставив в первое уравнение

$$\frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\} = -\mathbf{v}\,\frac{m}{\theta}\,F_0$$

и, записывая эти уравнения по отношению к фурье-компонентам $\Phi_k$ и $f_k$,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Phi_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\, d\mathbf{k}, \quad f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f_k(\mathbf{v}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\, d\mathbf{k}, \quad \delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\, d\mathbf{k},$$

имеем

$$i(\mathbf{v}\cdot\mathbf{k}) f_k - \frac{m}{\theta} F_0 (\mathbf{v}\cdot i\mathbf{k}) \frac{e}{m} \Phi_k = 0, \quad k^2 \Phi_k = 4\pi q - 4\pi e n \int f_k\, d\mathbf{v},$$

или

$$f_k = \frac{e}{\theta} F_0 \Phi_k, \quad k^2 \Phi_k = 4\pi q - \frac{4\pi e^2 n}{\theta} \Phi_k \int F_0\, d\mathbf{v},$$

откуда сразу получаем

$$\Phi_k = \frac{4\pi q}{k^2 + \varkappa^2}, \quad \varkappa^2 = \frac{4\pi e^2 n}{\theta} = \frac{1}{r_D^2},$$

или, беря стандартный интеграл при переходе к координатному представлению,

$$\Phi(r) = \frac{q}{r} e^{-\varkappa r}, \quad F(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = F_0(\mathbf{v})\left(1 + \frac{eq}{r\theta} e^{-\varkappa r}\right).$$

Этот известный результат, полученный в свое время еще Дебаем, выражает еще один коллективный эффект, характерный для систем заряженных частиц — свойство экранировать статические заряды.

Заметим, что с помощью этого результата можно непосредственно получить некоторые результаты равновесной теории. Проинтегрировав $F(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ по скоростям, мы сразу получим плотность вероятности распределения частиц вокруг заряда $q$:

$$w(\mathbf{r}) = 1 + \frac{eq}{r\theta} e^{-\varkappa r}.$$

Если $q$ — одна из частиц системы, то вероятность $w(r)$ обнаружить одну частицу на расстоянии $r$ от другой представляет не что иное, как парную корреляционную функцию

$$F_2(r) = 1 \pm \frac{e^2}{r\theta} e^{-\varkappa r}.$$

В равновесной теории эта формула аппроксимировала $F_2(R)$ в области $R > 2r_0$, в которой ионы взаимодействовали по закону Кулона, а на расстояниях $R < 2r_0$ эта функция равнялась нулю вследствие непроницаемости ионных остовов (рис. 197).

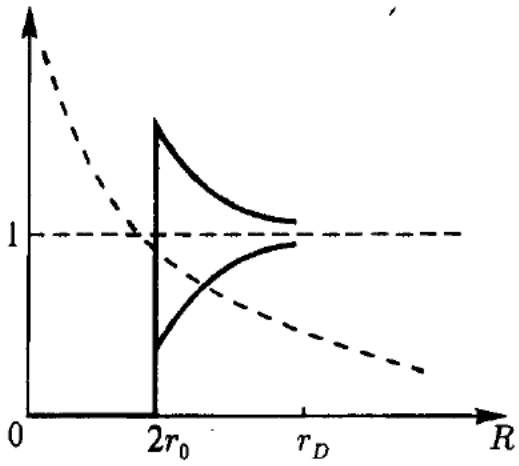



**Рис. 197.** Вид парных корреляционных функций в равновесной теории плазмы

В нашей модели «желе» $F_{++} = 1$; $F_{+-} = 1$, и, рассчитывая по стандартным формулам, например, среднюю энергию взаимодействия частиц друг с другом, получаем

$$\overline{H}_1 = N \frac{1}{2v} \int_{2r_0}^{\infty} \frac{e^2}{R} [F_{++} + F_{--} - 2F_{+-}] 4\pi R^2 \, dR =$$

$$= \frac{N}{2v} \int_{2r_0}^{\infty} \frac{e^2}{R} \left[\left(1 - \frac{e^2}{R\theta} e^{-\varkappa R}\right) - 1\right] 4\pi R^2 \, dR = -N \frac{2\pi e^4}{\theta v \varkappa} e^{-2r_0\varkappa} \cong -N\sqrt{\frac{\pi}{\theta v}} e^3$$

— известный результат (см. т. 2, гл. 3, § 1-д)) для равновесной нерелятивистской плазмы, который позволяет далее рассчитывать в приближении $f \ll F_0$ все равновесные характеристики системы (для нас все это — лишь попутный результат).

## § 6. Кинетическое уравнение Больцмана

### а) Основные соображения, приводящие к уравнению Больцмана

Вернемся снова к программе, намеченной нами в конце § 4, и рассмотрим систему, состоящую из одинаковых нейтральных частиц, в которой основным

механизмом, определяющим кинетику системы, является соударение частиц друг с другом. Исходный момент — снова первое уравнение цепочки Боголюбова,

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}} = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{p} \mid F_2),$$

которое на этот раз необходимо замкнуть относительно функции $F_1$ на основе учета процессов столкновения частиц друг с другом. Представим наше рассмотрение в виде отдельных этапов, на которых принимаемые допущения (а следовательно, и ограничения на область применимости последующих результатов) будут выявлены наиболее отчетливо.

1. Так как наше рассмотрение в целом ограничено рамками аналитических методов, то учет столкновений частиц мы можем произвести на уровне парных столкновений — задача двух тел в механике имеет точное решение (задача трех тел в общем случае в квадратурах уже не решается). Пренебрежение тройными соударениями с физической точки зрения имеет достаточно широкую область применимости — это системы типа разреженных газов.

Итак, рассмотрим классическую систему частиц со взаимодействием $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|)$ типа отталкивания (исключается возможность появления связанных состояний), имеющим конечный радиус действия $R_0$, величина которого намного меньше среднего расстояния между частицами,

$$R_0 \ll a = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad \text{или} \quad \frac{R_0^3}{v} \ll 1.$$

Принятие этой величины в качестве малого параметра по отношению ко временным масштабам будет означать, что время взаимодействия частиц (время «столкновения») $\tau_{\text{ст}}$ значительно меньше среднего времени их свободного пробега $\tau_{\text{св. пр}}$ (см. задачу 7),

$$\tau_{\text{ст}} \sim \frac{R_0}{\bar{v}} \ll \tau_{\text{св. пр}} \sim \frac{1}{n\sigma\bar{v}} \sim \frac{R_0}{\bar{v}} \cdot \frac{v}{R_0^3} \sim \frac{\tau_{\text{ст}}}{R_0^3/v}.$$

Вероятность же тройных соударений по отношению к парным оказывается величиной, пропорциональной тому же малому параметру: оценивая ее, исходя, например, из распределения Пуассона (или Бернулли, см. задачи к гл. 1) и полагая $p \sim R_0^3/V$, имеем

$$\frac{w_3}{w_2} \approx \frac{(Np)^3}{3!} \cdot \frac{2!}{(Np)^2} = \frac{1}{3} Np = \frac{1}{3} \frac{R_0^3}{v}.$$

Таким образом, в системе с короткодействием ($R_0 \ll a$) частицы основное время двигаются как свободные, а эволюция системы (в нашем случае — эволюция функции $F_1$) будет определяться (помимо потоковых членов) в основном парными соударениями частиц друг с другом.

Так как средняя плотность газа при нормальных условиях $N_0/V_0 \sim 3 \cdot 10^{19}$ частиц/см$^3$ (что соответствует величине $a \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см), то время свободного пробега (см. задачу 7) оказывается порядка $10^{-10}$ с, а число парных соударений в 1 см$^3$ за 1 с достигает величины $10^{29}$. Эта цифра, конечно, впечатляет, но ни о чем не говорит. Переведя ее на уровень молекулярных масштабов (точнее, межмолекулярных), получим, что число соударений, происходящих за время $\tau_{\text{св. пр}}$ в объеме с линейными размерами порядка длины свободного пробега $\lambda \sim 10^{-5}$ см, будет равно $10^4$, а за время $\tau_{\text{ст}} \sim 10^{-12}$ с в этой же области произойдет $10^2$ столкновений. Таким образом, процесс парных соударений с точки зрения молекулярных единиц времени и длины представляется процессом не единичным, а достаточно массовым.

Наконец, апеллируя к точно решаемой задаче двух тел, мы вынуждены (на первых порах) отказаться от рассмотрения пространственно неоднородных систем, так как включение поля $U(\mathbf{r})$ превращает задачу о столкновении двух частиц в нерешаемую задачу трех тел. Таким образом, если мы и будем писать $F_1 = F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ вместо $F_1 = F_1(t, \mathbf{p})$, то будем это делать скорее в силу психологической инерции, считая $\mathbf{r}$ некоторым параметром, характеризующим, например, плотность числа частиц в данной макроскопической области системы.

2. Мы уже знаем, что уравнение Лиувилля, а следовательно, и уравнение цепочки Боголюбова удовлетворяются функциями распределения, постоянными вдоль траекторий механического движения частиц системы. Но мы желаем построить кинетическое уравнение не для функций, описывающих такое движение (они строятся на основе решения задачи механики и описывают чистое механическое состояние системы, см. задачи 1 и 31), а для статистических функций распределения (т. е. функций, характеризующих смешанное состояние всей системы), в частности, для такой функции $F_1$, которая в комбинации $nF_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ определяет статистическое число частиц в объеме $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ в момент $t$ и которая является характеристикой не отдельной частицы, а всей статистической системы в целом.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. На временных интервалах порядка $\Delta t \sim \tau_{\text{ст}}$, естественно, задача о движении системы должна решаться на уровне механики. Нас эта механическая задача сама по себе мало интересует. Однако за это время характеристики сталкивающихся частиц, входящие в качестве аргументов в функцию $F_2$, меняются сильно (в частности, импульсы частиц до и после их столкновения). Между тем, как видно из структуры уравнения для $F_1$, межмолекулярное взаимодействие непосредственно на функцию $F_1$ не влияет: это влияние осуществляется через функцию $F_2$, которая вместе с потенциалом взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ находятся в правой части уравнения под знаком интеграла, в связи с чем влияние резкого изменения функции $F_2$, происходящего в связи со столкновением частиц, на функцию $F_1$ будет сглаживаться, и сама функция $F_1$ за промежуток времени $\Delta t \sim \tau_{\text{ст}}$ изменится мало.

Исходя из этих физических соображений Боголюбов предположил, что при переходе от механического ($t \lesssim \tau_{\text{ст}}$) к кинетическому этапу эволюции системы (к кинетической шкале времени $t$, такой, что измеренные в ней временные интервалы $\Delta t \gg \tau_{\text{ст}}$), на котором функция $F_1$ является той величиной, которая управляет временной эволюцией системы, все функции $F_s(t, x_1, \ldots, x_s)$, $x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, $s \geqslant 2$ начинают зависеть от времени не непосредственно, а через их зависимость от функции распределения $F_1(t, x)$, в частности

$$F_2 = F_2(x_1, x_2 \mid F_1).$$

Это положение сразу приводит к выводу о существовании замкнутого относительно $F_1$ кинетического уравнения, так как в этом случае

$$\Phi(x \mid F_2) = \Phi(x \mid F_2(x, x' \mid F_1)) = \widetilde{\Phi}(x \mid F_1)$$

(можно построить рассуждение и в обратном порядке: полагая, что по каким-то причинам кинетическое уравнение для $F_1$ существует и существует физически осмысленное его решение $F_1 = F_1(t)$, мысленно выразить входящее в функцию $F_1(t)$ время $t$ как $t = t(\ldots \mid F_1)$ и подставить его в $F_2$, что приведет к $F_2(x, x' \mid F_1)$).

Этот переход к описанию эволюции системы на кинетической ее стадии является важнейшим моментом динамического подхода Боголюбова к построению кинетических уравнений. Каким образом вскрывается эта функциональная зависимость $F_2$ от $F_1$, мы рассмотрим в п. б) этого параграфа. Для нас же сейчас будет важно то

обстоятельство, что в соответствии со сказанным выше на кинетической стадии учет парных столкновений (которые, как показали приведенные нами оценки, происходят в молекулярных масштабах $t$ и $\mathbf{r}$ постоянно и в массовом количестве) можно производить как бы на уровне стационарного явления (наподобие тому, как рассчитаны характерные величины, связанные со столкновениями, в задачах 7–9), в котором величина $F(t, x)$ имеет смысл плотности числа частиц в пространстве $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$.

3. Исходя из п. 1 и 2 уже можно получить конкретный вид интеграла столкновений $\widetilde{\Phi}(F_1)$. Мы остановимся здесь на качественном выводе, откладывая микроскопическое рассмотрение до п. б).

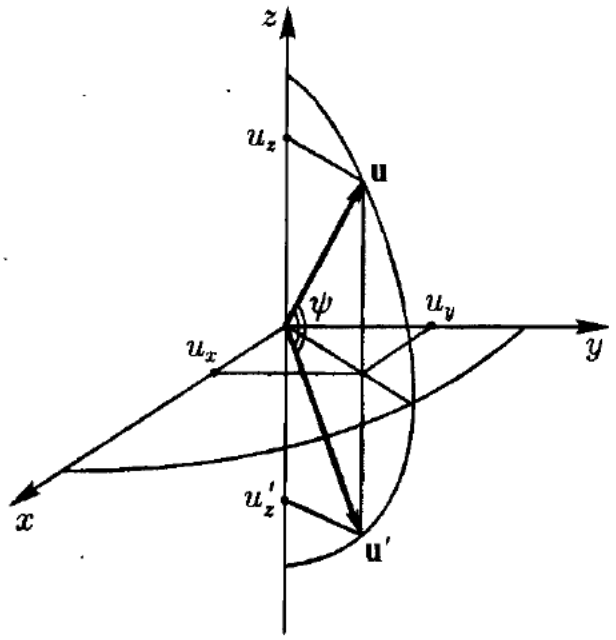



**Рис. 198.** Схема поворота вектора относительной скорости на угол рассеяния

Остановимся сначала на нескольких формальных моментах задачи двух тел. Первое, пусть $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$, — импульсы двух частиц до, а $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}'_1$ — импульсы тех же частиц после столкновения. В соответствии с решением задачи механики конечные значения $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}'_1$ являются функциями начальных $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$, прицельного расстояния $a$ и угла $\varphi$, фиксирующего плоскость, в которой происходит рассеяние, а также зависят от потенциала взаимодействия $\Phi(R)$. Понятия «до» и «после» в этой задаче довольно условны: можно обернуть процесс, считая $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}'_1$ начальными значениями импульсов, тогда при тех же значениях $a$ и $\varphi$ в результате столкновения частицы приобретут импульсы $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}_1$.

Второе, в силу законов сохранения импульса и энергии (ради простоты мы полагаем, что частицы как бы абсолютно «гладкие», так что в результате столкновений они не подкручивают друг друга, поэтому в нашем рассмотрении и не участвует закон сохранения углового момента)

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p} = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}' = \mathbf{P}, \quad p_1^2 + p^2 = p_1'^2 + p'^2$$

имеем $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_1) = (\mathbf{p}' \cdot \mathbf{p}'_1)$, поэтому относительные скорости

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}}{m}, \quad \mathbf{u}' = \frac{\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'}{m}$$

совпадают по модулю, $|\mathbf{u}| = |\mathbf{u}'| = u$. Угол $\psi$ между векторами $\mathbf{u}$ и $\mathbf{u}'$ (рис. 198) называют углом рассеяния.

Третье, используя векторы $\mathbf{P}$ и $m\mathbf{u}$ в качестве новых переменных, имеем

$$\begin{cases} \mathbf{p} = \dfrac{\mathbf{P}}{2} - \dfrac{m\mathbf{u}}{2} = L(\mathbf{P}, \mathbf{u}), \\ \mathbf{p}_1 = \dfrac{\mathbf{P}}{2} + \dfrac{m\mathbf{u}}{2} = L_1(\mathbf{P}, \mathbf{u}); \end{cases} \qquad \begin{cases} \mathbf{p}' = \dfrac{\mathbf{P}}{2} - \dfrac{m\mathbf{u}'}{2} = L(\mathbf{P}, \mathbf{u}'), \\ \mathbf{p}'_1 = \dfrac{\mathbf{P}}{2} + \dfrac{m\mathbf{u}'}{2} = L_1(\mathbf{P}, \mathbf{u}'); \end{cases}$$

где $L$ и $L_1$ — линейные формы относительно компонент $\mathbf{P}$ и $\mathbf{u}$ с числовыми коэффициентами. Поэтому совпадают детерминанты

$$\frac{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)}{\partial(\mathbf{P}, \mathbf{u})} = \frac{\partial(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)}{\partial(\mathbf{P}, \mathbf{u}')}$$

как состоящие из одних и тех же числовых элементов, поэтому якобиан перехода от штрихованных к нештрихованным импульсам можно записать как

$$\frac{\partial(\mathbf{p}',\ \mathbf{p}_1')}{\partial(\mathbf{p},\mathbf{p}_1)} = \frac{\partial(\mathbf{p}',\mathbf{p}_1')}{\partial(\mathbf{P},\mathbf{u}')}\cdot\frac{\partial(\mathbf{P},\mathbf{u}')}{\partial(\mathbf{P},\mathbf{u})}\cdot\frac{\partial(\mathbf{P},\mathbf{u})}{\partial(\mathbf{p},\mathbf{p}_1)} = \frac{\partial(\mathbf{P},\mathbf{u}')}{\partial(\mathbf{P},\mathbf{u})} = \frac{\partial(\mathbf{u}')}{\partial(\mathbf{u})}\bigg|_{\mathbf{P}=\text{const}}.$$

Для расчета оставшегося детерминанта $(3\times 3)$ выберем систему координат, изображенную на рис. 198, такую, что $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$, $\mathbf{u}' = (u_x, u_y, -u_z)$, тогда

$$\frac{\partial(\mathbf{u}')}{\partial(\mathbf{u})} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = -1,$$

откуда

$$\left|\frac{\partial(\mathbf{p}',\ \mathbf{p}_1')}{\partial(\mathbf{p},\mathbf{p}_1)}\right| = 1,$$

и мы можем при переходе от переменных $(\mathbf{p}', \mathbf{p}_1')$ к переменным $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$, связанным друг с другом решением задачи двух тел, полагать

$$d\mathbf{p}'\, d\mathbf{p}_1' = d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}_1.$$

Перейдем теперь к получению интеграла столкновений. Введем для функции $F_1$ с различными импульсными аргументами стандартные обозначения

$$F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) = f, \qquad F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p}') = f',$$

$$F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1) = f_1, \qquad F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1') = f_1',$$

и рассмотрим малую область 6-мерного пространства импульса и координаты $dx = (x, x+dx) = (\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r};\ \mathbf{p}, \mathbf{p}+d\mathbf{p})$. В момент времени $t$ в этом объеме $dx$ находится в среднем $nf\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ частиц $(n = 1/v = N/V)$, из которых мы выберем одну, «остановим» ее, т. е. перейдем в систему отсчета, двигающуюся со скоростью $\mathbf{p}/m$, нарисуем вокруг нее сферу с радиусом $d_0 = 2R_0$ (рис. 199) и выберем ось $z$ вдоль вектора $(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p})/m = \mathbf{u} = (0, 0, u)$. Тогда, обозначив элемент сечения $a\, da\, d\varphi = d\omega$, получим, что среднее число частиц с импульсами $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$, падающих за секунду на элемент $d\omega$, будет равно

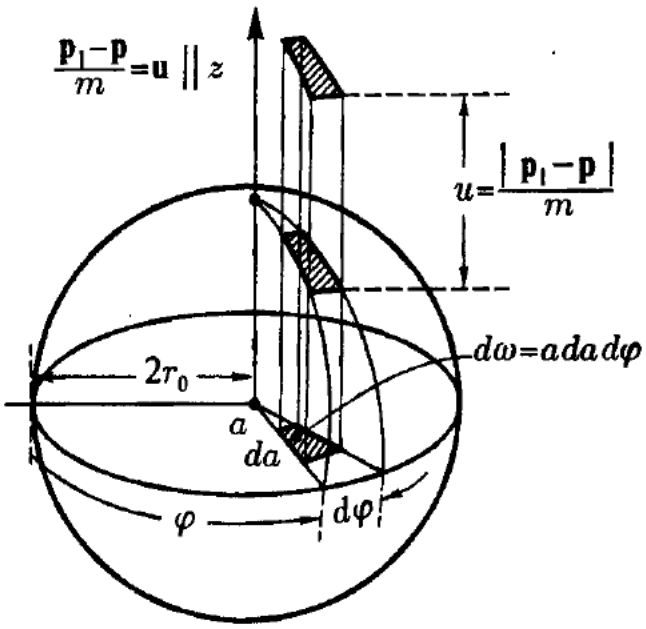



**Рис. 199.** К подсчету числа столкновений при качественном выводе уравнения Больцмана

$$d\omega \cdot u \cdot nf_1\, d\mathbf{p}_1,$$

а среднее число столкновений всех частиц из объема $dx$ с частицами, имеющими импульс $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$, запишется как

$$(d\omega\, unf_1\, d\mathbf{p}_1)\cdot nf\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}.$$

Так как в результате каждого такого столкновения $\mathbf{p}\mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}'\mathbf{p}_1'$ из объема $dx$ убывает частица, то написанное выше выражение представляет скорость убывания числа частиц из $dx$, происходящего вследствие таких соударений. Если же до столкновения

частицы имели импульсы $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}_1'$, то при заданном $d\omega = a\,da\,d\varphi$ произойдет «обратный» процесс $\mathbf{p}'\mathbf{p}_1' \to \mathbf{p}\mathbf{p}_1$, который увеличит число частиц в $dx$ на единицу, поэтому скорость увеличения числа частиц в $dx$ за счет таких соударений выразится как

$$(d\omega\, u n f_1'\, d\mathbf{p}_1') \cdot n f'\, d\mathbf{p}'\, d\mathbf{r}.$$

Учитывая, что согласно доказанной выше лемме $d\mathbf{p}'\, d\mathbf{p}_1' = d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}_1$, интегрируя по всем значениям импульса налетающей частицы $\mathbf{p}_1$ и по параметрам столкновения $d\omega$ и подводя баланс входящих в $dx$ и выходящих из него частиц за секунду, получаем

$$\frac{\partial(nf)}{\partial t}\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{r} = \left( \int n^2 (f' f_1' - f f_1) u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1 \right) d\mathbf{p}\, d\mathbf{r},$$

откуда и следует уравнение Больцмана для пространственно однородного случая

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = \frac{1}{v} \int (f' f_1' - f f_1) u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1,$$

где, напомним еще раз, $u = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}|/m$ — относительная скорость сталкивающихся частиц, $d\omega = a\,da\,d\varphi$ — параметры рассеяния, причем вместо прицельного расстояния $a$ можно вести сечение $\sigma(u, \psi)$ и угол рассеяния $\psi$, тогда $d\omega = \sigma(u, \psi) \cdot \sin\psi\, d\psi\, d\varphi$; импульсы $\mathbf{p}'$ и $\mathbf{p}_1'$, являющиеся аргументами функций $f'$ и $f_1'$, выражаются с помощью формул механики через $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$ и параметры $a$ и $\varphi$ (или углы $\psi$ и $\varphi$).

4. Если система пространственно неоднородна, то такого относительно несложного и физически осмысленного выражения для интеграла столкновения $(\partial f/\partial t)_{\text{ст}}$ мы уже написать не можем. Однако есть специальный и важный с точки зрения приложений случай, допускающий использование полученной выше формы для $(\partial f/\partial t)_{\text{ст}}$ в пространственно неоднородной задаче, — это случай, когда пространственная неоднородность системы является крупномасштабной с точки зрения молекулярной единицы длины, т. е. когда все фигурирующие в уравнении для $F_1$ величины являются плавными функциями $\mathbf{r}$ в масштабе средней длины свободного пробега $\lambda$, что позволяет ввести грубую шкалу $\mathbf{r}$, такую, что измеряемые по ней изменения координат $\Delta x \gg \lambda$, где $\Delta x$ может быть также дифференциалом $dx$.

Тогда область размера $\sim \lambda$, в которой происходит столкновение каких-либо двух частиц, представляет собой пространственно однородную подсистему, для которой величина $\mathbf{r}$ — это параметр, определяющий локальные значения плотности $n(\mathbf{r})$, поля $U(\mathbf{r})$ и т. д. (если потенциал $U$ зависит от $t$, то допускается «квазистатическое» изменение его величины, когда за время $t \sim \tau_{\text{св. пр}}$ $U(\mathbf{r})$ практически не меняется). В этом случае интеграл столкновений $(\partial f/\partial t)_{\text{ст}}$ сохраняет свою форму, но входящий в него аргумент $\mathbf{r}$ фигурирует как общий параметр, входящий во все функции $F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ с разными $\mathbf{p}$, и мы получаем со сделанными оговорками относительно области применимости уравнение Больцмана для пространственно неоднородной системы

$$\frac{\partial f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{v} \int (f' f_1' - f f_1) u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1.$$

Полученное уравнение — сложнейшее нелинейное интегро-дифференциальное уравнение относительно функции $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, в интегральной части которого неизвестная функция, в частности $f'$ и $f_1'$, сложным образом зависит от переменной интегрирования через зависимость $\mathbf{p}'$ и $\mathbf{p}_1'$ от $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$, $a$, $\varphi$ и $\Phi(R)$.

Это уравнение было получено Больцманом в 1872 г. Он же рассмотрел некоторые его интересные следствия ($\mathcal{H}$-теорема и т. д.), но получить решение уравнения ему не удалось. Серьезное математическое исследование уравнения началось уже

в следующую за Больцманом эпоху. Великий Гильберт (D. Hilbert, 1910) был первым из математиков, кто обратил на это уравнение серьезное внимание и создал надежную базу для исследования уравнений подобного типа. В частности, ему принадлежит идея о структуре решения, представляющего максвелловское распределение, умноженное на полином по степеням скорости, но самого решения он не получил. Используя идеи Гильберта, это сделал Чепмен (S. Chapman, 1916–1917) и независимо от него Энског (D. Enskog, 1917), использовавшие локальное распределение Максвелла в качестве нулевого приближения (на конструктивной идее метода Чепмена—Энскога мы остановимся несколько позже). Это же решение уравнения Больцмана можно получить и другим, не столь громоздким методом — так называемым методом моментов Греда (H. Grad, 1949). Несмотря на то, что идейная сторона этих методов особых трудностей для понимания не составляет, получающееся решение имеет очень громоздкую структуру (процедура его получения — тем более), поэтому все эти вопросы имеют специальный интерес и в общей литературе по статистической механике не излагаются.

Другое направление в кинетической теории — выяснение смысла включенных в уравнение Больцмана интуитивных предположений, было заложено Боголюбовым в 1946 г. Сформулированная им общая программа рассмотрения эволюции системы как последовательности все более «укрупняющихся» релаксационных процессов, на кинетическом ее этапе позволила не только естественным образом получить в первом приближении известное уже уравнение Больцмана, но и сформулировать уравнение следующих приближений, учитывающих тройные и т. д. корреляции частиц. Мы остановимся на этом методе в следующем пункте, по возможности приспособив его изложение к уровню учебного пособия.

### б) Вывод уравнения из цепочки Боголюбова

Возвращаясь к формализму § 4, выпишем полностью первое уравнение цепочки, правая часть которого пропорциональна малому параметру $R_0^3/v$, и второе уравнение в нулевом порядке по этому параметру (т. е. опуская в нем интегральный член и превращая его в уравнение Лиувилля для системы двух частиц):

$$\frac{\partial F_1(t, x_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}_1} = \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_2(t, x_1, x_2)}{\partial \mathbf{p}_1} \, d\mathbf{r}_2 \, d\mathbf{p}_2,$$

$$\frac{\partial F_2(t, x_1, x_2)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + U(\mathbf{r}_1))}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_1} -$$

$$- \frac{\partial (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + U(\mathbf{r}_2))}{\partial \mathbf{r}_2} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_2} = 0.$$

Совместное рассмотрение этой системы уравнений гарантирует по отношению к $F_1$ только первый порядок по $R_0^3/v$.

В соответствии с программой § 4 будем искать решение этой системы уравнений, удовлетворяющее принципу ослабления корреляций

$$F_2(t, x_1, x_2)\big|_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \to \infty} \to F_1(t, x_1) \cdot F_1(t, x_2), \quad x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i),$$

своеобразного граничного условия нелинейного характера, накладываемого на функции распределения, отбирающего физически осмысленные решения цепочки. Запишем это условие с помощью оператора эволюции $S$.

В соответствии с уравнением Лиувилля для замкнутой системы $s$ частиц функция распределения $F_s$ сохраняет свою величину вдоль траекторий механического движения системы, т. е.

$$\begin{aligned} F_s(t, x_1, \ldots, x_s) &\equiv F_s\big(t, x_1(t, x_0), \ldots, x_s(t, x_0)\big) = \\ &= F_s\big(t-\tau, x_1(t-\tau, x_0), \ldots, x_s(t-\tau, x_0)\big) = \\ &= S_{-\tau}^{(s)}(1, \ldots, s) F_s(t-\tau, x_1, \ldots, x_s), \end{aligned}$$

где оператор $S_{-\tau}^{(s)}(1, \ldots, s)$ сдвигает вдоль механических траекторий заданные в момент $t$ величины $x_1, \ldots, x_s$ в прошлое на величину $\tau$ (этот оператор на основе задачи 28 можно даже представить как $S_{-\tau}^{(s)} = e^{-L_s \tau}$, но его явный вид нам все равно не понадобится). Предположим теперь, что величина $\tau$ столь велика, что частицы оказываются разведенными на расстояния, превышающие радиус корреляции (у нас система частиц с отталкиванием, связанные состояния исключены). Тогда при таком $\tau$ функция $F_s$ распадется в силу принципа ослабления корреляции на произведение одночастичных функций $F_1$. Это можно записать как

$$\begin{aligned} F_s(t, x_1, \ldots, x_s) &= \prod_{i=1}^{s} F_1(t-\tau, x_i(t-\tau, x_0)) = \\ &= S_{-\tau}^{(s)}(1, \ldots, s) \prod_{i=1}^{s} F_1(t-\tau, x_i) = S_{-\tau}^{(s)}(1, \ldots, s) \prod_{i=1}^{s} S_{\tau}^{(1)}(i) F_1(t, x_i) \end{aligned}$$

(мы учли, что $S_{-\tau}^{(1)} F_1(t-\tau, x_1) = F_1(t-\tau, x_1(t-\tau)) = F_1(t, x_1)$ и что $S_{\tau}^{(1)} S_{-\tau}^{(1)} = 1$). Введем оператор

$$\sigma_s(1, \ldots, s) = \lim_{\tau \to \infty} S_{-\tau}^{(s)}(1, \ldots, s) \prod_{i=1}^{s} S_{\tau}^{(1)}(i).$$

Тогда принцип ослабления корреляций можно записать как

$$F_s(t, x_1, \ldots, x_s) = \sigma_s(1, \ldots, s) F_1(t, x_1) \ldots F_1(t, x_s).$$

Обратим внимание, что слева и справа здесь стоят одни и те же аргументы $t, x_1, \ldots, x_s$. Эта формула, по существу, и отвечает на вопрос, каким образом $s$-частичная функция распределения зависит функционально от одночастичной,

$$F_s(t, x_1, \ldots, x_s) = F_s(x_1, \ldots, x_s \mid F_1),$$

который мы обсуждали в предыдущем пункте этого параграфа. Заметим, кстати, что в представленной выше форме условие ослабления корреляции, которое, выступая в роли граничного условия, выбирает определенный тип решения в общем-то симметричных по времени уравнений, по идее своей эквивалентно условию, накладываемому в квантовой теории поля на матрицу рассеяния при адиабатическом выключении взаимодействия $H_1$ на $t = -\infty$ (совпадение обозначений введенного Боголюбовым оператора трансляции $S$ и $S$-матрицы (от слова *scattering*), еще не используемой в 1946 г., можно отнести к разряду «необъяснимых»).

Рассмотрим теперь (по тем же причинам, что и в п. а)) пространственно однородную систему. Принятие принципа ослабления корреляций как граничного условия, приводящего к функциональной зависимости $F_2(t, x_1, x_2) = F_2(x_1, x_2 \mid F_1)$, проявляется и в том, что с точки зрения функции $F_1$, определяемой с точностью

до первого порядка по $R_0^3/v$, учет парных соударений может быть произведен на уровне стационарного явления. Действительно, так как в пространственно однородном случае $\partial F_1/\partial t = (\partial F_1/\partial t)_{\text{ст}} \sim R_0^3/v$, то первое слагаемое в уравнении для $F_2$ также оказывается величиной первого и выше порядков по $R_0^3/v$,

$$\frac{\partial F_2}{\partial t} = \int dx' \, \frac{\delta F_2}{\delta F_1(t, x')} \cdot \frac{\partial F_1(t, x')}{\partial t} \sim \frac{R_0^3}{v},$$

и в уравнении нулевого приближения оно должно быть опущено. Интегрируя оставшиеся четыре члена ($U = 0$) по $\mathbf{r}_2$ и $\mathbf{p}_2$, учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_2^{(\alpha)}} \, dp_2^{(\alpha)} = F_2 \Big|_{p_2^{(\alpha)}=-\infty}^{+\infty} = 0$$

и что в пространственно однородном случае функция $F_2$ зависит от $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$, получим из оставшихся трех членов второго уравнения цепочки

$$\int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_2(t, x_1, x_2)}{\partial \mathbf{p}_1} \, d\mathbf{r}_2 \, d\mathbf{p}_2 = \int \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{R}} \, d\mathbf{R} \, d\mathbf{p}_2.$$

С точностью до множителя — это правая часть уравнения для $F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} = \frac{1}{v} \int \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} F_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{R} \mid F_1) \, d\mathbf{R} \, d\mathbf{p}_2.$$

Прежде чем подставить в правую часть

$$F_2(x_1, x_2 \mid F_1) = \sigma_2(1, 2) F_1(t, x_1) F_1(t, x_2),$$

заметим, что в пространственно однородном случае, когда $F_1$ от $\mathbf{r}_1$ вообще не зависит,

$$S_\tau^{(1)}(1) F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = F_1\left(t, \mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \tau, \mathbf{p}_1\right) = F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1),$$

т. е.

$$S_\tau^{(1)}(i) = 1 \quad \text{и} \quad \sigma_2(1, 2) = \lim_{\tau \to \infty} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2).$$

Используем вновь цилиндрическую систему координат с осью $z$ вдоль вектора $\mathbf{u} = (0, 0, u)$ (см. рис. 199), получим после подстановки функции $F_2$

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p}_2 \int_0^\infty a \, da \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot u \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial z} \sigma_2(1, 2) F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) \, dz =$$

$$= \frac{1}{v} \int d\mathbf{p}_2 \, u \, d\omega \lim_{\tau \to \infty} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) \Big|_{z=-\infty}^{z=+\infty}.$$

При $z = -\infty$ оператор $S_{-\tau}$, отодвигая частицы в прошлое, к столкновению их не приводит, поэтому нижняя подстановка дает $-F_1(t, \mathbf{p}_1) F_1(t, \mathbf{p}_2)$; при $z = +\infty$ оператор $S_{-\tau}$ в случае $a < R_0$ приведет частицы (обратным ходом) к столкновению $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \to (\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2')$, где $\mathbf{p}_1'$ и $\mathbf{p}_2'$ — импульсы частиц после столкновения, являющиеся функциями начальных импульсов, а также величин $a$, $\varphi$ и взаимодействия $\Phi(R)$, так что верхняя подстановка дает $F_1(t, \mathbf{p}_1') F_1(t, \mathbf{p}_2')$; а в случае $a > R_0$ столкновения вообще не будет, частицы пролетят мимо друг друга и $\mathbf{p}_1' = \mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2' = \mathbf{p}_2$ (так что

интеграл по прицельному расстоянию автоматически ограничивается областью $0 < a < R_0$). В итоге получаем известный уже нам интеграл столкновений Больцмана:

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} = \frac{1}{v} \int \big(F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}_1') F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}') - F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}_1) F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})\big) u \, d\omega \, d\mathbf{p}_1.$$

Мы намеренно так подробно остановились на методе Боголюбова получения кинетического уравнения для систем, в которых $R_0^3/v \ll 1$, чтобы на этом несложном примере продемонстрировать автоматизм и замкнутость этой процедуры, которые сохраняются и при построении высших приближений. Уравнение Больцмана из уравнения Лиувилля можно было бы получить и проще, как это сделал, например, Кирквуд (J. Kirkwood, 1947), усреднив уравнение Лиувилля по $\Delta t \gg \tau_{\text{ст}}$, т. е. введя более грубую шкалу времени, в которой $\partial F_2/\partial t = 0$, и аппроксимируя появляющуюся в интеграле столкновений разность $F_2' - F_2$ комбинацией $f'f_1' - ff_1$. При этом несколько смазывается динамическая природа приближения, соответствующего уравнению Больцмана, что и приводило к трудностям при построении дальнейших приближений.

В методе Боголюбова построение следующего приближения связано с учетом не только парных (уже в первом приближении), но и тройных корреляций (в нулевом приближении), удовлетворяющих условию

$$F_3(t, x_1, x_2, x_3) = F_3(x_1, x_2, x_3 \mid F_1) = \sigma_3(1, 2, 3) F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) F_1(t, x_3).$$

Интеграл столкновений при этом приобретает структуру

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \frac{1}{v} \int d\eta_1 \, d\eta_2 \, \Omega_2(x_1 \mid \eta_1, \eta_2) F_1(t, \eta_1) F_1(t, \eta_2) + \\ + \frac{1}{v^2} \int d\eta_1 \, d\eta_2 \, d\eta_3 \, \Omega_3(x_1 \mid \eta_1, \eta_2, \eta_3) F_1(t, \eta_1) F_1(t, \eta_2) F_1(t, \eta_3) + \dots,$$

в которой оператор $\Omega_2$ был уже нами получен:

$$\Omega_2(x_1 \mid \eta_1, \eta_2) = \int d\mathbf{r}_2 \, d\mathbf{p}_2 \, \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \sigma_2(1, 2) \, \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_1) \, \delta(\mathbf{p}_2 - \boldsymbol{\eta}_2).$$

Структура $\Omega_3$ конечно, намного сложнее, она включает учет не только различных по последовательности парных соударений в системе трех тел, но и сами тройные соударения; и простой наглядной интерпретации, какую имеет первое слагаемое в этом «разложении» интеграла столкновений (см. п. а) этого параграфа), тройная часть не имеет.

### в) Лемма Больцмана и некоторые общие ее следствия

Рассмотрим интеграл, представляющий собой свертку некоторой функции $\Phi(\mathbf{p})$ с интегралом столкновений Больцмана,

$$I = \int \Phi(\mathbf{p}) \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} d\mathbf{p} = \int \Phi(\mathbf{p}) \big(f(\mathbf{p}_1') f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p})\big) u \, d\omega \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{p}_1$$

(мы будем фиксировать здесь только импульсные аргументы у функций $f$ и $\Phi$). Запишем этот же интеграл еще в трех видах. Меняя частицы местами, т. е. заменяя $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}_1$, имеем

$$I = \int \Phi(\mathbf{p}_1) \big(f(\mathbf{p}_1') f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p})\big) u \, d\omega \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{p}_1,$$

Перейдем в исходном интеграле к интегрированию по $\mathbf{p}'$ и $\mathbf{p}_1'$ (т. е. будем «перебирать» не состояния $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$ до столкновения, а конечные импульсы $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}_1'$, однозначно выражаемые через исходные). Так как в п. а) мы показали, что $\left|\partial(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)/\partial(\mathbf{p}', \mathbf{p}_1')\right| = 1$ и модуль относительной скорости $u' = u$, то

$$I = \int \Phi(\mathbf{p})\big(f(\mathbf{p}_1')f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p})\big)u\, d\omega\, d\mathbf{p}'\, d\mathbf{p}_1'.$$

Переобозначая теперь штрихованные импульсы на нештрихованные и наоборот (задача парного соударения по отношения к такой замене обратима), имеем

$$I = -\int \Phi(\mathbf{p}')\big(f(\mathbf{p}_1')f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p})\big)u\, d\omega\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}_1.$$

Аналогично (заменяя $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}_1$) имеем и четвертый вариант:

$$I = -\int \Phi(\mathbf{p}_1')\big(f(\mathbf{p}_1')f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p})\big)u\, d\omega\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}_1.$$

Складывая все четыре варианта и возвращаясь к принятой системе обозначений $f(\mathbf{p}') = f'$, $\Phi(\mathbf{p}') = \Phi'$ и т. д., получаем

$$I = \int \Phi(\mathbf{p})\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} d\mathbf{p} = \frac{1}{4}\int (\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi_1')(f'f_1' - f f_1)u\, d\omega\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}_1.$$

Отметим, что доказательство этой леммы существенно опиралось на свойства механической системы двух тел.

Первым следствием этой леммы является знаменитая $\mathscr{H}$-теорема Больцмана (1872). Введем безразмерную функцию распределения

$$\mathscr{F} = (2\pi\hbar)^3 \cdot \frac{1}{v} f,$$

для которой уравнение Больцмана запишется как

$$\frac{d\mathscr{F}}{dt} = \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \mathbf{p}} = \int (\mathscr{F}'\mathscr{F}_1' - \mathscr{F}\mathscr{F}_1)\frac{u\, d\omega}{(2\pi\hbar)^3}\, d\mathbf{p}_1,$$

с помощью нее определим также безразмерную $\mathscr{H}$-функцию Больцмана

$$\mathscr{H}(t) = \int \mathscr{F}(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln \mathscr{F}(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})\frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}$$

и исследуем знак ее производной по времени. Ввиду того, что

$$\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial t} = \int (\mathscr{F}'\mathscr{F}_1' - \mathscr{F}\mathscr{F}_1)\frac{u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1}{(2\pi\hbar)^3} - \frac{p}{m}\cdot\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \mathbf{p}}$$

и что

$$\int \frac{\partial \mathscr{F}(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t}\cdot\frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\partial}{\partial t}\int \mathscr{F}\frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\partial}{\partial t}\,\text{const} = 0,$$

$$\int \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial x}\ln \mathscr{F}\, dx = \int \frac{\partial}{\partial x}(\mathscr{F}\ln \mathscr{F})\, dx - \int \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial x}dx = \big[\mathscr{F}\ln \mathscr{F} - \mathscr{F}\big]_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0,$$

где $x$ — это любая из компонент векторов $\mathbf{p}$ или $\mathbf{r}$ (мы учли, что $\mathscr{F}(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})\big|_{x\to\pm\infty} \to 0$), мы будем иметь, что в выражении для скорости изменения функции $\mathscr{H}(t)$ останется только член, включающий интеграл столкновений,

$$\dot{\mathscr{H}}(t) = \int \ln \mathscr{F} \left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial t}\right)_{\text{ст}} \frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Воспользовавшись леммой Больцмана, получим

$$\dot{\mathscr{H}}(t) = \frac{1}{4}\int (\ln \mathscr{F} + \ln \mathscr{F}_1 - \ln \mathscr{F}' - \ln \mathscr{F}_1') \left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial t}\right)_{\text{ст}} \frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} =$$

$$= -\frac{1}{4}\int \ln \frac{\mathscr{F}'\mathscr{F}_1'}{\mathscr{F}\mathscr{F}_1} \cdot (\mathscr{F}'\mathscr{F}'_1 - \mathscr{F}\mathscr{F}_1) \frac{u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^6}.$$

Так как конструкция, стоящая под знаком интеграла, всегда неотрицательна,

$$(a-b)\ln\frac{a}{b} \begin{cases} > 0 & \text{при} \quad a \neq b, \\ = 0 & \text{при} \quad a = b, \end{cases}$$

то мы приходим к неравенству

$$\frac{d\mathscr{H}}{dt} \leqslant 0,$$

которое, собственно, и составляет содержание $\mathscr{H}$-теоремы Больцмана.

Таким образом, мы получили, что, в отличие от уравнения Лиувилля, являющегося уравнением механики, уравнение Больцмана описывает необратимую во времени эволюцию системы. Связана ли и в каком смысле величина $\mathscr{H}$ с термодинамической энтропией или нет — это уже частный вопрос, важен сам факт получения необратимого во времени прямого следствия уравнения Больцмана (согласно решению задачи 5 аналогичная функции $\mathscr{H}$ величина, но введенная с помощью функции распределения, соответствующей чистому механическому состоянию, во времени вообще не меняется).

Еще раз отметим те моменты, которые привели к появлению этой необратимости. Во-первых, мы перешли в функции $F_1(t, x)$ к кинетической шкале времени (уже не механической), сгладив тем самым процессы в масштабе $\Delta t \sim \tau_{\text{ст}}$ (это не причина необратимости, а только предпосылка ее появления). Во-вторых, несмотря на то, что время как динамический параметр благодаря переходу к кинетической шкале в интеграле столкновений выпало, мы сохранили его направление, точно зафиксировав понятия «до» и «после» (это и дало комбинацию $F_2' - F_2 = f'f_1' - ff_1$). В математическом аспекте выбор характера необратимости при рассмотрении цепочки Боголюбова произошел вследствие принятия граничного условия, выражающего принцип ослабления корреляции (см. § 5-б)). Если же в операторе $\sigma_s(1, \ldots, s)$ вместо $\tau \to \infty$ положить $\tau \to -\infty$ (т. е. поменять прошлое и будущее), то мы получим интеграл столкновений с другим знаком, и функция $\mathscr{H}$ будет уже возрастать во времени. Подобная ситуация не единственна в теоретической физике, достаточно вспомнить задачу рассеяния, в которой помимо физически осмысленного решения существует и решение типа сходящихся волн, которое выбираемому при постановке задачи граничному условию на бесконечности не удовлетворяет и поэтому автоматически отбрасывается.

Монотонный характер изменения функции $\mathscr{H}(t)$ еще не означает, что система участвует в релаксационном процессе. Для этого необходимо, чтобы предельное значение $\mathscr{H}(\infty) = \mathscr{H}_0$ было конечным, как это изображено на рис. 200 (иначе величина

$\mathscr{H}(t)$ при $t \to +\infty$ «проваливалась» бы в $-\infty$). Конечно, мы чисто интуитивно полагаем, что предельное при $t \to +\infty$ решение, следующее из уравнения Больцмана, соответствует описанию термодинамически равновесного состояния системы. В задаче 32 показано, что цепочка уравнений для кинетических функций распределения в стационарном случае $\partial F_s/\partial t = 0$ содержит в себе цепочку уравнений для равновесных функций $\tilde{F}_s$, построенных на основе распределения Гиббса, т. е. равновесные функции $\tilde{F}_s$ удовлетворяют цепочке кинетических уравнений, однако то, что они одновременно являются и предельными при $t \to +\infty$, нам приходится принимать как «само собой разумеющуюся» аксиому или как своеобразное граничное условие.

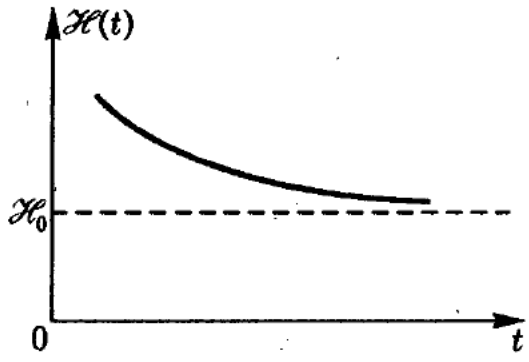



**Рис. 200.** Характер эволюции $\mathscr{H}$-функции Больцмана

Выясним теперь, какая функция $\mathscr{F}$ соответствует предельному значению функции $\mathscr{H}(\infty) = \mathscr{H}_0$, когда $\partial\mathscr{H}/\partial t = 0$. Так как под интегралом, определяющим эту производную, стоит неотрицательная величина, то интеграл равен нулю только в случае

$$\ln \frac{\mathscr{F}'\,\mathscr{F}_1'}{\mathscr{F}\mathscr{F}_1} \cdot (\mathscr{F}'\,\mathscr{F}_1' - \mathscr{F}\mathscr{F}_1) = 0.$$

Обратим сразу внимание, что функция $\mathscr{F}$, удовлетворяющая этому функциональному уравнению, обращает в нуль и интеграл столкновения Больцмана.

Если записать это уравнение в виде

$$\ln \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \ln \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1) = \ln \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}') + \ln \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1'),$$

то становится ясным, что $\ln \mathscr{F} + \ln \mathscr{F}_1$ представляет собой любую аддитивную величину, сохраняющуюся в задаче об упругом столкновении двух тел, и любую их линейную комбинацию. Таких величин по отношению к импульсу известно только пять: величина, не зависящая от импульса, три компоненты импульса $\mathbf{p}$ (как следствие закона сохранения $\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}_1'$) и квадрат импульса $\mathbf{p}^2$ (закон сохранения энергии $\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}_1^2 = \mathbf{p}'^2 + \mathbf{p}_1'^2$). Составляя линейную комбинацию этих частных решений с произвольными коэффициентами $\alpha(\mathbf{r})$, $\beta(\mathbf{r})$ и $\gamma(\mathbf{r})$, получаем, что

$$\ln \mathscr{F} = \alpha + \beta\mathbf{p} + \gamma\mathbf{p}^2$$

является решением интересующего нас уравнения. Вместо достаточно безликих величин $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ введем другие пять $n(\mathbf{r})$, $\mathbf{p}_0(\mathbf{r})$ и $\theta(\mathbf{r})$, так чтобы полученное решение приобрело бы вид локального распределения Максвелла:

$$\mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = e^{\alpha+\beta\mathbf{p}+\gamma\mathbf{p}^2} = n(\mathbf{r}) \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta(\mathbf{r}))^{3/2}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0((\mathbf{r}))^2}{2m\theta(\mathbf{r})}\right\},$$

где вновь введенные величины $n$, $\mathbf{p}_0$ и $\theta$ не только несложным образом выражаются через $\alpha$, $\beta$ и $\gamma$, но и имеют совершенно четкий физический смысл:

$$n(\mathbf{r}) = \int \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}$$ — локальная плотность числа частиц;

$$\frac{\mathbf{p}_0(\mathbf{r})}{m} = \overline{\left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right)}$$ — локальная средняя скорость;

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{2}{3} \overline{\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(\mathbf{r}))^2}{2m}}$$ — локальная температура.

Таким образом, мы показали, что локальное распределение Максвелла обращает в нуль интеграл столкновений Больцмана и определяет предельное значение $\mathscr{H}_0$. Если мы рассмотрим пространственно однородную систему $U(\mathbf{r}) = 0$, $\theta(\mathbf{r}) = \theta$, $n(\mathbf{r}) = 1/v$, $\mathbf{p}_0 = 0$ (или систему, состоящую из ряда пространственно однородных покоящихся друг относительно друга макроскопических подсистем), то функция $\mathscr{F}$ — это просто максвелловское распределение и величина

$$-\mathscr{H}_0 = n \int\limits_{(V)} d\mathbf{r} \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \int d\mathbf{p} \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}\left(\ln \frac{v(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} + \frac{p^2}{2m\theta}\right) =$$

$$= N\left(\ln \frac{v(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} + \frac{3}{2}\right) = S_0,$$

где $S_0$ — энтропия идеального классического газа, рассчитанная с помощью метода Гиббса (см. т. 2, гл. 1, § 6-ж)). В случае «кусочно» пространственно однородной системы здесь автоматически появится сумма термодинамических энтропий для каждой из пространственно однородных подсистем, которую можно записать как интеграл от плотности энтропии $\tilde{s}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})s(\mathbf{r})$, где $s(\mathbf{r})$ — энтропия в расчете на частицу системы в локальной области вблизи точки $\mathbf{r}$, по пространству координат,

$$-\mathscr{H}_0 = \sum_k \int\limits_{(V_k)} \mathscr{F} \ln \mathscr{F}\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r})s(\mathbf{r})\, d\mathbf{r},$$

где определяемая с помощью локального распределения Максвелла плотность энтропии (или удельная локальная энтропия $s(\mathbf{r})$) равна

$$n(\mathbf{r})s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{p}\, \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln \mathscr{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}).$$

По поводу полученных результатов сделаем несколько замечаний. Во-первых, полученное значение $S_0$ — это всего лишь энтропия идеального газа. Ничего лучшего от уравнения Больцмана нельзя было и ожидать, так как для определения термодинамических характеристик неидеальной системы необходимо располагать парной корреляционной функцией $F_2$, а в уравнении Больцмана она в термодинамическом смысле утеряна: мы взяли от двухчастичной функции $F_2$ информацию о столкновении частиц друг с другом, которой оказалось достаточно для определения кинетики системы на уровне уравнения Больцмана, но не хватило для определения поправок на неидеальность системы в предельном случае, когда эволюция системы уже завершилась. Поэтому иногда уравнение Больцмана и называют кинетическим уравнением идеального газа.

Во-вторых, привязка предельной функции $\mathscr{H}_0$ к термодинамической энтропии системы обычно служит основанием для объявления функции $\mathscr{H}(t)$ минус энтропией неравновесной системы (так сказать, «аналитическое» продолжение из области $t = +\infty$ в область конечных значений $t$). В том случае, когда эволюция системы уже привела к образованию локального максвелловского распределения (т. е. уже сформировались такие локальные характеристики гидродинамического типа, как $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t)$ и $\theta(\mathbf{r}, t)$, то особых возражений это обобщение понятия энтропии не вызывает. Если же, например, температура $\theta(\mathbf{r})$ еще не сформировалась (а значит, и никакие другие термодинамические характеристики, включая энтропию, в этой области еще не возникли), то такое обобщение понятия энтропии приобретает достаточно условный характер.

В-третьих, мы выяснили, что по мере приближения неравновесной функции распределения $F_1$ к локальному максвелловскому распределению роль интеграла столкновений ослабевает (при $F_1 = F_{\text{лок}}$ интеграл столкновений вообще обращается в нуль). Образование $F_{\text{лок}}$ знаменует собой некоторый этап в эволюции системы, который связан не только с уменьшением роли интеграла столкновений (хотя сами столкновения в системе не прекращаются), но и с образованием локальных термодинамических характеристик (не только $n(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{p}_0(t, \mathbf{r})$ и $\theta(t, \mathbf{r})$, но и локальных значений внутренней энергии, энтропии, химического потенциала и т. д.). Если первый, механический этап эволюции, завершившийся переходом к кинетической стадии, был связан с временным масштабом $\Delta\tau \sim \tau_{\text{ст}}$, то временной масштаб второго этапа $\tau'$ из самых общих соображений должен быть порядка времени свободного пробега, так как для образования локального термодинамического состояния необходимо время, за которое частицы успевают достаточное число раз повзаимодействовать друг с другом. Мы остановимся на оценке $\tau'$ в следующем пункте.

### г) Линеаризованное уравнение Больцмана

Полагая, что за время $\Delta t$ порядка времени свободного пробега крупномасштабная неоднородность (см. п. а)) фактически остается неизменной, рассмотрим сразу пространственно однородный случай, для которого интеграл столкновений Больцмана собственно и был получен (аргумент $\mathbf{r}$, можно, как и раньше, сохранить в качестве общего параметра). Вводя, как в § 2, 3, одночастичную функцию, номированную на число частиц, $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = nf(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, где $n = N/V$, имеем

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \int (F'F_1' - FF_1)u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1.$$

На исходе времени $t \sim \tau'$ функция $F$ приближается к локальному распределению $\widetilde{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, поэтому, полагая

$$F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \widetilde{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p})(1 + \chi(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})),$$

можно считать, что на исходе второго этапа эволюции $\chi(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \ll 1$. Подставляя эту конструкцию для $F$ в кинетическое уравнение и опуская квадратичные по $\chi$ члены, получим

$$\widetilde{F}\frac{\partial \chi}{\partial t} = \int u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1 \left(\widetilde{F}'\widetilde{F}_1' - \widetilde{F}\widetilde{F}_1 + \widetilde{F}'\widetilde{F}_1'(\chi' + \chi_1') - \widetilde{F}\widetilde{F}_1(\chi + \chi_1)\right).$$

Так как $\widetilde{F}\widetilde{F}_1 = \widetilde{F}'\widetilde{F}_1'$, то линеаризованное уравнение Больцмана приобретает вид

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \int u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1\, \widetilde{F}_1(\chi_1' + \chi' - \chi_1 - \chi).$$

Если положим (как это часто делается в подобных случаях)

$$\chi(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = e^{-\nu t} h(\mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

то получим безвременное линейное интегральное уравнение

$$-\nu h = \int u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1\, \widetilde{F}_1(h_1' + h' - h_1 - h),$$

в котором величина $-\nu$ играет роль собственного значения интегрального оператора, стоящего справа (тривиальное решение $h = 0$, означающее $F = \widetilde{F}$, нас не интересует, а нетривиальное существует, как правило, не при всех значениях $\nu$). Покажем

прежде всего, что все собственные значения $\nu$ неотрицательны (т. е. величина $\chi$ релаксирует к нулю). По существу это будет передоказательством $\mathscr{H}$-теоремы, но по отношению к линеаризованному уравнению (см. задачу 45). Умножим обе части уравнения на $-h\widetilde{F}$ и проинтегрируем по $\mathbf{p}$. Тогда, учитывая, что в интеграле столкновений согласно лемме Больцмана можно заменить функцию $h$ на комбинацию $\frac{1}{4}(h+h_1'-h'-h_1')$, получим

$$\nu\int h^2\widetilde{F}\,d\mathbf{p} = -\int h(h_1'+h'-h_1-h)\widetilde{F}\widetilde{F}_1 u\,d\omega\,d\mathbf{p}\,d\mathbf{p}_1 =$$

$$= \frac{1}{4}\int (h_1'+h'-h_1-h)^2\widetilde{F}\widetilde{F}_1 u\,d\omega\,d\mathbf{p}\,d\mathbf{p}_1 \geqslant 0,$$

откуда вследствие $h \not\equiv 0$ получаем для собственных значений

$$\nu \geqslant 0.$$

Ввиду сходимости интегралов по $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}_1$, которая обеспечивается максвелловскими экспонентами $\widetilde{F}$ и $\widetilde{F}_1$, ясно также, что величина $\nu$ не может принимать бесконечных значений, т. е. $\nu < \nu_{\max}$. Собственные функции $h_0$, соответствующие $\nu = 0$, нам фактически уже известны: это пять аддитивных инвариантов задачи двух тел. Их линейная комбинация имеет вид

$$h_0 = \alpha_0 + \boldsymbol{\beta}_0\mathbf{p} + \gamma_0\mathbf{p}^2.$$

Это решение можно учесть, «перенормировав» с точностью до линейных по $h_0$ членов локальное распределение $\widetilde{F}$:

$$F = \widetilde{F}(1+h_0) \cong \widetilde{F}e^{h_0} = \exp\{\alpha+\alpha_0+(\boldsymbol{\beta}+\boldsymbol{\beta}_0)\mathbf{p}+(\gamma+\gamma_0)\mathbf{p}^2\} = \exp\{\alpha'+\boldsymbol{\beta}'\mathbf{p}+\gamma'\mathbf{p}^2\},$$

где $\alpha'$, $\boldsymbol{\beta}'$ и $\gamma'$ переосмысливаются, как и раньше, в терминах $n(\mathbf{r})$, $\mathbf{p}_0(\mathbf{r})$ и $\theta(\mathbf{r})$, и тем самым исключить $h_0$ из дальнейшего рассмотрения. Все же остальные решения имеют ярко выраженный релаксационный характер:

$$\chi_\nu(t,\mathbf{p}) = e^{-\nu t}h(\mathbf{p}), \quad \nu > 0,$$

причем величины $\nu$ образуют ограниченный сверху спектр обратных времен релаксации, из которых максимальное, составляющее для нас основной интерес, есть

$$\tau' = \frac{1}{\nu_{\min}}.$$

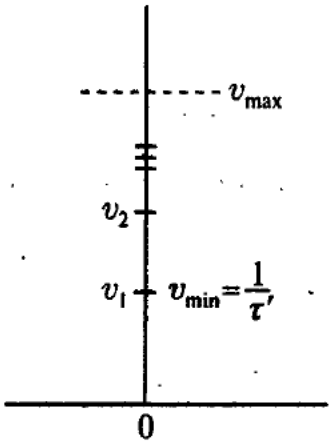



**Рис. 201.** Спектр собственных значений (обратных времен релаксации) линеаризованного интеграла столкновений

Мы не останавливаемся здесь на доказательстве существования дискретного спектра величин $\nu$. Это специальный вопрос. Математики нашли частные случаи взаимодействия, когда проблема собственных значений линеаризованного оператора столкновений решается точно, и там спектр $\nu$ действительно оказывается дискретным, как это показано на рис. 201, но доказать это в общем случае или хотя бы для случая твердых сфер в полной мере не удается.

Общее решение уравнения для $\chi(t,\mathbf{p})$ представляется как суперпозиция

$$\chi(t,\mathbf{p}) = \sum_n C_n e^{-\nu_n t}h_n(\mathbf{p})$$

(коэффициенты $C_n$ определяются через начальное значение функции распределения), поэтому, каково бы ни было распределение в момент $t = 0$, по прошествии времени $t \sim \tau'$ распределение по импульсам станет локальным максвелловским. Если в этой сумме мы сохраним только одно наиболее долгоживущее слагаемое (приближение одного времени релаксации), то для промежутков $t$, таких, что $1/\nu_1 < t \sim \tau'$, кинетическое уравнение приобретает вид феноменологического уравнения с релаксационным членом (см. § 3)

$$\frac{\partial F}{\partial t} \cong \frac{\partial}{\partial t}(\widetilde{F} + \widetilde{F}he^{-t/\tau'}) = -\frac{\widetilde{F}}{\tau'}he^{-t/\tau'} = -\frac{F - \widetilde{F}}{\tau'}.$$

Обобщая рассмотрение на слабо пространственно неоднородную систему (см. п. а) этого параграфа), когда неоднородность по $\mathbf{r}$ значительно превосходит $\lambda_{\text{св. пр}}$, получим

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{F - \widetilde{F}}{\tau'}.$$

Относительный успех этого уравнения связан с тем, что его используют в стационарной области, т. е. в случае $t \gg \tau'$, когда локальное распределение $\widetilde{F}$ уже образовалось и детали этого процесса отошли на задний план. В области же $t < \tau'$ оно весьма грубо описывает предгидродинамическую кинетику системы.

Определение спектра $\nu_n$ (или хотя бы минимального собственного значения $\nu_1 = 1/\tau'$) — это достаточно сложная и, как правило, точно не решаемая задача математической физики (см. задачу 47). В связи с этим произведем самую грубую, но зато эффективную оценку времени релаксации $\tau'$. Сохраним в правой части точного уравнения

$$\nu_1 h = \frac{1}{\tau'} h = \int (h + h_1 - h' - h'_1)\widetilde{F}_1 u \, d\omega \, d\mathbf{p}_1$$

только одно первое слагаемое, пропорциональное $h$. Тогда $h$ сократится вообще, и мы получаем для оценки порядка величины $\nu_1$, учитывая, что $a \, da \, d\varphi = d\sigma$, выражение

$$\frac{1}{\tau'} \sim \int \widetilde{F}_1 u \, d\sigma \, d\mathbf{p}_1 = \int \sigma n |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv_1^2}{2\theta}\right\} d\mathbf{v}_1 = \nu_v,$$

в точности совпадающее со средним числом соударений частицы, имеющей скорость $\mathbf{v}$ с другими частицами за секунду (см. задачу 8). Усреднив по всем $\mathbf{v}$, мы приходим к известному результату элементарной кинетической теории (см. задачу 7) для времени свободного пробега:

$$\frac{1}{\overline{\nu}_v} = \tau_{\text{св. пр}} = \frac{1}{4n\sigma}\sqrt{\frac{\pi m}{\theta}}.$$

Таким образом, время релаксации $\tau'$ к локальному максвелловскому распределению оказывается порядка среднего времени свободного пробега

$$\tau' \sim \tau_{\text{св. пр}}.$$

Более корректная оценка минимального собственного значения $\nu_1 = 1/\tau'$, основанная на вариационной процедуре типа метода Ритца в квантовой механике (см. задачи 47, 48), приводит практически к такому же результату:

$$\tau' \cong \frac{15}{8}\tau_{\text{св. пр}} \cong 2\tau_{\text{св. пр}}.$$

Наивно, конечно полагать, что максвелловское распределение возникает за два столкновения. Напомним (см. п. а)), что за время $\tau_{\text{св. пр}}$ в объеме порядка $\lambda^3$ происходит не два, а $10^4$ столкновений частиц друг с другом.

### д) Гидродинамический этап эволюции системы

Остановимся вкратце на обзоре ситуации при $t > \tau'$, т. е. случае, когда каждой локальной области системы можно сопоставить локальные термодинамические параметры. Первое, на что следует обратить внимание, это то, что как шкала $t$, так и шкала $\mathbf{r}$ в этом случае оказываются одинаково огрубленными:

$$\Delta t \gg \tau_{\text{св. пр}}, \quad \Delta x > \lambda_{\text{св. пр}}$$

(даже если вместо символа $\Delta$ стоит дифференциал $d$); т. е. левая и правая части уравнения Больцмана в отношении масштабов оказываются полностью согласованными.

Далее, так как $t > \tau'$, то, как мы показали в предыдущем пункте, в каждой локальной области произошло образование максвелловского распределения, определяющего главную часть функции $F$, т. е. зависимость самой функции от $t$ будет определяться уже не непосредственно, а главным образом через зависимость от $t$ локальных величин $n(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ и $\theta(t, \mathbf{r})$:

$$F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = nf(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = F(\mathbf{r}, \mathbf{p} \mid n, \mathbf{u}, \theta).$$

Таким образом, введение гидродинамической шкалы времени — это второй этап ее огрубления (первый был связан с переходом от механического к кинетическому этапу эволюции, когда мы полагали $\Delta t \gg \tau'' \sim \tau_{\text{ст}}$).

Зависимость же самих величин $n$, $\mathbf{u}$ и $\theta$ от времени можно определить с помощью того же уравнения Больцмана. Действительно, проинтегрируем уравнение

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} + \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{ст}}$$

по $\mathbf{p}$, тогда, учитывая, что согласно лемме Больцмана $I(1) = 0$ и что интеграл по $\mathbf{p}$ от $\partial F/\partial \mathbf{p}$ обращается в нуль, получим

$$\frac{\partial n(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int \frac{\mathbf{p}}{m} F \, d\mathbf{p} = -\operatorname{div} n\mathbf{u} = \Phi_n(\mathbf{r};\ n, \mathbf{u}, \theta \mid F).$$

Это известное уравнение непрерывности для плотности числа частиц $n(t, \mathbf{r})$, в правой части которого мы специально отметили, что зависимость от времени осуществляется через зависимость от $t$ локальных величин $n$, $\mathbf{u}$, $\theta$; а функциональная зависимость от $F$ входит через определения этих локальных параметров (см. § 2). Аналогично, умножая уравнение Больцмана на $p_\alpha/(mn)$ $(\alpha = x, y, z)$ и интегрируя по $\mathbf{p}$, приходим к трем уравнениям Эйлера:

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{1}{n}\int \frac{p_\alpha}{m} F \, d\mathbf{p}\right\} = \Phi_u^{(\alpha)}(\mathbf{r}, n, \mathbf{u}, \theta \mid F),$$

и наконец, пятое уравнение (уравнение для температуры $\theta$):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{n}\int \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}{2m} F \, d\mathbf{p}\right\} = \Phi_\theta(\mathbf{r};\ n, \mathbf{u}, \theta \mid F)$$

(более подробно эти уравнения будут выписаны в задаче 49). Обратим внимание, что в силу $I(1) = I(p_\alpha) = I(p^2) = 0$ интеграл столкновений непосредственно

в эти уравнения не входит (его влияние сказывается только через функциональную зависимость от $F$, которая в свою очередь удовлетворяет кинетическому уравнению с интегралом столкновений в правой части).

Далее, ввиду перехода к шкале $t > \tau'$ сама функция $F$ в гидродинамическом приближении мало отличается от локального распределения, т. е.

$$F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \cong \widetilde{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p})\,(1 + \varphi(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})),$$

где $\varphi \ll 1$. Подставляя эту функцию в уравнение Больцмана, получаем в нулевом приближении известное уже нам соотношение

$$0 = \int (\widetilde{F}'\widetilde{F}_1' - \widetilde{F}\widetilde{F}_1) u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1,$$

а в первом — линеаризованное относительно $\varphi$ уравнение

$$\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \mathbf{p}} = \int \widetilde{F}\widetilde{F}_1(\varphi' + \varphi_1' - \varphi - \varphi_1) u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1,$$

в левой части которого стоят производные по $t$ и $\mathbf{r}$ от медленно меняющихся (в масштабе времени и длины свободного пробега) величин, а справа — линеаризованный интеграл столкновений Больцмана. Это уравнение похоже на уравнение для $\chi(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, рассмотренное в предыдущем пункте, но оно другое по содержанию (поэтому и изменены обозначения). Это неоднородное интегральное уравнение для первого приближения функции $F$, в котором $\partial\widetilde{F}/\partial t$ необходимо еще выразить (зависимость $\widetilde{F}$ от $n$, $\mathbf{u}$ и $\theta$ известна) через производные по времени от $n$, $\mathbf{u}$ и $\theta$ с помощью выписанных выше уравнений гидродинамики. Причем в правых частях этих уравнений необходимо также произвести соответствующее разложение $F = \widetilde{F} + \widetilde{F}\varphi$, чтобы получить в конце концов согласованную в смысле приближения систему шести уравнений для шести функций $\varphi$, $n$, $\mathbf{u}$ и $\theta$. Проведение этой программы и составляет основу так называемого метода Чепмена—Энскога решения уравнения Больцмана.

Несмотря на ясность и физическую согласованность общей программы метода, практическая реализация ее приводит к весьма громоздким выкладкам (отметим, что в нее полностью включается проблема исследования свойств линеаризованного интеграла столкновений с использованием специальных функций Сонина и т. п., см. задачу 48). В упрощенном виде мы проведем эти исследования в разделе задач (§ 8). А сейчас ограничимся только несколькими замечаниями.

1) Реализация указанной программы дает решение для $\varphi$ (а следовательно, выраженные через микроскопические величины коэффициенты вязкости $\eta_1$ и $\eta_2$, диффузии $D$, теплопроводности $\varkappa$), приводит к уравнениям гидродинамики (в нулевом приближении — к уравнениям идеальной жидкости Эйлера, в первом — к уравнениям вязкой жидкости Навье—Стокса), т. е. все, что необходимо для дальнейшего уже макроскопического описания системы в рамках задач математической физики с начальными, граничными и т. п. условиями.

2) Решение уравнения Больцмана с точностью выше первого порядка по $\varphi$ (или, что то же, в следующем порядке по параметру плотности $R_0^3/v$) представляет уже чисто математический интерес. Действительно, итерация интеграла столкновений в форме Больцмана означает учет четырехчастичной ситуации, в которой две пары частиц (1–2) и (3–4) не взаимодействуют между собой, т. е. в этом приближении не присутствуют равноценные учтенным вклады от взаимодействий частиц (1–3)

и (2–4), а также от взаимодействия сразу всех четырех частиц. Тройные же корреляции, предшествующие четверным и включающие не только учет различных по последовательности парных соударений, но и сами тройные взаимодействия, в этом «втором» приближении не рассматриваются вообще. Таким образом, желая получить результаты, имеющие физический смысл и гарантированные в исследуемом за первым порядке по параметру плотности $R_0^3/v$, необходимо всю предложенную выше процедуру, включающую гидродинамическое приближение, осуществлять не на основе кинетического уравнения Больцмана, а на основе цепочки уравнений Боголюбова, включающей корреляционные функции $F_3$ и $F_4$ с граничными условиями, выражающими принцип ослабления корреляций, и последовательно проводимом разложением по степеням параметра $R_0^3/v$ (при этом, естественно, ограничение первыми двумя уравнениями автоматически приводит к результатам Чепмена—Энскога).

3) Изложенную в пункте д) общую программу действий можно применить и к кинетическому уравнению с релаксационным членом вместо интеграла столкновений, которое при $t > \tau'$ может оказаться, как мы показали в п. г), вполне оправданным. Этим и объясняется его неожиданный на первый взгляд успех: все гораздо проще, так как член «столкновений» не имеет интегральной структуры, и решение для $\varphi$ получается элементарно. Мы воспользуемся этой возможностью в задачах § 8. В связи со сказанным в предыдущем замечании следует отметить, однако, что элементарно осуществляющаяся в процедуре решения уравнения с релаксационным членом (с возможными его модификациями) вторая итерация по $\tau$, несмотря на ее заманчивость (нелинейные эффекты и т. д.), не имеет физического смысла, так как само это уравнение генетически связано с уравнением Больцмана и представляет как бы его частный вариант.

### е) Обсуждение

Так как параграф, посвященный уравнению Больцмана, по естественным причинам получился большим, то мы провели необходимые обсуждения в каждом из его пунктов, так сказать, по горячим следам. Нам остается сделать только два общих замечания.

1. Проведенное нами в этом параграфе рассмотрение эволюции системы многих тел с короткодействием в достаточно яркой форме выражает идею Боголюбова об иерархии временных релаксационных процессов в статистических системах. Не повторяя всего, что по этому поводу говорилось ранее, представим эту последовательность временных масштабов в виде схемы (с. 331).

2. Уравнение Больцмана необратимо во времени. Наиболее ярко эта необратимость выражена в $\mathscr{H}$-теореме. В п. в) мы уже обсудили, почему при переходе от уравнения Лиувилля к уравнению Больцмана была потеряна инвариантность по отношению к обращению времени, — это те дополнительные условия типа граничных при $\tau \to \infty$, которым были подчинены высшие корреляционные функции в цепочке Боголюбова и которые обеспечивали появление физически осмысленного решения. В свете работ Боголюбова все это понятно и общепризнано. В конце XIX века появление этой необратимости (в частности, $\mathscr{H}$-теоремы) вызывало резкие возражения против всего кинетического подхода Больцмана. Идеи основных возражений можно разделить на две группы.

а) *Парадокс возврата*, или парадокс Цермело (E. Zermelo, 1896; H. Poincare, 1892), основанный на теореме Пуанкаре (см. задачу 3) и заключающийся в том, что поскольку микроскопическое состояние системы воспроизводится с наперед заданной точностью через какое-то время $T$, то $\mathscr{H}$-функция (или энтропия) должна

Схема последовательности релаксационных процессов в статистической системе

| | | |
|---|---|---|
| Механика | $0$ | Состояние системы описывается координатами и импульсами всех частиц системы. |
| Кинетическое приближение | $\tau''$ — $\tau_{ст}$ | Состояние системы можно характеризовать с помощью одночастичной функции $F(t, x)$, через нее же реализуется зависимость от $t$ всех других функций распределения $F_s(t, x_1, \ldots, x_s) = F_s(x_1, \ldots, x_s \mid F)$, $s \geqslant 2$. |
| Гидродинамическое приближение | $\tau'$ — $\tau_{св.\,пр}$ | Формируется локальное максвелловское распределение и образуются локальные характеристики $n(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$, $\theta(t, \mathbf{r})$. Непосредственная зависимость функции $F$ от $t$ переходит в зависимость от времени через локальные гидродинамические переменные $F(t, x) = F(x \mid n, \mathbf{u}, \theta)$. Через уравнения гидродинамики в задачу входят граничные условия. Решение этих уравнений определяет время макроскопической релаксации $\tau$ к состоянию статистического равновесия. |
| Квазистатическая термодинамика и равновесная статистическая механика | $\tau$ | Граничные условия и форма сосуда становятся несущественными. Функцией распределения является распределение Гиббса. |

иметь то же свойство, а следовательно, она не может быть монотонной функцией времени в принципе вопреки утверждению $\mathscr{H}$-теоремы. Теперь это возражение имеет уже чисто исторический интерес. В задаче 3 обсуждается проблема возврата и выясняется, что теорема Пуанкаре стремлению системы к состоянию равновесия не препятствует. Огрубление же рассмотрения было выполнено нами явно при переходе к кинетической шкале времени (согласно задаче 5 точное микроскопическое значение $\mathscr{H}$-функции вообще от времени не зависит).

б) *Парадокс обратимости* — парадокс Лошмидта (J. Loschmidt, 1876). Остановимся на этом вопросе несколько подробнее, так как этот «парадокс» не только не потерял своего значения, но и обогатился физическим содержанием. Ради наглядности представим себе какую-нибудь простую модель процесса. Пусть в сосуде с объемом $V$, небольшая его часть $V_1$ выделена стенками, и плотность частиц в этой области $n_1$ больше, чем в окружающей ее системе (не будем делать большой сосуд пустым, хотя это и эффектно). В момент $t = 0$ стенки убираются, и это приготовленное заранее состояние (при $t < 0$ оно было равновесным) становится начальным состоянием неравновесного процесса. Система начинает эволюционировать «по Больцману», плотность $n_1$ начинает уменьшаться (рис. 202). В момент $t = t_0$ обратим скорости всех частиц $\mathbf{v}_i \to -\mathbf{v}_i$,

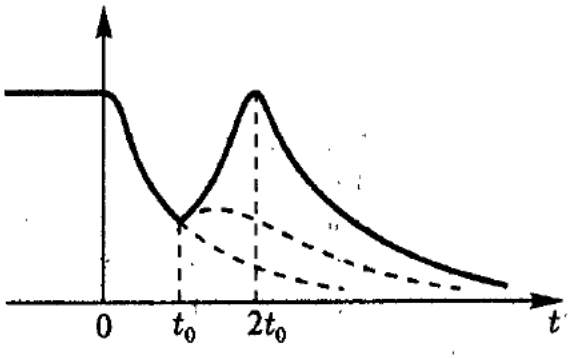



**Рис. 202.** Схема парадокса Лошмидта на интервале $t_0 < t < 2t_0$ и его развитие при $t > 2t_0$

$i = 1, \ldots, N$. Тогда система начнет эволюционировать обратно, и к моменту $t = 2t_0$ частицы сами соберутся опять в коробочку $V_1$. На интервале $t_0 < t < 2t_0$ $\mathscr{H}$-теорема Больцмана инверсирована, $d\mathscr{H}/dt > 0$, это и есть парадокс Лошмидта, на основе которого делается вывод, что $\mathscr{H}$-функция может и убывать и расти в зависимости от выбора начального распределения, а поэтому кинетическое уравнение, с помощью которого получена традиционная $\mathscr{H}$-теорема $d\mathscr{H}/dt < 0$, не выдерживает проверки на элементарном мысленном эксперименте.

Что касается эффекта роста $\mathscr{H}$ (а у нас — роста плотности $n_1(t)$) на интервале $t_0 < t < 2t_0$, то тут нет парадокса. Процедура получения уравнения Больцмана методом Боголюбова допускает получение и «антикинетического» интеграла столкновений: для этого надо выбрать условия ослабления корреляций не при $\tau \to \infty$, а при $\tau \to -\infty$. Совершенно так же, как в задаче рассеяния можно искусственно создать сходящуюся волну и общим принципам квантовой теории это противоречить не будет, так и здесь можно наблюдать антикинетическую эволюцию, если только суметь приготовить исходное антикинетическое состояние.

В наши дни, по прошествии более ста лет, ответ Больцмана Лошмидту: «попробуйте же их повернуть» воспринимается как трагический возглас отчаяния. Но обратить скорости все же хочется. Так как спонтанного возникновения антикинетического состояния никто никогда не наблюдал, предположим поэтому, что мы наняли армию из $10^{23}$ демонов Максвелла, которые по команде в один и тот же миг обращают скорости всех $N$ частиц. Заметим мимоходом, что при этой операции неизбежно возникнут мелкие ошибки, т. е. будет $\mathbf{v}_i \to -\mathbf{v}_i + \delta\mathbf{v}_i$, и возникает вопрос, насколько устойчиво антикинетическое состояние по отношению к этим неточностям обращения. Это очень сложный и специальный вопрос, но интуитивно чувствуется, что антикинетические состояния очень чувствительны (в отличие от устойчивых кинетических) к этим неточностям. И здесь опять помогает аналогия с теорией рассеяния. Действительно, внесение небольшого возмущения в расходящуюся волну так и остается возмущением, которое к тому же будет рассеиваться по всей сфере, и относительная его роль будет падать. В сходящейся же волне роль неточности, возникшей при обращении расходящейся волны в сходящуюся, по мере схождения будет возрастать, волна уже не сойдется в точку, и «начальное» состояние будет далеко до воспроизведения. Совершенно так же и в статистической системе ошибки в отражении скоростей частиц приведут к весьма приблизительному воспроизведению начального состояния (пунктирная линия на рис. 202).

Далее, само обращение $\mathbf{v}_i \to -\mathbf{v}_i$ и его момент $t_0$ должны удовлетворять довольно жестким условиям. Так как в статистической системе отдельная частица очень быстро теряет память о своем прошлом состоянии, то вся система обладает тем же свойством, и для успешного воспроизведения при $t = 2t_0$ начального состояния надо выбрать $t_0$ меньше, чем это время памяти. Последнее же измеряется в масштабе времени свободного пробега (для газа при нормальных условиях согласно задаче 7 это $10^{-10}$ с). И еще, само переключение не может быть мгновенным, время этого переключения $\Delta t$ должно быть много меньше $t_0$.

Предположим теперь, что все условия выполнены (т. е. $t_0 < \tau'$ и $\Delta t \ll t_0$). Посмотрим, как будут развиваться события дальше. В момент $t = 2t_0$ система придет в первоначальное состояние, но с обращенными скоростями. Но состояние в момент $t = 0$ было инвариантно по отношению к обращению скоростей частиц как всякое равновесное состояние, и поэтому дальше события будут развиваться, как будто бы начиная от нуля. А в целом получается так называемое «эхо» (см. рис. 202).

Конечно, в системе типа газа этот эффект наблюдать не удается, но в системе ядерных магнитных моментов (см. § 4 раздела задач к гл. 5) значения времен релаксации, в частности спин-решеточного $\tau_1$, достигающего десятков минут, оказываются

вполне благоприятными для практической реализации процесса воспроизведения начального неравновесного состояния системы. Спиновое эхо было впервые экспериментально воспроизведено американским физиком Ханом (E. L. Hahn, 1950). Необходимо заметить, однако, что хотя в результативном плане (практически полное воспроизведение в момент $t = 2t_0$ первоначальной величины поперечной намагниченности) эффекты Хана и Лошмидта полностью подобны, механизмы реконструкции начального состояния в них несколько различны (о явлении *спиновое эхо* см. подробнее в задаче 27 к этой главе).

Таким образом, парадокс Лошмидта по существу своему парадоксом не является. Просто ни сам Лошмидт, ни почитатели его парадокса в пылу дискуссии не задумывались над тем, каким условиям необходимо удовлетворить, чтобы эффект антикинетического состояния мог бы действительно реализоваться, как реализуется спиновое эхо.

Весьма впечатляющими в связи с этим представляются результаты машинных экспериментов, которые стали возможными с появлением достаточно мощных ЭВМ. Скажем несколько слов об одном из первых таких экспериментов (J. Orban, A. Bellemas, 1967), который заключался в расчете механического движения ста упругих дисков внутри квадрата с идеально отражающими стенками. Плотность этого двумерного газа составляла 0,04 от значения, соответствующего плотной упаковке дисков. В качестве начального состояния выбиралось пространственно упорядоченное расположение дисков в узлах воображаемой квадратной сетки, а направления их скоростей, при $t = 0$ одинаковых по абсолютной величине, выбирались случайно. Оказалось, что после 150–200 произошедших в системе столкновений (т. е. по прошествии времени порядка $2\tau_{\text{св. пр}}$) от этого упорядочения не оставалось и следа, а распределение по скоростям становилось максвелловским. После определенного числа соударений (выбирались моменты $t_0$, соответствующие 50 и 100 соударениям) расчет останавливался, зафиксированные в $t = t_0$ значения скоростей обращали на обратные (т. е. роль демона Максвелла брал на себя оператор машины), а затем машину включали вновь. В процедуру создания антикинетического состояния вводили и небольшие случайные ошибки, в относительном выражении имеющие величину $10^{-8}$, $10^{-5}$ и $10^{-3}$. Результаты для $\mathscr{H}$-функции Больцмана полностью совпали с изображенными на рис. 202 с той

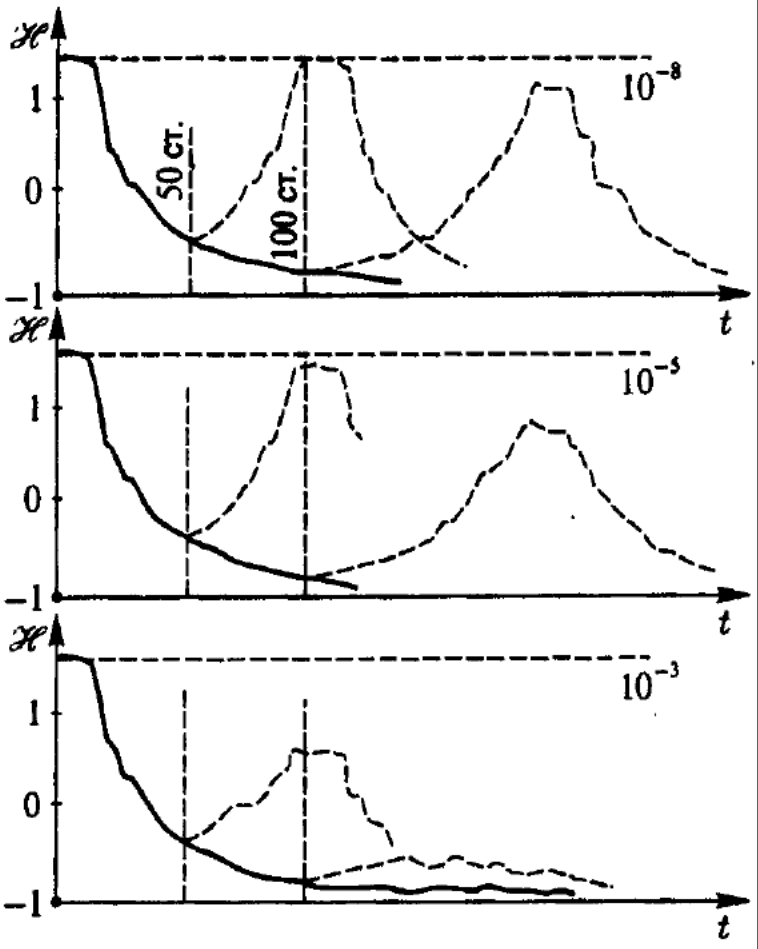



**Рис. 203.** Три графика, огибающие полученные в машинном эксперименте Орбана и Беллемаса точки значений функции

$$\mathscr{H}(t) = \int \frac{N}{V} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln \frac{N}{V} \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}.$$

При отражении скоростей дисков допускались случайные ошибки, имеющие относительную величину $10^{-8}$, $10^{-5}$ и $10^{-3}$ соответственно. Моменты отражения в единицах среднего времени свободного пробега выбраны соответственно $t_0 = \tau/2$ (через 50 соударений в системе из 100 дисков) и $t_0 = \tau$ (через сто соударений)

разницей, что машина выдавала ступенчатую фигуру, отражающую также и флуктуации этой функции (см. рис. 203). Характерна и зависимость степени воспроизведения начального состояния от точности обращения скоростей: если при внесении относительной ошибки, равной $10^{-8}$, первоначальное значение $\mathscr{H}$-функции в момент $t = 2t_0$ воспроизводилось практически полностью (при $t_0 = \tau_{\text{св. пр}}/2$ получалось $\mathscr{H}(2t_0)/\mathscr{H}(0) = 1$, при $t_0 = \tau_{\text{св. пр}}$ — $\mathscr{H}(2t_0)/\mathscr{H}(0) \cong 0{,}9$), то при ошибке, равной $10^{-3}$ и $t_0 = \tau_{\text{св. пр}}$, обращение скоростей дисков антикинетического состояния фактически уже не создавало, и никакого подобия всплеска $\mathscr{H}$-функции уже не возникало.

## § 7. Лоренцева форма интеграла столкновений

Рассмотрим в этом параграфе одну простую кинетическую схему, исследование которой удается провести без привлечения громоздких методов типа Чепмена—Энскога, и т. п. Речь идет о модификации интеграла столкновений Больцмана, произведенной еще Хендриком Лоренцем (H. Lorentz, 1905) в связи с развитым им кинетическим подходом в электронной теории металлов. Это приближение основывается на тех упрощениях, которые возникают при рассмотрении столкновений частиц, массы которых сильно отличаются друг от друга (для электронного газа это обстоятельство выражено особенно ярко, так как $m_e/m_i \sim 10^{-4}$).

Исходным моментом рассмотрения является система кинетических уравнений Больцмана для функции распределения $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ легких частиц (плотность $n = N/V$) и функции распределения $f_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ частиц сорта 1 — тяжелых частиц (их плотность $n_1 = N_1/V$), из которых мы выпишем только уравнение для $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$:

$$\frac{\partial f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = n\int \big(f(\mathbf{p}')f(\mathbf{p}_1') - f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)\big)u\,d\omega\,d\mathbf{p}_1 + \\ + n_1\int \big(f(\mathbf{p}')f_1(\mathbf{p}_1') - f(\mathbf{p})f_1(\mathbf{p}_1)\big)u\,d\omega\,d\mathbf{p}_1$$

(уравнение для функции $f_1$ аналогично) и исследуем частный случай, когда $m \ll m_1$.

### а) Кинетическое уравнение для легкой компоненты

Интересуясь кинетикой только легкого газа в среде из тяжелых частиц, образующих своеобразный фон для легких, опустим интеграл столкновений легких частиц друг с другом. Такое упрощение с физической точки зрения можно оправдать, если:

- легкие частицы составляют малую примесь в среде тяжелых, т. е. $n \ll n_1$, или
- взаимодействие легких частиц друг с другом гораздо слабее их взаимодействия с частицами фона, т. е. $\sigma \ll \sigma_1$ (как, например, для нейтронного газа), или, в более общей форме,
- время релаксации $\tau_1'$ газа легких частиц по отношению к какому-либо заданному распределению тяжелых частиц гораздо меньше времени релаксации $\tau'$, обусловленной взаимодействием их друг с другом, $\tau_1' \ll \tau'$.

С математической точки зрения такая аппроксимация очень заманчива: уравнение для функции $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ сразу становится линейным.

Не интересуясь кинетикой частиц фона (они могут составлять узлы кристаллической решетки, т. е. даже не газ), мы будем полагать функцию распределения $f_1$ не только известной, но и совпадающей с равновесной (или локально-равновесной), например, максвелловской функцией $f_1(\mathbf{p}_1) = w(\mathbf{p}_1)$.

Ввиду того что в слабонеравновесном случае

$$\overline{\frac{mv^2}{2}} \sim \overline{\frac{m_1 v_1^2}{2}} \cong \frac{3}{2}\theta$$

и $m_1 \gg m$, имеем $\overline{v_1^2} \ll \overline{v^2}$ (рис. 204), поэтому можно положить

$$u = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \cong |\mathbf{v}| = v$$

и вынести модуль относительной скорости за знак интеграла по $\mathbf{p}_1$. Далее, пренебрегая отдачей при рассеянии легкой частицы на тяжелой, имеем

$$\mathbf{p}_1' \cong \mathbf{p}_1, \quad f_1' \cong f_1 \cong w(\mathbf{p}_1),$$

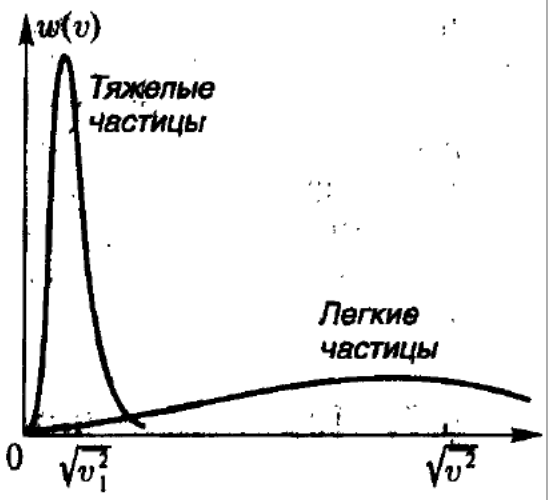



**Рис. 204.** Распределение по скоростям тяжелых и легких частиц

интеграл по $\mathbf{p}_1$ берется,

$$\int w(\mathbf{p}_1)\, d\mathbf{p}_1 = 1,$$

и функция $f_1$ вообще исчезает из интеграла столкновений, остается только плотность частиц $n_1$. Полагая

$$d\omega = a\, da\, d\varphi = \sigma(v, \psi)\, d\Omega,$$

где $\psi$ — угол рассеяния, $d\Omega = \sin\psi\, d\psi\, d\varphi$, и вводя функцию $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = nf$, нормированную на число легких частиц $N$, получаем окончательно

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{\partial F}{\partial \mathbf{v}} = n_1 v \int (F' - F)\sigma\, d\Omega.$$

Ввиду того, что стоящая в интеграле столкновений неизвестная функция $F' = F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}')$ содержит в качестве одного из своих аргументов скорость легкой частицы $\mathbf{v}'$ после ее столкновения с тяжелой, которая определяется в результате решения соответствующей задачи рассеяния, полученное уравнение, несмотря на достигнутую его линейность и откровенно частный характер, все же остается достаточно сложным. В следующем пункте мы рассмотрим, как это уравнение решается в стационарном случае, имеющем достаточно широкое применение при оценке коэффициентов переноса.

### б) Явления переноса для легкой компоненты

Полагая для простоты $U = 0$, в стационарном случае получаем

$$\mathbf{v}\frac{\partial F(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial \mathbf{r}} = n_1 v \int (F(\mathbf{r}, \mathbf{v}') - F(\mathbf{r}, \mathbf{v}))\sigma(v, \psi)\, d\Omega, \quad |\mathbf{v}'| = |\mathbf{v}|.$$

Выберем в качестве оси $z$ направление градиента функции $F$, т. е. положим $\partial F/\partial \mathbf{r} = (0, 0, \partial F/\partial z)$. В сферических координатах с этой полярной осью функция $F$ ввиду изотропности пространства от угла $\varphi$ не зависит, $F = F(z, v, \vartheta)$, где $\vartheta$ — угол между осью $z$ и вектором $\mathbf{v}$.

Так как при описании явлений переноса мы всегда ограничиваемся рассмотрением слабонеравновесных систем, то нулевым приближением для $F$ является локальное распределение Максвелла

$$\widetilde{F}(z, v) = n(z)\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2\theta}\right\}.$$

Зависимость же от угла $\vartheta$ может быть представлена в виде разложения по полиномам Лежандра

$$P_0(\cos\vartheta) = 1, \quad P_1(\cos\vartheta) = \cos\vartheta, \quad \ldots .$$

Ограничиваясь только первой поправкой, положим

$$F(z, v, \vartheta) \cong \bar{F}(z, v)(1 + \Phi(z, v)\cos\vartheta).$$

Тогда имеем

$$v\frac{\partial\bar{F}(z,v)}{\partial z}\cdot\cos\vartheta = n_1 v\int\bar{F}(z,v)\Phi(z,v)(\cos\vartheta' - \cos\vartheta)\sigma(v,\psi)\,d\Omega$$

или

$$\frac{\partial\ln\bar{F}(z,v)}{\partial z}\cos\vartheta = n_1\Phi(z,v)\int(\cos\vartheta' - \cos\vartheta)\sigma(v,\psi)\,d\Omega.$$

По существу, это уже решение для $\Phi$. Чтобы выполнить интегрирование по углам, введем другую систему координат с полярной осью вдоль вектора $\mathbf{v}$ (рис. 205). На единичной сфере будем иметь тогда

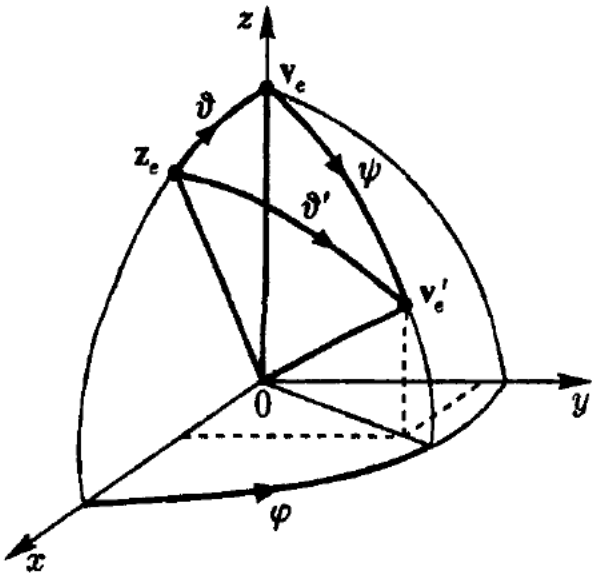



**Рис. 205.** Пространственное расположение единичных векторов $\mathbf{z}_e$, $\mathbf{v}_e$ и $\mathbf{v}_e'$

$$\mathbf{v}_e = \frac{\mathbf{v}}{v} = (0, 0, 1),$$

$$\mathbf{v}_e' = \frac{\mathbf{v}'}{v} = (\sin\psi\cos\varphi, \sin\psi\,\sin\varphi, \cos\psi),$$

$$\mathbf{z}_e = (\sin\vartheta, 0, \cos\vartheta).$$

Отсюда сразу следует известная формула тригонометрии на сфере

$$(\mathbf{z}_e\cdot\mathbf{v}_e') = \cos\vartheta' = \sin\vartheta\,\sin\psi\cos\varphi + \cos\vartheta\cos\psi.$$

Интегрирование по углу $\varphi$ дает

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi, \quad \int_0^{2\pi}\cos\varphi\,d\varphi = 0,$$

поэтому получаем

$$\frac{\partial\ln\bar{F}}{\partial z}\cdot\cos\vartheta = n_1\Phi\int_0^{\pi}(\cos\psi\cdot\cos\vartheta - \cos\vartheta)\sigma(v,\psi)\,\sin\psi\,d\psi\cdot 2\pi.$$

Сокращая на $\cos\vartheta$ и вводя эффективное сечение (иногда называемое *транспортным*)

$$\Sigma(v) = 2\pi\int_0^{\pi}\sigma(v,\psi)\,(1-\cos\psi)\,\sin\psi\,d\psi,$$

получаем

$$\Phi(z,v) = -\frac{1}{n_1\Sigma(v)}\cdot\frac{\partial\ln\bar{F}(z,v)}{\partial z} = -\Lambda(v)\frac{\partial\ln\bar{F}(z,v)}{\partial z},$$

где $\Lambda = 1/(n_1\Sigma)$ эффективная длина свободного пробега (см. задачу 7 в случае, когда в силу $m \ll m_1$ приведенная масса $\mu = m$). Таким образом, для получения окончательного решения стационарного кинетического уравнения

$$F(z, v, \vartheta) = \widetilde{F}(z, v) - \Lambda(v) \cdot \cos\vartheta \frac{\partial \widetilde{F}(z, v)}{\partial z}$$

остается рассчитать при заданном потенциале взаимодействия частиц $\Phi(R)$ величину эффективного сечения $\Sigma(v)$ (или $\Lambda(v)$). Для случая твердых сфер это сделано в задаче 55.

Кинетические характеристики теперь рассчитываются непосредственно по формулам § 2. Для потока частиц легкой компоненты имеем, полагая $\widetilde{F} = n(z)w(\mathbf{v})$,

$$j_n = \int v_z F \, d\mathbf{v} = \int v_z \left\{ n(z)w(\mathbf{v}) - \Lambda \frac{v_z}{v} \cdot \frac{\partial}{\partial z}(n(z)w(\mathbf{v})) \right\} d\mathbf{v}.$$

Обозначая чертой сверху средние по максвелловскому распределению $w(\mathbf{v})$, учитывая, что $\overline{v_z} = 0$, заменяя под знаком интеграла по $\mathbf{v}$ величину $v_z^2 f(|\mathbf{v}|)$ на

$$\frac{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(|\mathbf{v}|)}{3} = \frac{v^2 f(v)}{3}$$

и вынося $\partial/\partial z$ за знак интеграла, получаем

$$j_n = -\frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial z}\left\{ n(z)\overline{(\Lambda(v) \cdot v)} \right\} = -\frac{1}{3}\overline{(\Lambda v)}\frac{\partial n}{\partial z} - \frac{1}{3} n \frac{\partial}{\partial \theta}\overline{(\Lambda v)}\frac{\partial \theta}{\partial z},$$

откуда для коэффициентов диффузии $D$ и термодиффузии $D_\theta$ имеем

$$D = \frac{1}{3}\overline{(\Lambda v)}, \quad D_\theta = \frac{1}{3} n \frac{\partial}{\partial \theta}\overline{(\Lambda v)}.$$

Перенос энергии, обусловленный частицами легкой компоненты

$$j_\varepsilon = \int v_z \frac{mv^2}{2} F \, d\mathbf{v} = -\frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial z}\left\{ n\overline{\left(\Lambda v \frac{mv^2}{2}\right)} \right\} =$$

$$= -\frac{1}{3}\overline{\left(\Lambda v \frac{mv^2}{2}\right)}\frac{\partial n}{\partial z} - \frac{1}{3} n \frac{\partial}{\partial \theta}\overline{\left(\Lambda v \frac{mv^2}{2}\right)}\frac{\partial \theta}{\partial z},$$

определяется с помощью коэффициентов теплопроводности $\varkappa$ и диффузионного переноса тепла $\varkappa_n$:

$$\varkappa_n = \frac{1}{3}\overline{\left(\Lambda v \frac{mv^2}{2}\right)}, \quad \varkappa = \frac{1}{3} n \frac{\partial}{\partial \theta}\overline{\left(\Lambda v \frac{mv^2}{2}\right)}.$$

Обращает на себя внимание совпадение этих результатов с теми, которые были получены в рамках полуфеноменологической теории с релаксационным членом вместо интеграла столкновений (см. § 2 гл. 5 и § 3 раздела задач к гл. 5), только здесь величина эффективного свободного пробега $\Lambda(v)$ появляется из микроскопического рассмотрения, а не является подгоночным параметром $\lambda$ полуфеноменологической теории.

### в) Явления переноса в электронном газе

Сделаем несколько замечаний, касающихся истории вопроса. Понятие «электронный газ» было введено Друде (P. Drude, 1900) с целью объяснения характерных особенностей проводников (заметим, что сам электрон был открыт Томсоном всего за три года до этого). Лоренц в 1904–1905 гг. поднял эту теорию (в классическом варианте) до уровня кинетической теории, которую мы рассмотрели выше. Для вырожденного электронного газа соответствующие расчеты были выполнены несколько позже Зоммерфельдом (A. Sommerfeld, 1928) — через три года после формулировки по отношению к электронам принципа запрета Паули. Большую роль в развитии квантовой электронной теории сыграли фундаментальные работы Феликса Блоха (F. Bloch, 1928–1930), который показал, что движение частицы в периодическом поле кристалла описывается не плоскими волнами, а так называемыми блоховскими функциями, которые периодическим полем решетки не рассеиваются, поэтому механизм возникновения сопротивления и т. п. связан в низкотемпературной области не с непосредственным рассеянием электронов на ионах решетки, а с рассеянием на нарушениях ее периодической структуры (посторонние примеси, дефекты решетки — дислокации и, наконец, тепловые колебания самой решетки).

Мы остановимся на этих интересных вопросах, считая газ вырожденным (температура вырождения электронного газа по сравнению с комнатной очень высока, $\theta_0 \sim \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N/V)^{2/3} \sim 10^5$–$10^6$ K), оставляя классический вариант в разделе дополнительных вопросов и задач. Естественно, что изложенный выше аппарат при переходе к квантовому случаю требует определенной модификации, которую мы выполним, по возможности не перегружая изложение квантовомеханическими расчетами (в связи с этим ограничиваясь иногда только качественными пояснениями).

Прежде всего надо начать с оправдания той лоренцевской кинетической модели, которую мы изложили в п. а) и б).

1. Электронный газ в металлах — это система с достаточно сильным взаимодействием частиц друг с другом. При характерных для металлов его плотностях (которым соответствует $\varepsilon_F \sim 10^5$ K) средняя энергия кулоновского взаимодействия электронов оказывается порядка его средней кинетической энергии

$$\frac{e^2}{a} = \frac{e^2}{\sqrt[3]{V/N}} \sim \frac{3}{5} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Однако для электронов с импульсами, близкими к границе Ферми, вследствие действия принципа Паули затухание оказывается исчезающе малым, и вырожденный электронный газ оказывается практически идеальным во всей области температурного размытия Ферми. Несложная оценка этого своеобразного квантового эффекта приведена в задаче 56.

Далее, кулоновское взаимодействие электрона с ионами короткодействующим, конечно, считаться не может, но при реальных его плотностях радиус томас-фермиевской экранировки оказывается (см. оценку в задаче 57) порядка ангстремов, т. е. размеров самих ионов, и мы можем сохранить разработанную ранее схему (слабоидеальный газ с короткодействием), модифицировав в ней распределение электронов по скоростям: как это рекомендовалось в § 3, вместо максвелловского распределения $w(\mathbf{v})$ будем писать распределение Ферми:

$$\widetilde{F}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = nw(\mathbf{v}) = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} n(\varepsilon), \quad n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} + 1},$$

где $\varepsilon = mv^2/2$, а условие

$$\int \widetilde{F}(\mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v} = n$$

является уравнением, определяющим локальное значение химического потенциала $\mu = \mu(\theta, n)$.

Заметим сразу, что так как фон тяжелых частиц (ионная решетка) пространственно однороден, а электростатические силы достаточно велики, чтобы обеспечить электрическую нейтральность каждого из участков системы (на уровне рассмотрения стационарных явлений колебания плотности типа плазменных уже затухли), то плотность электронного газа совпадает с плотностью ионов, $n = n_i = \text{const}$, и зависимость функции $\widetilde{F}$ от $\mathbf{r}$ входит только через температуру $\theta(\mathbf{r})$ и химический потенциал $\mu(\mathbf{r}) = \mu(\theta(\mathbf{r}), n)$.

2. Ввиду того что принцип Паули действует как принцип запрета только по отношению к ферми-частицам одного сорта, то, полагая электронный газ вблизи границы Ферми по отношению к самому себе идеальным газом и учитывая взаимодействие электронов только с другими частицами (тяжелыми ионами), мы сохраняем «классическую» структуру кинетического уравнения, рассмотренного в п. а) и б). Заметим, однако, что при подсчете эффективного сечения $\Sigma$ (точнее, стоящей под интегралом величины $\sigma$) принцип Паули сыграет свою роль, так как в определение квантовомеханической вероятности рассеяния дважды входят состояния электрона: состояния «до» и «после» столкновения.

Получим теперь решение стационарного кинетического уравнения для физически интересного случая, когда система помещена в электростатическое поле $\mathbf{E} = (0, 0, E)$. Левая часть стационарного уравнения, рассмотренного в п. б), изменится за счет восстановления члена $(-\partial U/\partial \mathbf{r}) \cdot (\partial \widetilde{F}/\partial \mathbf{p})$. Полагая заряд электрона $q_e = -e$, имеем, учитывая структуру функции $\widetilde{F}$,

$$v_z \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial z} \to v_z \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial z} - eE \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial (mv_z)} = v \cos\vartheta \left( \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial z} - eE \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \varepsilon} \right) =$$

$$= v \cos\vartheta \left( -\frac{\partial \mu}{\partial z} - \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} - eE \right) \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \varepsilon},$$

и мы сразу приходим, по существу, к воспроизведению решения, полученного в задаче 19,

$$F = \widetilde{F} + \Lambda \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} + eE \right) \frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \varepsilon} \cdot \cos\vartheta.$$

3. Явления переноса в электронном газе теперь рассчитываются автоматически (как в задаче 19). Учитывая, что $\cos\vartheta = v_z/v$, что при интегрировании по $\mathbf{v}$ под знаком интеграла можно заменить $v_z^2$ на $v^2/3$, переходя от переменной $v$ к $\varepsilon = mv^2/2$, получим

$$j_n = \int v_z F\, d\mathbf{v} = \frac{16\pi m}{3(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \Lambda(\varepsilon) \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} + eE \right) \varepsilon \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon,$$

$$j_\varepsilon = \int v_z \frac{mv^2}{2} F\, d\mathbf{v} = \frac{16\pi m}{3(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \Lambda(\varepsilon) \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} + eE \right) \varepsilon^2 \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon.$$

При $\theta/\mu \ll 1$ фермиевские интегралы подсчитаны. Заимствуя их из равновесной теории (см. т. 2, гл. 2, § 2-в)), напишем

$$\int_0^\infty \varepsilon\left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = I_0 = \mu,$$

$$\int_0^\infty \varepsilon^2\left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = 2I_1 = \mu^2\left(1 + \frac{1}{3}\pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right),$$

$$\int_0^\infty \varepsilon^3\left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = 3I_2 = \mu^3\left(1 + \pi^2\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right),$$

где

$$\mu = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right).$$

Рассчитывая проводимость электронного газа $\sigma$ (или удельное сопротивление $\rho = 1/\sigma$) при условии $\partial\theta/\partial z = 0$, имеем сразу, опуская температурную поправку,

$$I = -ej_n = E\sigma, \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{16\pi m e^2 \Lambda \varepsilon_F}{3(2\pi\hbar)^3},$$

где $\Lambda = \Lambda(\varepsilon_F)$ — значение эффективной длины свободного пробега на границе Ферми. Температурная поправка к этому результату подсчитана в задаче 58.

В случае же $\partial\theta/\partial z \neq 0$ (а следовательно, и $\partial\mu/\partial z \neq 0$) имеем, подставляя фермиевские интегралы в выражения для потоков, сразу же вынося $\Lambda(\varepsilon)$ за знак интеграла в точке $\varepsilon = \varepsilon_F$,

$$j_n \cong -\frac{16\pi m\Lambda}{3(2\pi\hbar)^3} \cdot \mu\left(\frac{\partial\mu}{\partial z} + eE + \frac{1}{3}\pi^2\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}\right),$$

$$j_\varepsilon \cong -\frac{16\pi m\Lambda}{3(2\pi\hbar)^3} \cdot \mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial z} + eE + \frac{2}{3}\pi^2\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}\right).$$

Определяя коэффициент теплопроводности электронного газа при условии отсутствия электрического тока, $j_n = 0$, т. е. при значении

$$\frac{\partial\mu}{\partial z} + eE = -\frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z},$$

получаем

$$j_\varepsilon = -\varkappa\frac{\partial\theta}{\partial z}, \quad \varkappa = \frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{16\pi m\Lambda}{3(2\pi\hbar)^3}\cdot\varepsilon_F\cdot\theta,$$

откуда, сравнивая этот результат с формулой для $\sigma$, получаем известный закон Видемана—Франца:

$$\frac{e^2\varkappa}{\sigma\theta} = \frac{\pi^2}{3} = 3{,}29\ldots.$$

Этот закон достаточно хорошо оправдывается на эксперименте (см. обсуждение в задаче 19) в случае, когда рассеяние электронов действительно происходит на тяжелых центрах: на атомах примеси, на дислокациях (в широком диапазоне температур) и на ионах кристаллической решетки при температурах выше дебаевской,

$\theta > \theta_D$, когда в тепловое движение решетки вовлечены все ионы, и рассеяние электронов происходит практически на каждом из них независимо. В области же низких температур (по сравнению с $\theta_D$) ситуация меняется: электроны рассеиваются не на отдельных ионах, а на длинноволновых колебаниях кристаллической решетки. Расчет этого явления в рамках совместного кинетического подхода к электронному газу и колебаниям решетки был выполнен Блохом в 1930 г., и за прошедшие годы этот весьма сложный расчет практически не был ни улучшен, ни модернизирован (если не считать учета других механизмов взаимодействия электронов с решеткой). Мы рассмотрим это интересное явление на качественном уровне без привлечения строгих методов и сложных математических выкладок.

4. Ограничиваясь самым простым случаем, рассмотрим одноатомную кристаллическую решетку (один атом в каждом узле) и распространяющуюся в ней продольную волну отклонений узлов от их положений равновесия

$$\xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = Ae^{-i\omega t + i\mathbf{kr}},$$

где импульс фонона $\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}$, энергия $\hbar\omega = cq$, скорость распространения $c = \sqrt{\varkappa/(nM)}$, $\varkappa$ — константа упругости (сжатие-растяжение), $n$ — плотность узлов, $M$ — масса атома, находящегося в узле. Чтобы выделить в амплитудном множителе необходимую нам в дальнейшем зависимость его от величины $\mathbf{q}$, подсчитаем энергию такой волны:

$$E_{\mathbf{k}} = \int\limits_{(V)} \frac{Mn}{2}\left(\frac{\partial \xi_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)^2 d\mathbf{r} + \int\limits_{(V)} \frac{1}{2}\varkappa\left(\frac{\partial \xi_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 d\mathbf{r}.$$

Первое слагаемое в правой части представляет сумму кинетических энергий всех частиц, участвующих в данной волне $\xi_{\mathbf{k}}$, второе — сумму потенциальных энергий деформированных упругих связей атомов ($\Delta\xi_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}}(x + a) - \xi_{\mathbf{k}}(x) = a(\partial\xi_{\mathbf{k}}/\partial x)$). Подставляя $\xi_{\mathbf{k}}$, подсчитывая несложный интеграл и приравнивая его энергии фонона $\hbar\omega$, получим

$$\text{const} \cdot Mn\omega^2 VA^2 = \hbar\omega.$$

Поэтому, выделяя интересующий нас множитель, для волны отклонений можно написать

$$\xi_{\mathbf{k}} = \gamma\sqrt{\frac{\hbar}{VnMck}}\left(b_{\mathbf{k}}^{+} e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}} + \text{к.с.}\right).$$

Так как волна отклонений связана с волной расстояний между узлами $\Delta\xi_{\mathbf{k}}$ операцией градиента, то для продольной волны плотности узлов решетки имеем

$$n_{\mathbf{k}} = \gamma'\sqrt{\frac{\hbar k}{VnMc}}\left(b_{\mathbf{k}}^{+} e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}} + \text{к.с.}\right).$$

Пусть время релаксации электронного газа по отношению к смещениям узлов решетки $\tau_e$ мало по сравнению с периодом ее колебаний

$$\tau_e \ll T = \frac{\lambda}{c} = \frac{2\pi}{ck},$$

т. е. при возникновении движения ионов решетки практически не возникает связанных с этими смещениями объемных зарядов. Тогда в этом «адиабатическом» приближении, справедливом во всяком случае для длинноволновых фононов (а это в основном и требуется), волна плотности узлов решетки будет сопровождаться волной плотности электронного газа. Так как саму плотность числа электронов можно

представить как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \qquad \int \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N,$$

то волна плотности запишется как фурье-гармоника

$$\rho_{\varkappa} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\varkappa\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{N} e^{-i\varkappa\mathbf{r}_i}$$

и

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} e^{i\varkappa\mathbf{r}}.$$

Пусть $h(n)$ — средняя энергия взаимодействия электрона с решеткой, с которой он находится в динамическом равновесии. Тогда энергию взаимодействия всего газа с решеткой можно записать как

$$H_{\text{вз}} = \int_{(V)} \rho(\mathbf{r}) h(n(\mathbf{r}))\, d\mathbf{r}.$$

Полагая, что в системе появился один фонон (одно малое колебание решетки)

$$n(\mathbf{r}) = n + n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad |n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})| \ll n,$$

получим для изменения энергии, связанной с таким возбуждением,

$$H_{\mathbf{k}} = H_{\text{вз}} - Nh(n) = h'(n) \int_{(V)} \rho(\mathbf{r}) n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}.$$

Подставляя разложение $\rho(\mathbf{r})$ по гармоникам $\rho_{\varkappa}$ и выражение для $n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, учитывая, что

$$\frac{1}{V} \int_{(V)} e^{i(\mathbf{k}+\varkappa)\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} = \Delta(\mathbf{k} + \varkappa),$$

получим

$$H_{\mathbf{k}} = h' \cdot \gamma' \sqrt{\frac{\hbar k}{nMc}} \sum_{\varkappa} \frac{1}{v} \int e^{i(\mathbf{k}+\varkappa)\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} \left(\rho_{\varkappa} b_{\mathbf{k}}^{+} + \text{сопр.}\right) = \tilde{\gamma} \sqrt{\frac{\hbar k}{nMc}} \left(\rho_{-\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{+} + \text{сопр.}\right),$$

где $\tilde{\gamma}$ — некоторая константа, в которую входит $e^2$ и т. п. Учитывая, что $\rho_{-\varkappa} = \rho_{\varkappa}^{+}$, и суммируя по всем колебаниям решетки, получаем

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\gamma} \sqrt{\frac{\hbar k}{nMc}} \left(\rho_{\mathbf{k}}^{+} b_{\mathbf{k}}^{+} + \rho_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}\right).$$

Если отнестись к электронам как к частицам, появление волны их плотности $\rho_{\mathbf{k}}^{+}$ связано с волной их переходов из состояния в состояние. Чтобы выяснить характер этих переходов, рассчитаем матричный элемент величины $\rho_{\mathbf{k}}^{+}$ по волновой функции электронной системы

$$\left(\psi^*(1, \ldots, N), \rho_{\varkappa}^{+} \psi(1, \ldots, N)\right) = \sum_{i=1}^{N} (\psi^*, e^{i\varkappa\mathbf{r}_i}\psi).$$

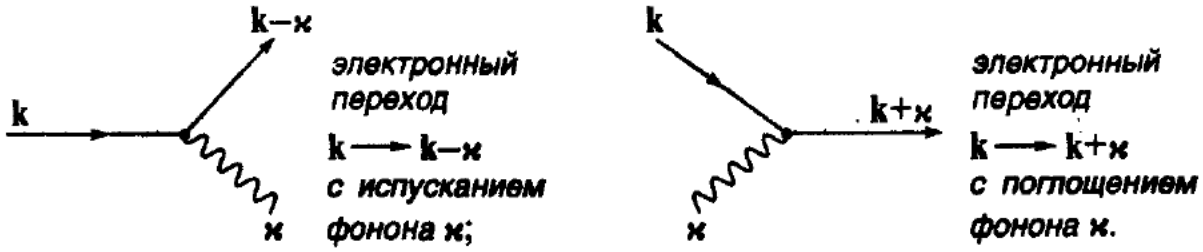
В качестве функции $\psi$ выберем антисимметризованные произведения одночастичных функций — плоских волн

$$\psi(1, \ldots, N) = \mathrm{As} \prod_{j=1}^{N} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\mathbf{k}_j \mathbf{r}_j}.$$

Тогда, опуская для простоты операцию As, получаем сразу

$$(\psi^*, e^{i\varkappa \mathbf{r}_i} \psi) = \Delta(\mathbf{k}_i' - \mathbf{k}_i - \varkappa) \prod_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \Delta(\mathbf{k}_j' - \mathbf{k}_j),$$

что соответствует электронному переходу $\mathbf{k}_i \to \mathbf{k}_i + \varkappa$. Таким образом, волна плотности электронного газа формируется из совокупности отдельных актов изменения состояния электронов $\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \varkappa$. Но эта волна, как мы показали, связана с волной плотности решетки (фононом), поэтому изобразим операторную часть $H_1$ в виде достаточно наглядных диаграмм:




И тут у нас возникает своеобразная трудность — скрывать дальше то, что мы уже пользуемся представлением вторичного квантования с того момента, как положили $E = \hbar\omega$ и сказали слово «фонон». Так как мы здесь не собираемся развивать диаграммную технику, т. е. изображать в виде картинок более сложные процессы изменения состояний системы, чем те элементарные, которые мы уже изобразили, введем общепринятые обозначения последних с помощью операторов рождения электронов $a_p^+$ и фононов $b_q^+$ и их уничтожения $a_p$ и $b_q$. Тогда, переходя к импульсным обозначениям $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, $\mathbf{q} = \hbar\varkappa$, первой картинке сопоставится комбинация $a_{p-q}^+ a_p b_q^+$, второй — соответственно $a_{p+q}^+ a_p b_q$, и оператор взаимодействия электронов с фононами запишется как

$$H_1 = \sum_p \sum_q \tilde{\gamma} \sqrt{\frac{q}{VnMc}} \left(a_{p-q}^+ a_p b_q^+ + a_{p+q}^+ a_p b_q\right).$$

Полученная формула для $H_1$ стоит того, чтобы на ней несколько остановиться. Она обычно называется гамильтонианом Фрелиха (H. Fröhlich, 1950), хотя и полностью соответствует идеям матричного подхода Блоха 1928–1930 гг.

Сама форма $H_1$ в операторном отношении аналогична той, которая используется в электродинамике (взаимодействие электронов с фотонами) и квантовой теории поля, поэтому и воспринимается как что-то вполне само собой разумеющееся.

Полученное выражение для амплитуды электрон-фононного взаимодействия

$$\Phi(q) = \tilde{\gamma} \sqrt{\frac{q}{nMc}},$$

как мы покажем далее, оправдывает себя в теории проводимости нормальных систем, а зависимость от массы иона $M$ объясняет известный из экспериментов изотопический эффект. Конечно, полученная модель достаточно груба, она не учитывает

всех деталей и различных механизмов электрон-фононного взаимодействия, для которых $\Phi(q)$ может быть и иным. Для нас в дальнейшем будет важно поведение величины $\Phi^2(q)$ при малых $q$ (в нашей модели $\Phi^2(q) \sim q$).

Нельзя не отметить, наконец, что приведенная модель взаимодействия позволила Боголюбову в 1958 г. построить микроскопическую теорию сверхпроводимости. Согласно этой теории электрон-фононное взаимодействие индуцирует взаимодействие электронов (типа притяжения) через поле фононов, и эти корреляции электронов приводят к качественной перестройке как структуры основного состояния (пропадает резкая граница Ферми), так и возбуждений (возбуждаются не частицы, а коррелированные пары электронов), отделенных от основного состояния энергетической щелью. Но все это уже из области квантовой статистики, которая в нашу программу не входит.

5. Продолжим рассмотрение нашей задачи. Теперь, располагая явным видом $H_1$, мы можем уже на квантовом уровне определить эффективную длину пробега $\Lambda(p) = (n\Sigma(p))^{-1}$, входящую под знак интеграла по $p$ в выражение для проводимости $\sigma$, а для этого вместо классического сечения рассеяния $\sigma(v, \psi)$ электрона на ионе нам нужно оценить вероятность рассеяния электрона с импульсом $\mathbf{p}$ на колебаниях решетки, т. е. вероятность переходов $\mathbf{p} \to \mathbf{p} \pm \mathbf{q}$ с испусканием или поглощением фонона, изображенных выше в виде элементарных диаграмм. Мы сделаем это с помощью стандартной квантовомеханической формулы временной теории возмущений

$$\tilde{w}(n; n') = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle n|H_1|n'\rangle \langle n'|H_1|n\rangle\right| \cdot \delta(E_n - E_{n'}).$$

Следуя Блоху, будем полагать, что электроны и решетка находятся (в нулевом приближении, которое используется при подсчете матричных элементов) в общем состоянии статистического равновесия. Тогда средние, входящие в квадрат матричного элемента оператора, будут равны

$$\langle b_q^+ b_{q'}\rangle = \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\nu_q, \quad \langle b_{q'} b_q^+\rangle = \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')(1 + \nu_q),$$

где $\nu_q$ — средние числа заполнения для фононов (бозе-распределение с равным нулю химическим потенциалом),

$$\langle a_q^+ a_{p'}\rangle = \Delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')n_p, \quad \langle a_{p\mp q} a_{p\mp q}^+\rangle = 1 - n_{p\mp q},$$

где $n_p$ — средние числа заполнения идеального ферми-газа.

Тогда вероятность квантовомеханического перехода $\mathbf{p} \to \mathbf{p} \mp \mathbf{q}$ с испусканием или поглощением фонона за секунду будет равна

$$\tilde{w}(\mathbf{p}; \mathbf{p} \mp \mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{1}{V} \tilde{\gamma}^2 \frac{q}{Mnc} \left\{ n_p(1 - n_{p-q})(1 + \nu_q)\, \delta(E_p - E_{p-q} - cq) + \right.$$
$$\left. + n_p(1 - n_{p+q})\nu_q\, \delta(E_p - E_{p+q} + cq) \right\}.$$

Учтем, что с точностью до членов порядка $q^2$

$$\delta(E_p - E_{p\mp q} \mp cq) = \delta\left(\frac{\mathbf{pq}}{m} - cq\right) = \frac{m}{pq}\, \delta\left(\cos\vartheta - \frac{mc}{p}\right),$$

а так как в нашем случае $p \sim p_F$, а $mc/p_F \sim 10^{-3}$–$10^{-4}$, то угол между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{q}$ практически прямой, $\vartheta \cong \pi/2$. Угол же рассеяния $\psi$ между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm \mathbf{q}$

в случае $|\mathbf{p}| \sim |\mathbf{p}'| \sim p_F$ и $q \ll p_F$ мал и достаточно просто выражается через модуль $q$ (аналогично ситуации в задаче 44):

$$q = 2p \sin \frac{\psi}{2}.$$

Таким образом, чтобы подсчитать транспортное сечение

$$\Sigma(p) = \int \sigma(p, \psi)(1 - \cos\psi) \sin\psi \, d\psi \, d\varphi,$$

нам нужно подставить вместо $\sigma(p, \psi)$ квантовомеханическое сечение рассеяния, т. е. величину $\tilde{w}(\mathbf{p}; \mathbf{p} \mp \mathbf{q})$, деленную на падающий поток рассеивающихся частиц $p/m$, и выразить в нем величину $q$ через угол $\psi$. Удобнее сделать наоборот, интегрировать не по углам (два интеграла), а по $\mathbf{q}$ (тоже два интеграла ввиду наличия $\Delta$-функции). Этот прием оправдывается в задаче 44. Чтобы не переписывать длинных выражений, напомним, что нам надо знать $\Lambda(p)$ не всюду, а только на границе Ферми: в силу конструкции интеграла, определяющего проводимость $\sigma$, именно в этой точке в случае $\theta \ll \varepsilon_F$ величина $\Lambda(p)$ выносится за его знак. Поэтому, учитывая, что в силу закона сохранения $E_{p \mp q} = E_p \mp cq$, имеем в случае $E_p - \mu \cong 0$ (при этом $n_p = 1$, так как $p \lesssim p_F$)

$$n_p(1 - n_{p-q})(1 + \nu_q) = \frac{1}{e^{(E_p-\mu)/\theta} + 1} \cdot \frac{e^{(E_p-\mu)/\theta} \cdot e^{-cq/\theta}}{e^{(E_p-\mu)/\theta} \cdot e^{-cq/\theta} + 1} \cdot \frac{e^{cq/\theta}}{e^{cq/\theta} - 1} \to$$

$$\to \frac{1}{(1 + e^{-cq/\theta})(e^{cq/\theta} - 1)},$$

$$n_p(1 - n_{p+q})\nu_q = \frac{1}{e^{(E_p-\mu)/\theta} + 1} \cdot \frac{e^{(E_p-\mu)/\theta} \cdot e^{cq/\theta}}{e^{(E_p-\mu)/\theta} \cdot e^{cq/\theta} + 1} \cdot \frac{1}{e^{cq/\theta} - 1} \to$$

$$\to \frac{1}{(1 + e^{-cq/\theta})(e^{cq/\theta} - 1)}$$

(получается, что в среднем оба процесса рассеяния на границе Ферми вносят одинаковый вклад). Подставляя

$$1 - \cos\psi = 2 \sin^2 \frac{\psi}{2} = \frac{q^2}{2p^2}$$

и переходя при интегрировании по $\mathbf{q}$ к сферическим координатам

$$\sum_q \ldots \to \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \ldots q^2 \, dq \, \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

получим для интересующей нас величины $\Sigma(p)$ на границе Ферми

$$\Sigma(p_F) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{m}{p_F} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \tilde{\gamma}^2 \frac{q}{Mnc} \cdot 2 \frac{1}{1 + e^{-cq/\theta}} \cdot \frac{1}{e^{cq/\theta} - 1} \cdot \frac{q^2}{2p_F^2} \times$$

$$\times \frac{m}{p_F q} \int_0^{\pi} \delta\left(\cos\vartheta - \frac{mc}{p_F}\right) \sin\vartheta \, d\vartheta \cdot 2\pi q^2 \, dq.$$

Интеграл по $\vartheta$ ввиду $mc/p_F \ll 1$ дает единицу, а оставшемуся интегралу по $q$ придадим характер интерполяционной формулы, положив, как и в теории теплоемкости Дебая (см. т. 2, гл. 2, § 4-б)), верхний предел равным $q_{\max} = \hbar\omega_{\max}/c = \theta_D/c$, где $\theta_D$ — дебаевская температура. Тогда получим, объединяя все константы в одну и выделяя безразмерный температурный параметр $\theta/\theta_D$,

$$\Sigma(p_F) = \Sigma_0 \frac{1}{q_{\max}^5} \int_0^{q_{\max}} \frac{q^4\,dq}{(1+e^{-cq/\theta})(e^{cq/\theta}-1)} = \Sigma_0 \left(\frac{\theta}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/\theta} \frac{x^4\,dx}{(1+e^{-x})(e^x-1)}.$$

Заметим попутно, что если бы мы при оценке величины $\Sigma(p)$ (которая стоит в знаменателе интегрального выражения для проводимости $\sigma$) по инерции сначала усреднили бы ее по электронным состояниям (т. е. проинтегрировали бы по $\mathbf{p}$), как это обычно делается, а уж потом бы выносили за знак интеграла, то вместо написанного интеграла получили бы традиционную формулу Блоха (F. Bloch, 1930) (в литературе ее чаще называют формулой Грюнайзена (E. Grüneisen, 1933), который сопоставил формулу Блоха с экспериментом), в которой под интегралом вместо множителя $(1+e^{-x})^{-1}$ стоит $(x/2)\cdot(1-e^{-x})^{-1}$.

Величина $\Sigma(p_F)$ имеет характерную температурную зависимость:

$$\Sigma(p_F) = \begin{cases} \Sigma_0 \cdot \displaystyle\int_0^{\infty} \frac{x^4\,dx}{2\,\mathrm{sh}\,x}\left(\frac{\theta}{\theta_D}\right)^5 = \Sigma_0 \cdot \frac{2^5-1}{2^5}\,\Gamma(5)\zeta(5)\left(\frac{\theta}{\theta_D}\right)^5 \cong \\ \qquad\qquad \cong \Sigma_0 \cdot 24{,}18\left(\frac{\theta}{\theta_D}\right)^5 \quad \text{в случае} \quad \theta \ll \theta_D, \\ \Sigma_0 \cdot \displaystyle\int_0^{\theta_D/\theta} \frac{1}{2}x^3\,dx\left(\frac{\theta}{\theta_D}\right)^5 = \Sigma_0 \cdot \frac{1}{8}\cdot\frac{\theta}{\theta_D} \quad \text{в случае} \quad \theta \gg \theta_D \end{cases}$$

(мы учли, что $\Gamma(5) = 4!$, $\zeta(5) = 1{,}0369\ldots$), которая целиком переносится на удельное сопротивление

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3(2\pi\hbar)^3}{16\pi m e^2 \varepsilon_F} n\Sigma(p_F) \sim \begin{cases} \theta^5 & \text{в случае} \quad \theta \ll \theta_D, \\ \theta & \text{в случае} \quad \theta \gg \theta_D. \end{cases}$$

При соответствующем подборе величины $\theta_D$ эта температурная зависимость достаточно хорошо оправдывается на эксперименте (рис. 206). Параметры $(\theta_D)_R$ в градусах Кельвина, подобранные из соображений максимального совпадения эксперимента с теорией, приведены в таблице для некоторых металлов.

| Металл | Pb | Au | Na | Ag | Li | Cu | Al | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(\theta_D)_R$ | 86 | 175 | 202 | 223 | 330 | 333 | 335 | 472 |

6. Сделаем несколько замечаний по поводу полученного результата.

а) Появление зависимости $\rho \sim \theta^5$ при $\theta \ll \theta_D$ казалось бы, можно было предвидеть заранее: общее число фононов $\sim \theta^3$, а так как $q \ll p_F$, рассеяние происходит на малые углы и $1-\cos\psi$ дает фактор $\sim q^2$, то это доводит общую

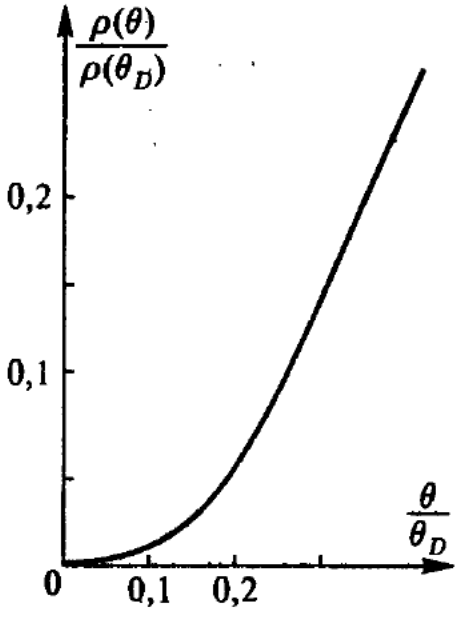



**Рис. 206.** Удельное сопротивление металлов при низких температурах (закон $\rho \sim \theta^5$). Параметры $\theta_D$ приведены в таблице

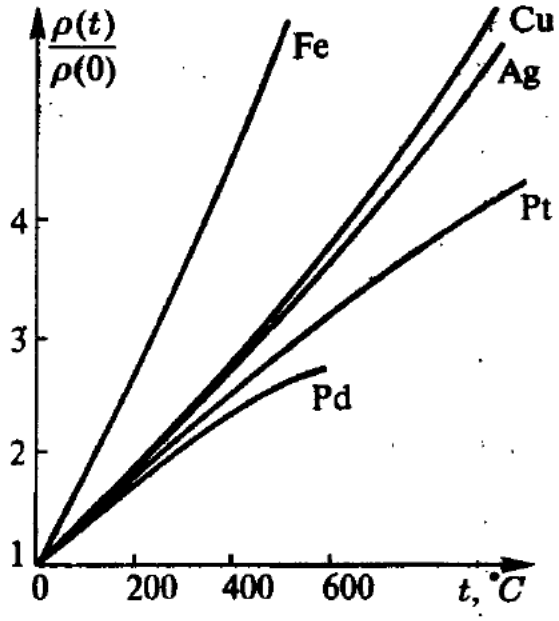



**Рис. 207.** Отклонение сопротивления некоторых металлов от линейного закона

степень до $\theta^5$. Однако привлекательность этой интерпретации обманчива, так как из рассуждения полностью выпадает структура амплитуды взаимодействия $\Phi(q)$, которая, как мы показали выше, существенно влияет на зависимость $\Sigma$ от $\theta$. Наоборот, при $\theta \gg \theta_D$ влияние $\Phi(q)$ на образование температурной зависимости $\Sigma$ фактически пропадает, так как появляющаяся зависимость $\Sigma \sim \theta^1$ связана с релей-джинсовской аппроксимацией средних чисел заполнения для фононов, $\nu_q \cong \theta/(cq)$.

б) В области $\theta \gg \theta_D$ линейный закон $p \sim \theta$ выполняется для большинства металлов. Учет поправочных членов по $(\theta_D/\theta)^2$, так же как и в теории теплоемкости, объясняет существующее у некоторых металлов (Fe, Cu, Ag) отклонение $\rho$ кверху от линейного закона (рис. 207), а поправки по $(\theta/\varepsilon_F)^2$ (см. задачу 58), которые редко преобладают над первыми, — отклонение графика книзу (Pd, Pt).

в) В области промежуточных температур формула для $\rho$ является интерполяционной, и ей свойственны все недостатки, характерные для формул такого типа. Прежде всего параметр $(\theta_D)_R$, определяемый с помощью сопоставления теории с экспериментом по измерению сопротивления, не совпадает с дебаевской температурой $(\theta_D)_C$, определяемой из сопоставления с экспериментом графика для теплоемкости. Расхождение составляет проценты (есть случаи, когда и более 10 %). На рис. 208 приведен случай, когда заметны не только эти расхождения, но и слабая зависимость этих параметров от температуры.

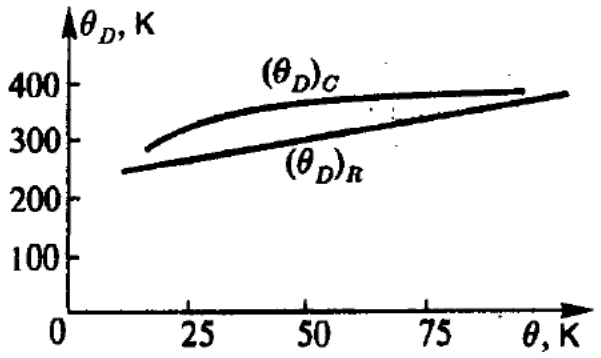



**Рис. 208.** Температурная зависимость параметров $(\theta_D)_R$ и $(\theta_D)_C$ для лития

г) В области низких температур существенное влияние на температурную зависимость $\rho$ оказывает зависимость от $q$ амплитуды взаимодействия $\Phi(q)$. Формула Блоха для случая $\Phi^2(q) \sim q$ дает $\rho \sim \theta^5$, но этот закон соблюдается скорее как исключение (в логарифмической шкале это особенно хорошо заметно). Если записать $\rho \sim \theta^k$, то окажется, что для ряда металлов, V,

Nb, Ta, параметр $k$ лежит в области $3{,}5 < k < 4$, для Pt и W $k \sim 4$, для Re, Ph, Ir — $4{,}5 < k < 5$ и т. д. (все в основном переходные металлы). В каждом частном случае можно найти причины отклонения от закона Блоха, но это уже будут частные задачи.

д) В области низких температур сопротивление, связанное с рассеянием на решетке, спадает до нуля, но так как идеальных кристаллических решеток без примесей и дефектов не бывает, то ранее незаметные эффекты, связанные с рассеянием электронов на этих неоднородностях, начинают играть главную роль. Именно они определяют так называемое остаточное сопротивление. Так как процессы рассеяния на атомах примеси и на фононах практически независимы, то $\Sigma_{\text{общ}} = \Sigma_{\text{фон}} + \Sigma_{\text{прим}}$, и удельное сопротивление приобретает аддитивное строение

$$\rho = \rho_{\text{реш}} + \rho_{\text{прим}}.$$

Эта особенность $\rho$ была подмечена еще Матиссеном (A. Matthiessen, 1862). Решетчатое сопротивление мы только что рассчитали, а примесное — несколько ранее (см. п. б) этого параграфа). Характерно, что в отличие от $\rho_{\text{реш}}, \rho_{\text{прим}}$ слабо зависит от температуры, но пропорционально концентрации рассеивающих центров $n_1$. Обозначим буквой $z$ относительную (по отношению к числу ячеек в решетке) концентрацию примеси, тогда $\rho \sim z$ при $z \ll 1$. В области $z \sim 1$ снова возникает упорядоченная структура, рассеивать начинают незаполненные «примесью» ячейки, т. е. $\rho \sim (1 - z)$ при $z \sim 1$. Обе эти возможности были объединены Нордхаймом (L. Nordheim, 1931),

$$\rho_{\text{прим}}(z) \sim z(1 - z),$$

и эта простая формула неплохо описывает зависимость остаточного сопротивления от концентрации «примеси» (рис. 209). Провалы этого графика в точках, соответствующих сплавам $Cu_3Au$ и CuAu при $\theta < \theta_\lambda$, связаны с тем, что при температурах ниже фазового перехода в неупорядоченное состояние именно в этих сплавах образуется упорядоченная кристаллическая структура, на которой электроны не рассеиваются. При $\theta > \theta_\lambda$ этого эффекта, естественно, нет.

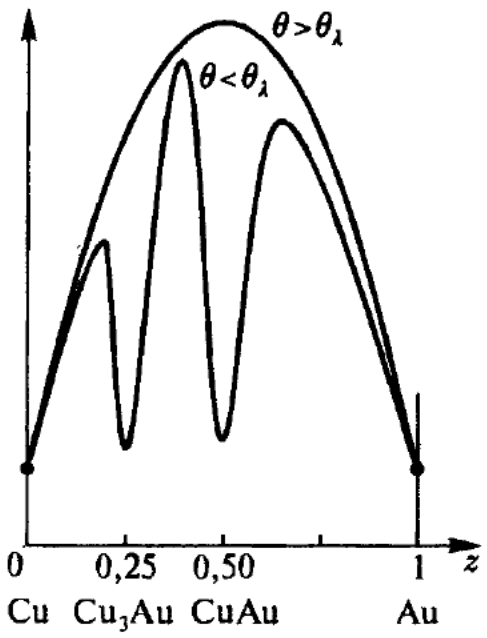



**Рис. 209.** Зависимость остаточного сопротивления от концентрации золота в сплаве с медью при температуре выше и ниже температуры $\lambda$-перехода

е) Наконец, в области очень низких температур (от долей до единиц градусов Кельвина) многие металлы скачком теряют свое сопротивление. Этот фазовый переход в сверхпроводящее состояние, как мы уже отмечали ранее, нашим рассмотрением совершенно не предусмотрен: мы исходили из модели идеального ферми-газа, а в формировании сверхпроводящего состояния существенные сильные квантовые корреляции электронов друг с другом (пары электронов с противоположными импульсами и спинами образуют подобие заряженных бозе-частиц, сверхтекучесть которых и соответствует сверхпроводимости системы электронов в решетке), и поэтому теоретическое объяснение этого явления лежит в области квантовой статистической механики неидеальных систем.

7. Остановимся теперь вкратце на характере температурной зависимости коэффициента теплопроводности электронного газа $\varkappa$, обусловленной взаимодействием

электронов с колебаниями решетки. Если в температурных областях $\theta < \theta_2$, где преобладает остаточное сопротивление, и $\theta > \theta_D$, рассеяние электронов происходит на примесных центрах и на отдельных ионах, движение которых практически некоррелировано, выполняется закон Видемана—Франца, т. е. коэффициент теплопроводности

$$\varkappa = \frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{\theta}{e^2\rho} \sim \begin{cases} \theta & \text{при} \quad \theta < \theta_2 \ (\rho \cong \text{const}), \\ \text{const} & \text{при} \quad \theta > \theta_D \ (\rho \sim \theta), \end{cases}$$

то в области $\theta_2 < \theta < \theta_D$, в которой основным механизмом рассеяния является рассеяние на фононах, дело обстоит несколько иначе. Так как условие отсутствия тока $I = 0$ (т. е. $E \neq 0$), при котором определяется $\varkappa$, исключает движение электронного газа как целого, то рассеяние электронов будет происходить не на малые углы $\psi$, а практически изотропно, и член с $\cos\psi$ в транспортном сечении окажется уже несущественным,

$$\Sigma(p_F) \to \Sigma_\varepsilon(p_F) = \int \sigma(p, \psi)\cdot \sin\psi\, d\psi\, d\varphi,$$

а это сразу приведет к понижению степени $q$ под знаком интеграла на две единицы, и мы будем иметь

$$\Sigma_\varepsilon(p_F) = \Sigma_0'\left(\frac{\theta}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/\theta} \frac{x^2\,dx}{2\,\mathrm{sh}\,x} =$$

$$= \begin{cases} \Sigma_0'\cdot\dfrac{2^3-1}{2^3}\,\Gamma(3)\cdot\zeta(3)\left(\dfrac{\theta}{\theta_D}\right)^3 \cong \\ \quad \cong \Sigma_0'\cdot 2{,}103\left(\dfrac{\theta}{\theta_D}\right)^3 & \text{в случае} \quad \theta \ll \theta_D, \\ \Sigma_0'\cdot\dfrac{1}{4}\cdot\dfrac{\theta}{\theta_D} & \text{в случае} \quad \theta \gg \theta_D, \end{cases}$$

откуда следует для коэффициента теплопроводности

$$\varkappa = \frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{16\pi m\varepsilon_F}{3(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{\theta}{n\Sigma_\varepsilon(\rho_F)} \sim \begin{cases} \dfrac{1}{\theta^2} & \text{в случае} \quad \theta < \theta_D, \\ \text{const} & \text{в случае} \quad \theta > \theta_D. \end{cases}$$

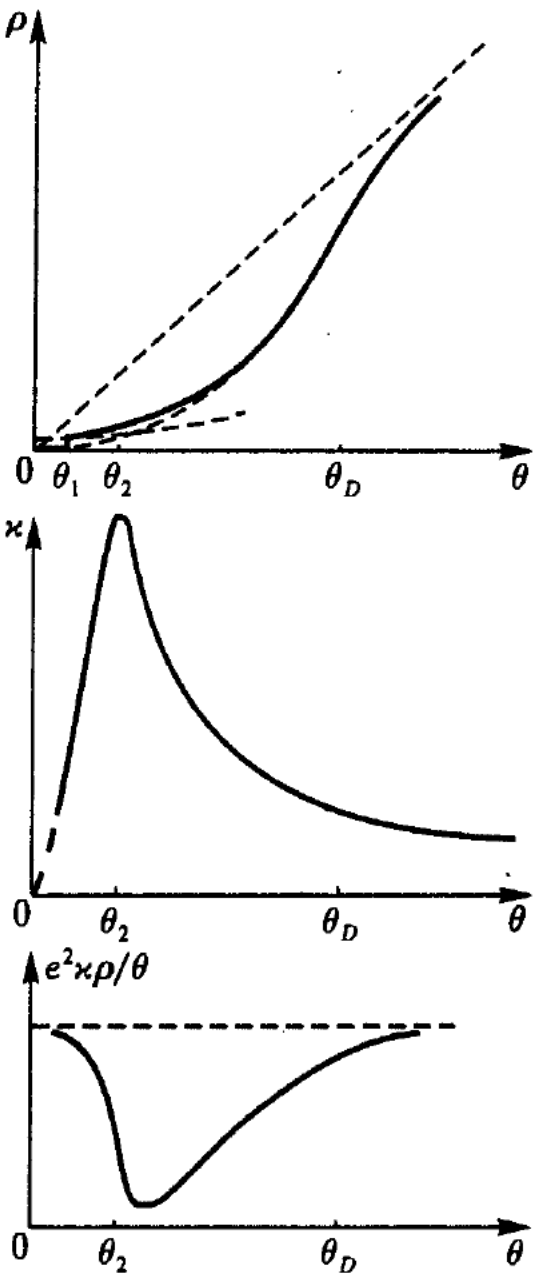



**Рис. 210.** Характер температурной зависимости удельного сопротивления $\rho$, коэффициента теплопроводности $\varkappa$ и числа Лоренца $e^2\varkappa\rho/\theta$; $0 < \theta < \theta_1$ — область сверхпроводимости, $\theta_1 < \theta < \theta_2$ — область остаточного сопротивления, $\theta > \theta_D$ — область рассеяния на некоррелированно движущихся ионах решетки

Характер зависимости от температуры величин $\rho, \varkappa$ и числа Лоренца $e^2\varkappa\rho/\theta$ (в честь Людвига Лоренца; L. Lorenz, 1881) представлен на рис. 210.

## § 8. Кинетическое уравнение Паули

В этом параграфе обсудим проблему построения кинетического уравнения больцмановского типа на основе использования традиционной нерелятивистской

квантовой механики. Некоторые заимствования из квантовой механики (в частности, оценка сечения рассеяния на квантовом уровне) уже делались в предыдущем параграфе, но они носили характер «вставок» в полученные на классическом уровне основные формулы. Здесь же мы предпримем попытку рассмотреть проблему кинетики системы, начиная непосредственно с квантовомеханического этапа ее описания, причем сделаем это на достаточно доступном уровне, не затрагивая общей программы построения кинетических уравнений для квантовых систем на уровне идей § 4–6.

Не повторяя целиком материала § 1, напомним, что в общем случае состояние статистической системы можно задать как смешанное состояние $\{\Psi_k, w_k\}$, вводя набор чистых квантовомеханических состояний $\Psi_k$, в которых может находиться система, сопоставив каждому из них вероятность $w_k$ обнаружить систему в этом чистом состоянии. Это состояние описывается статистическим оператором $\rho$, который в некотором условном $\xi$-представлении, соответствующем выбору системы базисных функций $\{\psi_\xi\}$, в которой $\Psi_k = \sum_\xi \Phi_k(\xi, t)\psi_\xi$, имеет вид

$$\langle \xi|\rho|\xi'\rangle = \sum_k w_k \Phi_k(\xi, t)\Phi_k^*(\xi', t).$$

Отметим, что так как величина

$$\Phi_k(\xi, t)\Phi_k^*(\xi, t) = \left|\Phi_k(\xi, t)\right|^2 = W_k(\xi, t)$$

является квантовомеханической вероятностью обнаружить у системы, находящейся в чистом состоянии $k$, параметр $\xi$, равный написанному значению, то диагональный матричный элемент всего оператора

$$\langle \xi|\rho|\xi\rangle = \sum_k w_k W_k(\xi, t) = W(\xi, t)$$

имеет смысл такой же вероятности для системы, находящейся в данном смешанном состоянии $\{w_k\}$.

Предположим теперь, что статистическая система определена гамильтонианом $H + \delta H$, таким, что собственные функции оператора $H$

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

известны и могут быть использованы в качестве базисных $\{\psi_n\}$. Если $\delta H = 0$, то набор стационарных состояний $\psi_n$ образует как бы состояния идеальной системы, между которыми нет переходов, и, следовательно, система никуда не релаксирует. Это чисто механическое состояние. Положим теперь, что оператор $\delta H$ допускает любые переходы между состояниями $\psi_n$ и тем самым, выполняя роль планковской черной «пылинки», о которой говорится в задаче 4, обеспечивает процесс релаксации к какому-то конечному распределению по состояниям $n$ и, следовательно, статистичность всей системы в целом. Не конкретизируя здесь вид этого оператора (ради упрощения выкладок мы будем даже заменять его некоторой эффективной величиной), рассмотрим, как эволюционирует система в результате таких квантовых переходов.

1. Рассмотрим сначала стандартную временную квантовомеханическую теорию возмущений. Пусть в момент времени $t$ система находилась в некотором состоянии $\psi_n(q)$. Состояние системы в момент $t' > t$ представим в виде разложения

$$\psi_n(q, t') = \sum_{n'} \Phi_n(n', t')\psi_{n'}(q).$$

Уравнение Шредингера для компонент этого вектора состояния будет иметь вид

$$-\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial}{\partial t'}\Phi_n(n',t') = \sum_{n''}\langle n'|H+\delta H|n''\rangle\Phi_n(n'',t') =$$

$$= E_{n'}\Phi_n(n',t') + \sum_{n''}\langle n'|\delta H|n''\rangle\Phi_n(n'',t').$$

Если ввести для амплитуд $\Phi_n$ представление взаимодействия

$$\widetilde{\Phi}_n(n',t') = \Phi_n(n',t')\exp\left\{\frac{i}{\hbar}E_{n'}t'\right\},$$

то это уравнение и начальное к нему условие запишутся как

$$-\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial}{\partial t'}\widetilde{\Phi}_n(n',t') = \sum_{n''}\langle n'|\delta H|n''\rangle\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_{n'}-E_{n''})t'\right\}\widetilde{\Phi}_n(n'',t'),$$

$$\widetilde{\Phi}_n(n',t')\big|_{t'=t} = \Delta(n-n').$$

Интегральный эквивалент этого уравнения

$$\widetilde{\Phi}_n(n',t') = \Delta(n-n') + \frac{1}{i\hbar}\int_t^{t'}\sum_{n''}\langle n'|\delta H|n''\rangle\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_{n'}-E_{n''})t''\right\}\widetilde{\Phi}_n(n'',t'')\,dt''$$

позволяет сразу, используя метод итераций, выписать последовательность приближений для $\widetilde{\Phi}_n(n',t')$:

$$\widetilde{\Phi}_n^{(0)}(n',t') = \Delta(n-n'),$$

$$\widetilde{\Phi}_n^{(1)}(n',t') = \langle n'|\delta\widetilde{H}|n\rangle\frac{1}{i\hbar}\int_t^{t'}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_{n'}-E_n)t''\right\}dt'',$$

$$\widetilde{\Phi}_n^{(2)}(n',t') = \sum_{n''}\langle n'|\delta\widetilde{H}|n''\rangle\,\langle n''|\delta\widetilde{H}|n\rangle\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\times$$

$$\times\int_t^{t'}dt''\int_t^{t''}dt'''\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_{n'}-E_{n''})t''+\frac{i}{\hbar}(E_{n''}-E_n)t'''\right\},$$

и т. д., где мы на случай, если оператор $\delta H$ зависит от времени, ввели эффективное значение его матричного элемента $\langle n'|\delta\widetilde{H}|n\rangle$, которое, не желая усложнять рассмотрение структурными подробностями, вынесли ради простоты за знак интеграла по $t''$. Интегралы по $t''$, $t'''$ и т. д. берутся элементарно.

Область применимости полученных результатов определяется просто: модуль первого поправочного члена должен быть значительно меньше единицы,

$$\left|\widetilde{\Phi}_n^{(1)}(n',t')\right| = \left|\frac{\sin\left(\frac{E_n-E_{n'}}{2\hbar}(t'-t)\right)}{\frac{E_n-E_{n'}}{2\hbar}(t'-t)}\right|\cdot\left|\langle n|\delta\bar{H}|n'\rangle\right|\cdot\frac{t'-t}{\hbar}\ll 1,$$

что определяет ограничение на временной интервал $t'-t$ сверху:

$$t'-t\ll\frac{\hbar}{\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|}.$$

Заметим теперь, что величина $\left|\widetilde{\Phi}_n(n', t')\right|^2 = \left|\Phi_n(n', t')\right|^2$ представляет собой вероятность обнаружить систему в состоянии $n'$ к моменту времени $t'$, если в момент $t$ она находилась в состоянии $n$.

Положим теперь, что в момент времени $t$ система находилась в смешанном состоянии $\left[\{w_{n'}(t)\}, \psi_{n'}(q)\right]$, т. е. начальные состояния $n'$ определялись с помощью распределения $w_{n'}(t)$. Тогда вероятность обнаружить систему к моменту времени $t'$ в состоянии $n$ будет равна

$$w_n(t') = \sum_{n'} w_{n'}(t)\Phi^*_{n'}(n, t')\Phi_{n'}(n, t')$$

(для сравнения см. диагональный матричный элемент статистического оператора $\rho$). Рассчитаем эту вероятность с помощью квантовомеханической теории возмущений. Имеем

$$\widetilde{\Phi}^{(0)*}_{n'}(n, t')\widetilde{\Phi}^{(0)}_{n'}(n, t') = \Delta(n - n'),$$

$$\widetilde{\Phi}^{(1)*}_{n'}(n, t')\widetilde{\Phi}^{(0)}_{n'}(n, t') + \widetilde{\Phi}^{(0)*}_{n'}(n, t')\widetilde{\Phi}^{(1)}_{n'}(n, t') = \Delta(n - n')\left(\widetilde{\Phi}^{(1)*}_{n}(n, t') + \widetilde{\Phi}^{(1)}_{n}(n, t')\right) = 0,$$

$$\widetilde{\Phi}^{(1)*}_{n'}(n, t')\widetilde{\Phi}^{(1)}_{n'}(n, t') = \left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|^2 \frac{4\sin^2\left(\frac{E_{n'} - E_n}{2\hbar}(t' - t)\right)}{(E_{n'} - E_n)^2},$$

$$\widetilde{\Phi}^{(0)*}_{n'}(n, t')\widetilde{\Phi}^{(2)}_{n'}(n, t') + \widetilde{\Phi}^{(2)*}_{n'}(n, t')\widetilde{\Phi}^{(0)}_{n'}(n, t) =$$

$$= -\Delta(n - n')\sum_{n''}\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n''\rangle\right|^2 \frac{4\sin^2\left(\frac{E_{n''} - E_n}{2\hbar}(t' - t)\right)}{(E_{n''} - E_n)^2}.$$

Подставляя эти выражения в правую часть формулы для $w_n(t')$, полагая $t' = t + \tau$ и обозначая фактор с квадратом синуса как

$$I(E_n - E_{n'}, \tau) = \frac{\sin\left(\frac{E_n - E_{n'}}{2\hbar}\tau\right)}{\pi(E_n - E_{n'})} \cdot \frac{\sin\left(\frac{E_n - E_{n'}}{2\hbar}\tau\right)}{\frac{E_n - E_{n'}}{2\hbar}\tau},$$

получаем, перенося функцию $w_n(t)$ налево и разделив обе части равенства на $\tau$,

$$\frac{w_n(t + \tau) - w_n(t)}{\tau} = \sum_{n'}(w_{n'}(t) - w_n(t)) \cdot \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|^2 \cdot I(E_n - E_{n'}, \tau).$$

Полученная формула, выражающая вероятность $w_n(t + \tau)$ через начальные значения $\{w_{n'}(t)\}$, хотя уже имеет черты кинетического уравнения, остается все еще решением квантовомеханической задачи об эволюции системы, заданной с помощью смешанного состояния, с ограниченной условием $\tau \ll \hbar/\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|$ областью применимости.

2. Рассмотрим полученный результат применительно к статистической системе. Прежде всего, в системе $N$ тел интервал между энергетическими уровнями очень мал, по крайней мере $\Delta E_n \sim N^{-1/3}$ (см. более подробно т. 2, гл. 1, § 2-в)). Вместе с тем фиксация макроскопического значения энергии $\mathscr{E}$ (напомним, что $\mathscr{E} \sim N$) допускается с точностью до величины $\delta\mathscr{E}$, которая может и превосходить $\Delta E_n$, может даже при $N \to \infty$ расти, но медленнее, чем $N^1$ (в соответствии с каноническим распределением Гиббса размытие энергии $\delta\mathscr{E} \sim N^{1/2}$). Таким образом,

функция $w_n$ как функция энергии статистической системы должна быть в масштабе $\Delta E_n$ достаточно размазанной функцией. А в этих условиях величина $I(E_n - E_{n'}, \tau)$ приобретает характер $\Delta$-функции по энергии. Рассмотрим этот важный для понимания структуры состояния статистической системы вопрос более детально, хотя при этом нам придется и повторить некоторые азбучные вещи из традиционной квантовомеханической теории возмущений.

Первый множитель в функции $I(E_n - E_{n'}, \tau)$ традиционно считается допредельной $\Delta$-функцией (в $\delta(E_n - E_{n'})$ он обращается при $\tau E_n/(2\hbar) \to \infty$):

$$\frac{\sin\left(\frac{E_n - E_{n'}}{2\hbar}\tau\right)}{\pi(E_n - E_{n'})} = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\tau/(2\hbar)}^{\tau/(2\hbar)} e^{i(E_n - E_{n'})x}\,dx = \widetilde{\delta}(E_n - E_{n'}).$$

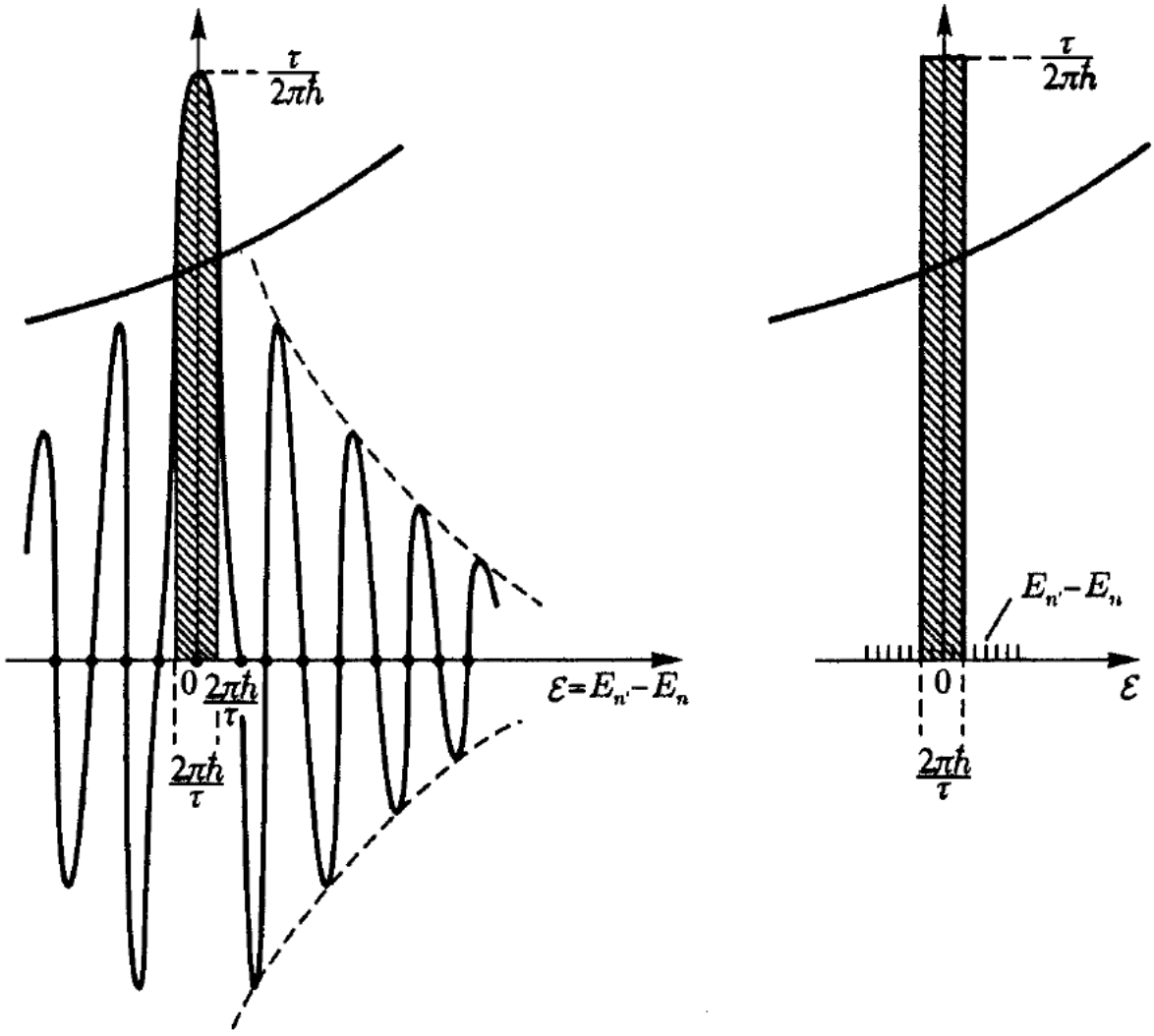



**Рис. 211.** График допредельной функции $\widetilde{\delta}(E_n - E_{n'})$ и эквивалентной ей острососредоточенной около нуля своего аргумента функции

Это, конечно, верно, но надо только отдавать себе отчет, что это не острососредоточенная в области нуля своего аргумента функция, как мы обычно привыкли представлять $\Delta$-функцию (рис. 211), и что замена ее на таковую связана с тем, что стоящая вместе с ней под знаком интеграла функция в области нуля $\widetilde{\delta}$-функции является функцией, достаточно плавной в масштабе $\Delta E_n$ и даже $2\pi\hbar/\tau$. Второй множитель в функции $I(E_n - E_{n'}, \tau)$ при этом автоматически обращается в единицу, и мы получаем

$$I(E_n - E_{n'}, \tau)\big|_{\tau \gg \hbar/E_n} = \widetilde{\delta}(E_n - E_{n'}),$$

т. е. в правой части полученного выражения для $w_n(t+\tau)$ появляется при $\tau > \hbar/E_n$ закон сохранения энергии.

Таким образом, ограничение на величину $\tau$ сверху и снизу

$$\frac{\hbar}{E_n} \ll \tau \ll \frac{\hbar}{\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|}$$

обеспечивает, с одной стороны, справедливость написанной для $w_n(t+\tau)$ формулы, с другой — дает право говорить об определенном значении энергии системы, которое можно использовать в качестве аргумента функции $w_n$ как в момент $t$, так и $t+\tau$.

Физический смысл конструкции, возникающей при $\tau > \hbar/E_n$ при множителе $(w_{n'} - w_n)$, усматривается без труда. Пусть $n' \neq n$ (слагаемое с $n' = n$ все равно выпадает). В соответствии со смыслом величины $|\Phi_n(n', t)|^2$ определим вероятность перехода системы из состояния $n$ в $n'$ не за время $\tau$, а за секунду

$$\widetilde{w}(n; n') = \frac{\partial}{\partial t}\left|\Phi_n(n', t)\right|^2.$$

Тогда, используя полученное нами для $\Phi_n(n', t+\tau)$ решение и дифференцируя выписанное ранее выражение для $\left|\widetilde{\Phi}_n^{(1)}(n', t)\right|^2$, получим, сворачивая комбинацию с синусом в $\Delta$-функцию,

$$\widetilde{w}(n; n') = \frac{\partial}{\partial t}\left|\widetilde{\Phi}_n^{(1)}(n', t)\right|^2 = \left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|^2 \frac{2\sin\left(\frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}t\right)}{\hbar(E_n - E_{n'})} =$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|^2 \widetilde{\delta}(E_n - E_{n'}) = \widetilde{w}(n'; n).$$

Это известная формула теории квантовых переходов.

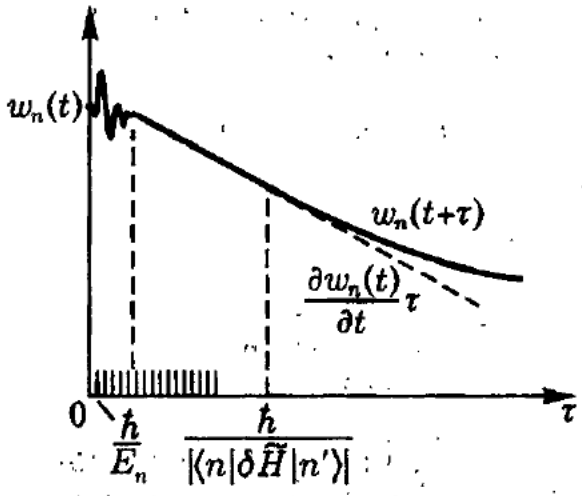



**Рис. 212.** Характер зависимости от $\tau$ вероятности $w_n(t+\tau)$

Рассмотрим теперь полученное в п. 1 уравнение для $w_n(t+\tau)$ в целом (рис. 212). Ясно, что при $\tau < \hbar/E_n$ мы не можем сохранить энергию системы в качестве аргумента функции $w_n(t+\tau)$. Чтобы это обеспечить, необходимо перейти к огрубленной (уже не квантовомеханической) шкале времени, в которой любое $\Delta t \gg \hbar/E_n$. Ограничение же на $\tau$ сверху не позволяет продвинуться во времени за пределы линейной зависимости по $\tau$, т. е. в этой огрубленной шкале мы можем определить только производную функцию $w_n$ по времени:

$$\left.\frac{w_n(t+\tau) - w_n(t)}{\tau}\right|_{\substack{\tau\to 0 \\ \tau \gg \hbar/E_n}} = \frac{\partial w_n(t)}{\partial t}.$$

В итоге приходим к кинетическому уравнению относительно вероятности обнаружить систему в состоянии $n$ в момент $t$:

$$\frac{\partial w_n(t)}{\partial t} = \sum_{n'} \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle n|\delta\widetilde{H}|n'\rangle\right|^2 (w_{n'}(t) - w_n(t)) = \sum_{n'} \widetilde{w}(n; n')(w_{n'}(t) - w_n(t)),$$

которое было получено Паули (W. Pauli, 1928) и которое, используя свойство симметрии вероятности перехода $\widetilde{w}(n; n') = \widetilde{w}(n'; n)$, можно записать как уравнение

$$\frac{\partial w_n}{\partial t} = \sum_{n'} \left(w_{n'} \cdot \widetilde{w}(n'; n) - w_n \cdot \widetilde{w}(n; n')\right),$$

интерпретация правой части которого напоминает те качественные рассуждения, которые в § 6 привели нас к уравнению Больцмана: слагаемое — $w_n \cdot \tilde{w}(n; n')$ — это убыль за секунду вероятности обнаружить систему в состоянии $n$ за счет переходов во все другие состояния системы $n'$; слагаемое $w_{n'} \cdot \tilde{w}(n'; n)$ — обратный процесс. Баланс этих процессов и определяет общую скорость изменения функции $w_n(t)$. В связи с этой интерпретацией (используемой иногда просто как способ получения этого уравнения) кинетическое уравнение Паули называют уравнением кинетического баланса (в англоязычной литературе используется термин *master equation*).

3. Рассмотрим теперь изолированную систему, термодинамическое состояние которой фиксируется параметрами $(\mathscr{E}, V, a, N)$. В этом случае $\delta H$ не включает взаимодействия с внешними телами, и кинетика системы обусловлена только внутренними причинами. Так как в той грубой шкале времени $t$, в которой получено уравнение Паули, энергия сохраняется, то будем иметь

$$w_n(\mathscr{E}, t) = \Delta(\mathscr{E} - E_n) f(t),$$

т. е. при эволюции системы ее состояния не выходят из энергетического слоя, определяемого функцией $\Delta(\mathscr{E} - E_n)$, в котором было задано исходное ее состояние.

Покажем, используя прием, использованный нами в § 6, п. 2) что кинетическое уравнение Паули является уравнением релаксационного типа. Полагая

$$w_n(t) = w_n \cdot e^{-\lambda t},$$

приходим к системе линейных алгебраических уравнений

$$-\lambda w_n = \sum_{n'} \tilde{w}(n; n')(w_{n'} - w_n).$$

Умножим обе части равенства на $w_n$ и просуммируем по $n$. Тогда, используя симметрию функций $\tilde{w}(n, n')$, будем иметь, произведя замену $n \leftrightarrow n'$,

$$-\lambda \sum_n w_n^2 = \sum_{nn'} \tilde{w}(n; n')(w_{n'} - w_n) w_n = -\sum_{nn'} \tilde{w}(n; n')(w_{n'} - w_n) w_{n'},$$

откуда, взяв полусумму вариантов правых частей, следует

$$\lambda = \frac{1}{\sum_n w_n^2} \cdot \sum_{nn'} \frac{1}{2} \tilde{w}(n; n')(w_{n'} - w_n)^2.$$

Из этой формулы следуют очень важные общие следствия.

а) Так как все слагаемые под знаком двойной суммы неотрицательны, то в случае $\partial w_n / \partial t = 0$ (или $\lambda = 0$) все ее слагаемые обращаются в нуль. Это означает, что в рассматриваемом нами случае $\tilde{w}(n; n') \neq 0$ (отсутствие полностью запрещенных переходов) все микроскопические состояния системы внутри энергетического слоя $\Delta(\mathscr{E} - E_n)$ оказываются равновероятными, т. е.

$$w_n(\mathscr{E}) = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma(\mathscr{E})},$$

где нормировочный коэффициент $1/\Gamma(\mathscr{E})$, определяемый из условия

$$\Gamma(\mathscr{E}) = \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n),$$

представляет собой число микроскопических состояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние $(\mathscr{E}, V, a, N)$, т. е. статистический вес этого

состояния. Таким образом, мы приходим к микроканоническому распределению Гиббса (J. W. Gibbs, 1902), являющемуся отправным моментом всей равновесной статистической механики (см. т. 2, гл. 1, § 3–5).

б) Так как все $\lambda \geqslant 0$, то зависимость функции распределения $w_n(\mathscr{E}, t) = \Delta(\mathscr{E} - E_n) f_n(t)$ от времени имеет явно выраженный релаксационный характер в направлении микроканонического распределения

$$f_n(t) = \frac{1}{\Gamma} + \sum_{\lambda>0} a_\lambda e^{-\lambda t} \sim \frac{1}{\Gamma} + \text{const} \cdot e^{-\lambda_{\min} t}$$

(второй вариант этой формулы для $f_n(t)$ написан для случая, когда спектр величин $\lambda$ дискретен, что, конечно, не обязательно, и релаксация может иметь, как видно на примере, рассмотренном в задаче 45, и не экспоненциальный характер).

Традиционному варианту $\mathscr{H}$-теоремы по отношению к кинетическому уравнению Паули посвящена задача 60.

4. Обсудим проблему обращения времени $t \to -t$. На первый взгляд обращение времени приводит к появлению раскачивающихся решений типа $e^{+\lambda|t|}$, т. е. к антикинетическому поведению системы. Но этот поверхностный вывод основан на недоразумении: при переходе к кинетической шкале времени $\tau \gg \hbar/\Delta E_n$ знак $\delta$-функции, обеспечивающей появление закона сохранения энергии в классическом его выражении, определяется знаком величины $\tau$ (в п. 2 и 3 у нас было $\tau > 0$ и этот знак просто не фиксировался):

$$I(\Delta E, \tau) = \frac{\sin \frac{\Delta E \tau}{2\hbar}}{\pi \Delta E} \cdot \frac{\sin \frac{\Delta E \tau}{2\hbar}}{\frac{\Delta E \tau}{2\hbar}} \to \tilde{\delta}(\Delta E)\, \text{sign}\,(\tau),$$

и поэтому «отраженный» во времени вариант кинетического уравнения Паули будет выглядеть как

$$\frac{\partial w_n(t)}{\partial t} = -\sum_{n'} \tilde{w}(n, n')\,(w_{n'}(t) - w_n(t)),$$

тогда все $\lambda \leqslant 0$ и никакой «раскачки» при $t \to -\infty$ в системе не произойдет. Таким образом, переход к немеханической шкале времени в рамках уравнения Паули исключает парадокс Лошмидта: при обращении времени эволюция системы все равно остается кинетической.

5. В заключение покажем, что уравнение Паули содержит в себе в качестве частного случая кинетическое уравнение Больцмана (и его квантовые обобщения). Пусть наша система — почти классический и почти идеальный газ. В $\delta H$ отнесем взаимодействие частиц друг с другом

$$\delta H = H_1 = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Символ $n$ в уравнении Паули — это $N$-частичное состояние системы без взаимодействия, т. е. состояние идеального газа, которое можно зафиксировать с помощью набора $(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$, а само состояние $\psi_n$ — с помощью соответствующего произведения плоских волн.

Введем одночастичную функцию (средние числа заполнения), нормированную на полное число частиц $N$:

$$F(\mathbf{p}_1) \equiv n(\mathbf{p}_1) = N \int w_n(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)\, d\mathbf{p}_2 \ldots d\mathbf{p}_N.$$

Пренебрегая типом статистики для классической идеальной системы, можем записать для $w_n$ и $w_{n'}$

$$w_n = \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{N} n(\mathbf{p}_i), \quad w_{n'} = \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{N} n(\tilde{\mathbf{p}}_i)$$

и для вероятности перехода $\tilde{w}(n; n')$ (сохраняем только ненулевые слагаемые с $i' = i$, $j' = j$)

$$\frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle n|\delta H|n'\rangle\right|^2 \delta(E_n - E_{n'}) = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j|\Phi_{ij}|\tilde{\mathbf{p}}_i \tilde{\mathbf{p}}_j\rangle\right|^2 \delta_E(i, j) \prod_{\substack{k \\ (k \neq i,j)}} \delta(\mathbf{p}_k - \tilde{\mathbf{p}}_k),$$

где введена сокращенная запись для $\Delta$-функции от энергии

$$\delta_E(i, j) = \delta(E_{p_i} + E_{p_j} - E_{\tilde{p}_i} - E_{\tilde{p}_j}).$$

Умножим обе части уравнения Паули на $N$ и проинтегрируем по $\mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N$ (справа вместо суммы по $n'$ уже есть интеграл по $\tilde{\mathbf{p}}_1, \tilde{\mathbf{p}}_2, \ldots, \tilde{\mathbf{p}}_N$) и выберем в правой части все $(N-1)$ слагаемых, содержащих $\mathbf{p}_1$. Учитывая, что

$$\iint \frac{n(\mathbf{p}_k)}{N} \delta(\mathbf{p}_k - \tilde{\mathbf{p}}_k)\, d\mathbf{p}_k\, d\tilde{\mathbf{p}}_k = \iint \frac{n(\tilde{\mathbf{p}}_k)}{N} \delta(\mathbf{p}_k - \tilde{\mathbf{p}}_k)\, d\mathbf{p}_k\, d\tilde{\mathbf{p}}_k = 1,$$

получим для этих слагаемых

$$N(N-1) \int d\mathbf{p}_2 \int d\tilde{\mathbf{p}}_1\, d\tilde{\mathbf{p}}_2\, \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2|\Phi_{12}|\tilde{\mathbf{p}}_1 \tilde{\mathbf{p}}_2\rangle\right|^2 \delta_E(1, 2) \left( \frac{n(\tilde{\mathbf{p}}_1) n(\tilde{\mathbf{p}}_2)}{N^2} - \frac{n(\mathbf{p}_1) n(\mathbf{p}_2)}{N^2} \right).$$

Под знаком интеграла здесь стоит число переходов $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \to (\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2')$, происходящих за секунду в результате взаимодействия частиц по закону $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Так как этот процесс рассеяния строго детерминирован, то конечные значения импульсов $\tilde{\mathbf{p}}_1$ и $\tilde{\mathbf{p}}_2$ могут быть не любыми, а определяться решением задачи двух тел. Мы не будем здесь проводить решения этой задачи (уравнение Больцмана было нами уже ранее получено и достаточно подробно обсуждено), заметим только, что ввиду строгой определенности конечных значений импульсов в квадрате матричного элемента перехода будут содержаться $\delta(\tilde{\mathbf{p}}_2 - \mathbf{p}_2') \cdot \delta(\tilde{\mathbf{p}}_1 - \mathbf{p}_1')$, где $\mathbf{p}_1'$ и $\mathbf{p}_2'$ — функции $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ параметров столкновения и закона взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, а оставшееся выражение может быть представлено в виде

$$u\sigma(u, \psi, \varphi) \sin\psi\, d\psi\, d\varphi = ua\, da\, d\varphi,$$

где $u = (\mathbf{p} - \mathbf{p}_2)/m$ (суммирование по $n'$ предусматривает сумму по всем возможным конечным состояниям, т. е. по всем допустимым параметрам столкновения).

Остальные $N(N-1)/2 - (N-1)$ слагаемых ввиду доказанного нами в § 6 свойства $d\mathbf{p}_i\, d\mathbf{p}_j = d\mathbf{p}_i'\, d\mathbf{p}_j'$ и симметрии вероятности перехода $(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) \leftrightarrow (\mathbf{p}_i', \mathbf{p}_j')$, обращаются в нуль:

$$\frac{N(N-1)(N-2)}{2} \frac{n(\mathbf{p}_1)}{N} \int d\mathbf{p}_2\, d\mathbf{p}_3\, \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_3|\Phi_{23}|\mathbf{p}_2' \mathbf{p}_3'\rangle\right|^2 \delta_E(2, 3) \times$$

$$\times \left( \frac{n(\mathbf{p}_2') n(\mathbf{p}_3')}{N^2} - \frac{n(\mathbf{p}_2) n(\mathbf{p}_3)}{N^2} \right) = 0,$$

и мы получаем, переходя к более привычным обозначениям $F(\mathbf{p}) = n(\mathbf{p})$, стандартное кинетическое уравнение Больцмана для пространственно однородного случая:

$$\frac{\partial F(\mathbf{p}_1)}{\partial t} = \int d\mathbf{p}_2\, u\sigma \sin\psi\, d\psi\, d\varphi \left( F(\mathbf{p}_1') F(\mathbf{p}_2') - F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) \right).$$

Для случая квантовых газов рассмотрение будет несколько усложнено за счет проведения операции симметризации (в бозе-случае) или антисимметризации (в ферми-случае) функций состояний, с помощью которых рассчитываются матричные элементы $\langle n|\delta H|n'\rangle$. Если использовать представление вторичного квантования, где эта операция произведена заблаговременно, то соответствующий интеграл столкновений получился бы автоматически при расчете средних от произведения операторов рождения и уничтожения. Однако только ради этого вряд ли целесообразно вводить это представление, поэтому мы ограничимся только замечаниями качественного характера.

Для системы электронов принцип Паули накладывает достаточно жесткие нединамические ограничения на начальные и конечные значения импульсов. Расчет квадрата матричного элемента $\left|\langle \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2|\Phi_{12}|\mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2'\rangle\right|$ для процесса $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \to (\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2')$ дает множитель $n(\mathbf{p}_1)n(\mathbf{p}_2)$ для начальных состояний (они заняты этими взаимодействующими частицами) и $(1 - n(\mathbf{p}_1'))(1 - n(\mathbf{p}_2'))$ для конечных (переход на незанятые места) и наоборот при обратных переходах $(\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2') \to (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Поэтому интеграл столкновений в уравнении Больцмана для ферми-газа приобретает несколько более сложную структуру:

$$\frac{\partial F(p,t)}{\partial t} = \int d\mathbf{p}_1 u\sigma\, d\Omega \left(F'F_1'(1-F)(1-F_1) - FF_1(1-F')(1-F_1')\right),$$

которая в квазиклассическом предельном случае, когда $n(p) \ll 1$, переходит в обычное уравнение Больцмана.

## § 9. Обсуждение

Пятая глава получилась самой большой и самой сложной по излагаемому материалу, и, конечно, она не осветила всех аспектов (не говоря уже о конкретных приложениях) кинетической теории. Так как затронутые в главе вопросы были достаточно разнообразны, то обсуждение изложенного материала проводилось в каждом параграфе, и подводить итоги итогов вряд ли здесь стоит. Сделаем традиционный обзор материала, вынесенного в раздел задач и дополнительных вопросов к гл. 5.

В первом параграфе отметим обсуждение проблем, связанных с теоремой возврата Пуанкаре и общими вопросами эволюции системы, включая вопросы релаксации к равновесному состоянию. Два следующих параграфа посвящены оценкам характерных длин и времен свободного пробега, чисел столкновений, а также коэффициентов переноса с помощью достаточно элементарной теории. Эти оценки используются и в основном тексте, и в других задачах и определяют те масштабные величины, достижение которых знаменует переход от механического типа эволюции системы к кинетическому и затем к гидродинамическому ее этапам.

Основой объем § 4 занимает исследование двухуровневой системы как простейшего примера использования аппарата матрицы плотности. Сама система ядерных моментов представляет несомненный интерес и с точки зрения лазерной техники, и с точки зрения понимания существующих в этой системе различных механизмов релаксации, позволяющих создать в системе квазиравновесное двухтемпературное состояние. Конец этого параграфа посвящен подробному рассмотрению динамики реализации явления «спиновое эхо» и сопоставлению этого эффекта с так называемым парадоксом Лошмидта.

Наиболее важным материалом § 5 является формулировка метода построения на основе цепочки Боголюбова замкнутых систем уравнений, гарантирующих получение решений для функции распределения с точностью до второго порядка по $R_0^3/v$

для систем типа газа и первого порядка по $v/r_D^3$ для систем с кулоновским взаимодействием частиц. Решениям линеаризованного уравнения Власова посвящен § 6: продольные и поперечные малые колебания, плазменный звук в двухкомпонентной системе и т. д. Несколько задач посвящены критическому обсуждению возможности использования приближения самосогласованного поля в системе гравитирующих частиц. В § 7 приведен вывод кинетического уравнения Ландау, но основной объем параграфа уделен линеаризованному уравнению Больцмана и проблеме вариационной оценки максимального времени релаксации к локальному максвелловскому распределению, а также вопросу о связи характера релаксации со структурой спектра собственных значений линеаризованного интеграла столкновений.

В § 8 с помощью кинетического уравнения Больцмана введены уравнения гидродинамики и, в частности, в качестве первого приближения уравнения Навье—Стокса. Получены кинетические коэффициенты (теплопроводности и внутреннего трения), а также проведен расчет затухания акустических колебаний в нейтральной системе, возникающего в результате диссипативных потерь при прохождении в ней волны плотности. В § 9 включены несколько задач, посвященных системам типа легкой компоненты, а также необходимые для общей постановки электронной теории оценки «идеальности» вырожденного электронного газа в реальных металлах вблизи поверхности Ферми и способности электронного газа экранировать ионные заряды. Последний § 10 посвящен обсуждению проблем использования уравнений кинетического баланса (модельная система с равными вероятностями перехода, двухуровневая система и т. п.).

Таким образом, материал гл. 5 и дополнений к ней охватывает достаточно широкий круг вопросов в основном классической кинетической теории.

В заключение хотелось бы остановиться на взаимоотношении кинетической теории с другим большим разделом статистической физики — с равновесной статистической механикой. В своем изложении мы апеллировали к результатам равновесной теории Гиббса, используя их в качестве граничного условия при $t \to \infty$ и отсчитывая от равновесных распределений слабонеравновесные состояния и т. д. При этом, отводя гиббсовской статистике роль краеугольного камня, мы как бы забывали, что она сама нуждается в обосновании, причем именно со стороны микроскопической теории неравновесных состояний.

В связи с этим хочется еще раз обратить внимание на общий результат, полученный в § 8: из кинетического уравнения Паули, полученного для изолированной системы исключительно на уровне нерелятивистской квантовой механики при переходе к шкале кинетического времени, в которой энергетический аргумент у функции распределения приобретает реальный смысл, следовало, что при достижении системой равновесного состояния распределение по микроскопическим реализациям этого состояния внутри энергетического слоя $\Delta(\mathscr{E}-E_n)$ становится равновероятным. В рамках только равновесной статистической теории утверждение такой структуры смешанного состояния равновесной изолированной системы являлось исходной аксиомой. Гиббс назвал это распределение микроканоническим. Исходя из этого распределения и общих формул традиционной квазистатической термодинамики можно построить и другие варианты статистической равновесной теории, основанные на использовании канонического и большого канонического распределений Гиббса для систем, имеющих заданную температуру, и т. д. (этот материал входит в первую часть курса «Термодинамика и статистическая физика; равновесная теория»).

Таким образом, общий круг идей статистической механики в целом замыкается именно на выводах из кинетической теории, построенной в свою очередь на идее использования динамического подхода: от механики к кинетической теории и далее к равновесной статистике.

## § 1. Общие вопросы описания движения системы в фазовом пространстве

**Задача 1.** Пусть уравнения механики для системы $N$ частиц решены и известны все траектории $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t, x_0)$, $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i(t, x_0)$, $i = 1, \ldots, N$. Определить плотность вероятности $w(q, p, t)$, удовлетворяющую уравнению Лиувилля с начальным условием, фиксирующим в момент $t = 0$ расположение и импульсы всех частиц, $x_0 = \left(\mathbf{r}_1^{(0)}, \ldots, \mathbf{r}_N^{(0)}, \mathbf{p}_1^{(0)}, \ldots, \mathbf{p}_N^{(0)}\right)$.

*Решение.* Так как траектория $x = x(t, x_0)$ движения точки, изображающей микроскопическое состояние системы в фазовом пространстве, с начальным условием $x = x_0$ при $t = 0$ (см. с. 288, рис. 189) задана, то соответствующая этому движению функция распределения с учетом условия нормировки выражается как

$$w(x, t) = \delta(x - x(t, x_0))$$

или в более подробной записи

$$w(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, t) = \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(t, x_0)) \cdot \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i(t, x_0)).$$

В обычном 3-мерном пространстве и пространстве импульсов эта функция прочерчивает траектории всех $N$ частиц системы и соответствует механическому описанию ее эволюции. ▷

**Задача 2.** Получить общее решение уравнения Лиувилля для одномерного движения частицы в случаях: а) свободного ее движения; б) движения в поле упругой силы $F = -kx$. Нарисовать траектории фазовых точек, изображающих состояния этих систем.

*Решение.* В первом случае $H = p^2/(2m)$ и уравнение Лиувилля имеет вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{p}{m} \cdot \frac{\partial w}{\partial x} = 0.$$

Соответствующие ему уравнения для характеристик

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \quad \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

решаются сразу

$$p = C_1, \quad x = \frac{p}{m} t + C_2 = \frac{C_1}{m} t + C_2,$$

откуда

$$C_1 = p, \quad C_2 = x - \frac{pt}{m},$$

и общее решение имеет вид произвольной функции от величин $C_1$ и $C_2$:

$$w(x, p, t) = w\left(p, x - \frac{pt}{m}\right).$$

Во втором случае (гармонический осциллятор)

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

и уравнение Лиувилля несколько усложнится:

$$\frac{\partial w}{\partial t} - kx\frac{\partial w}{\partial p} + \frac{p}{m}\cdot\frac{\partial w}{\partial x} = 0.$$

Решить характеристические уравнения

$$\dot{p} = -kx, \quad \dot{x} = \frac{p}{m}$$

особого труда не составляет:

$$p = C_1 \sin(\omega t) + C_2\cos(\omega t), \quad \frac{kx}{\omega} = -C_1\cos(\omega t) + C_2\sin(\omega t),$$

где $\omega = \sqrt{k/m}$, откуда

$$C_1 = p\sin(\omega t) - \frac{kx}{\omega}\cos(\omega t), \quad C_2 = \frac{kx}{\omega}\sin(\omega t) + p\cos(\omega t),$$

и решение уравнения Лиувилля будет иметь вид

$$w(x, p, t) = w\left(p\sin(\omega t) - \frac{kx}{\omega}\cos(\omega t), \frac{kx}{\omega}\sin(\omega t) + p\cos(\omega t)\right).$$

Траектория точки, изображающей в фазовом пространстве свободное движение, представляет собой прямую, параллельную оси $x$ (рис. 213) и приподнятую над ней на величину $C_1 = \sqrt{2mE}$, где $E = p^2/(2m)$ — энергия частицы.

Во втором случае, исключая $\cos(\omega t)$ и $\sin(\omega t)$ из выражений для $p$ и $x$, получаем

$$1 = \frac{1}{C_1^2 + C_2^2}\left[p^2 + \left(\frac{kx}{\omega}\right)^2\right].$$

Это уравнение эллипса (рис. 214), полуось которого в направлении $p$ имеет величину $\sqrt{2mE}$, где $E = p^2/(2m) + kx^2/2$ — энергия осциллятора, сохраняющаяся вдоль всей траектории. ▷

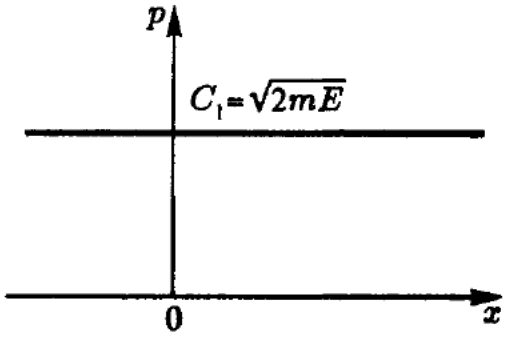



**Рис. 213.** Траектория фазовой точки для свободного движения частицы

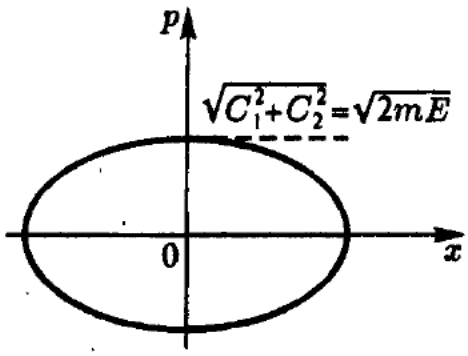



**Рис. 214.** Траектория фазовой точки для гармонического осциллятора

**Задача 3.** Доказать теорему Пуанкаре о возврате (H. Poincare, 1890): если движение точки $x$, изображающей состояние консервативной (гамильтониан $H$ не зависит от времени) системы в фазовом пространстве, финитно (т. е. ограничено некоторой областью $\widetilde{\mathfrak{V}}$, имеющей конечный объем $\widetilde{V}$), то для любой конечной (не нулевой меры) области $\mathfrak{V}$, включающей начальную точку $x_0$ этой траектории, существует такое время $T$, за которое фазовая точка $x$ возвращается в эту область.

*Решение.* Ограничение случаем финитного движения для статистической системы чем-то неожиданным не представляется: область $q = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ ограничена тем, что все частицы двигаются внутри трехмерного сосуда конечного размера, область изменения $p = (\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ ограничена фиксацией полной энергии системы $E = H(p, q)$. Траектория $x = x(t, x_0)$ будет располагаться на энергетической поверхности $E$, которую на рис. 215 мы условно поместили внутри пунктирной линии, ограничивающей область $\widetilde{\mathfrak{V}}$, и совместили с плоскостью чертежа.

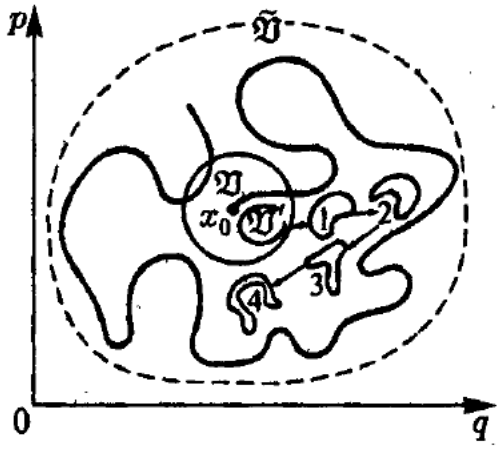



**Рис. 215.** Иллюстрация фазовых траекторий к теореме Пуанкаре

Теорема Пуанкаре является настолько общей, что доказывается без каких-либо выкладок с помощью одних логических построений.

Предположим, что существуют точки в области $\mathfrak{V}$, которые не удовлетворяют теореме Пуанкаре, т. е. никогда в область $\mathfrak{V}$ не возвращаются. Предположим, что этих точек так много, что они заполняют некоторую конечную подобласть $\mathfrak{V}'$ области $\mathfrak{V}$. Пусть $t'$ — то время, за которое все эти точки выйдут из $\mathfrak{V}$ (и, по предположению, никогда уже обратно не вернутся) и займут область $\mathfrak{V}'_1$ в общей $\widetilde{\mathfrak{V}}$. Согласно теореме Лиувилля объемы областей $\mathfrak{V}'$ и $\mathfrak{V}'_1$ одинаковы и равны некоторой величине $V'$. По прошествии времени $2t'$ множество этих исключительных точек займет область $\mathfrak{V}'_2$, причем ее пересечение с $\mathfrak{V}'_1$ будет равняться нулю. Если же этого не будет, т. е. области $\mathfrak{V}'_2$ и $\mathfrak{V}'_1$ будут иметь общие точки, то, обращая в момент $t'$ время (уравнения механики обратимы) и вспоминая, что траектории фазовых точек не пересекаются, область $\mathfrak{V}'_1$ и предшествующая ей $\mathfrak{V}'$ также должны были бы иметь общие точки, что противоречит исходному предположению, что все точки $\mathfrak{V}'$ покидают $\mathfrak{V}$ навсегда. Рассматривая аналогично последовательность моментов времени $3t', 4t', \ldots, Kt'$, мы получим последовательность непересекающихся областей $\mathfrak{V}'_3, \mathfrak{V}'_4, \ldots, \mathfrak{V}'_K$, занимающих в области $\widetilde{\mathfrak{V}}$ объем $KV'$. При $K \to \infty$ этот объем не только превосходит предельный $\widetilde{V}$, но и вообще расходится, что противоречит исходному предположению о финитности движения (исключение составляет случай $V' = 0$, что нас вполне устраивает), и наше предположение, что существует конечномерная область точек $\mathfrak{V}'$, не подчиняющихся теореме Пуанкаре, оказывается несостоятельным. ▷

Сделаем несколько замечаний по поводу доказанной теоремы.

а) Согласно теореме Пуанкаре существует конечное время $T$, по прошествии которого микроскопическое состояние системы воспроизводится с заранее оговоренной точностью. Естественно, что чем меньше область $\mathfrak{V}$, тем это время больше. Точный расчет времени возврата в начальное состояние возможен при точном же решении механической задачи о движении системы. Оценка для системы $N \sim 10^{23}$ тел (порядка моля вещества), произведенная различными авторами, дает огромную величину $T$. Сделаем такую оценку в самых грубых предположениях. Рассмотрим систему типа равновесного пространственно однородного газа, $N = N_0 = 6 \cdot 10^{23}$; $V_0 = 22{,}4$ л. По отношению к каждой частице можно сказать, что она проводит в объеме $\lambda^3$ ($\lambda$ — средняя длина свободного пробега) в среднем время $\tau$ (время свободного пробега). Оценка этих величин (см. задачу 7) дает $\lambda \sim 10^{-5}$ см, $\tau \sim 10^{-10}$ с. Выбирая в качестве масштаба, фиксирующего «воспроизведение» первоначального положения частицы не ее размер (т. е. область $r_0^3$, где $r_0 \sim 10^{-8}$ см), а значительно большую область $\lambda^3$, мы можем сказать, что среднее время, через которое, поблуждав по всей системе, частица вернется в «свой» первоначальный кубик $\lambda^3$, будет порядка $V_0\tau/\lambda^3 = T_1 \sim 10^9$ с. Полагая, что все $N_0$ частиц независимы (в «нулевом» приближении), мы получим, что вероятность каждой частице вернуться в свой исходный кубик $\lambda^3$ пропорциональна $N$-й степени вероятности $w_1 = 1/T_1$, а среднее время, которое необходимо ждать, чтобы это событие произошло (т. е. время воспроизведения только пространственного расположения частиц, да и то с достаточно грубой

точностью), будет порядка $T \sim (T_1)^N \sim (T_1)^{10^{23}}$. Чтобы оценить громадность этой величины, напомним что возраст Вселенной, оцениваемый теперь уже десятками миллиардов лет, составляет по сравнению с $T$ довольно скромную величину $10^{17}-10^{18}$ с.

б) Теорема Пуанкаре не утверждает, что состояние системы периодически воспроизводится через одно и тоже время $T$, она указывает на факт возвращения системы в область точки $x_0$ за конечное $T$, но интервалы между последовательными возвращениями могут составить последовательность случайных величин. Конечно, если систему можно представить (буквально или в переносном смысле) в виде совокупности связанных осцилляторов, то, представляя движение системы как суперпозицию ее нормальных колебаний и ограничиваясь в этом «спектральном» ее представлении конечным (но любым) числом гармоник, мы получим, что микроскопическое состояние воспроизводится в заданном приближении через период, кратный периодам этих колебаний, т. е. в целом процесс будет квазипериодическим.

Идея такого подхода может быть использована при рассмотрении теоремы Пуанкаре в квантовом случае, для которого спектральные представления (разложения по частотам) являются органическим свойством теории. Действительно, записывая оператор $\rho$ в энергетическом представлении, будем иметь, что каждый его матричный элемент представляет периодическую функцию

$$\langle n|\rho(t)|n'\rangle = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})t\right\}\langle n|\rho(0)|n'\rangle.$$

Если оператору $\rho$ соответствует конечная матрица, то первоначальное состояние будет воспроизводиться периодически, если нет, то периодически воспроизводиться будет заранее выбранная «главная» часть этой матрицы (тем реже, чем она больше), и уже будет необходимо говорить о квазипериодическом характере воспроизведения начального состояния системы.

в) На первый взгляд теорема Пуанкаре противоречит представлениям об эволюции статистической системы в направлении достижения ею равновесного состояния. В частности, на ней строились и «принципиальные» возражения против идей Больцмана (см. § 6-е) гл. 5).

Приведем достаточно стандартный (и ставший уже «классическим») пример возникновения «противоречия». Пусть малый сосуд с газом находится внутри пустого сосуда большего размера, стенки которого обеспечивают адиабатическую изоляцию системы от окружающих тел. В момент $t_0 = 0$ крышка малого сосуда открывается и газ заполняет всю систему, — это «нормальный» процесс, который только и наблюдается на эксперименте. Но система удовлетворяет условию теоремы Пуанкаре, и поэтому через какое-то время $T$ частицы газа вновь соберутся в малом сосуде, причем совершенно самостоятельно, без помощи поршней, насосов и т. п., что с макроскопической точки зрения представляется уже противоестественным: таких гигантских флуктуаций никто никогда не наблюдал.

Оставляя в стороне вопрос о том, что необходимые для условия теоремы идеальные адиабатические стенки не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к статистическим системам и что сами понятия термодинамического равновесия (полного или локального) и нулевого начала термодинамики являются макроскопическими (с механической точки зрения далеко не тривиальными), заметим, что из указанного выше «парадокса» можно выйти на основе идей, обсуждавшихся в § 1.

Действительно, процессу размешивания (который позволяет переходить к описанию системы с помощью крупнозернистой функции распределения) теорема Пуанкаре не мешает. Скорее наоборот, фазовые траектории, начинающиеся в точках $x_0$ области $\mathfrak{V}$, с течением времени прочерчивают всю область $\tilde{\mathfrak{V}}$, образуя

амебообразную фигуру со все разветвляющимися, удлиняющимися и утончающимися «щупальцами», что только способствует уменьшению «крупнозернистости» огрубленного распределения $\widetilde{w}(q, p, t)$. (Если область $\widetilde{\mathfrak{V}}$ распадается на несколько подобластей, таких, что фазовые траектории, начинающиеся в какой-либо из них, все время в них и остаются, то эта «амеба» заполнит только соответствующую выбору $\mathfrak{V}$ подобласть. Физическая реализация подобного случая возможна в рамках, конечно, квазиравновесного состояния, например, состояния с двумя температурами, характеризующими разные типы квазиустановившегося микроскопического движения системы.) Напомним еще раз, что возврат системы в первоначальное состояние $x_0$ для системы $N$ взаимодействующих друг с другом частиц в свете приведенной выше оценки времени возврата и конечности «лабораторного» времени наблюдения за системой представляется событием чрезвычайно маловероятным. Поэтому переход к огрубленному описанию системы сводит это событие на нет аналогично тому, как выколотая точка на графике функции не меняет площади фигуры, определяемой с помощью интеграла.

г) Наконец, условия теоремы Пуанкаре исключают какой-либо контакт системы с окружающими ее телами. Между тем, абсолютно изолированных систем многих тел в природе не существует. Те условные стенки, которые выделяют рассматриваемую систему и находятся с ней в состоянии термодинамического равновесия, несмотря на их откровенную модельность, тоже являются статистическими системами, а эквивалентность выделения системы из окружающего ее мира с помощью стенок какого-либо типа возникает лишь в предельном статистическом случае, впрочем, как и само равновесное распределение Гиббса в любом из его вариантов (см. т. 2, гл. 1, § 3–5), являющееся по своему построению послепредельным.

Всегда присутствующее и неистребимое флуктуационное воздействие на рассматриваемую систему со стороны окружающих ее систем, не нарушая равновесного ее состояния и всех квазистатических закономерностей, по отношению к реальным термодинамическим системам сводит на нет актуальность несомненно правильной в своих жестких условиях теоремы возврата. Относить же эту теорему ко всей Вселенной хотя и заманчиво, но тоже нет видимых оснований, так как физики до сих пор еще не договорились, сколь «механичной» она является, и вообще, что она из себя в целом представляет.

**Задача 4.** Исследовать характер движения заданной в момент $t_0 = 0$ ограниченной области $(0, \Delta x;\ p_0, p_0 + \Delta p)$ в фазовом пространстве для случая одномерного движения одной частицы (или газа из невзаимодействующих друг с другом частиц): а) в ограниченном стенками сосуде $0 < x < L$; б) в поле упругой силы $F = -kx$.

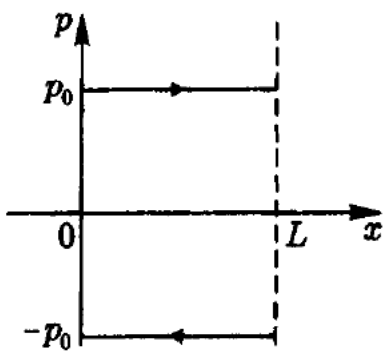



**Рис. 216.** Фазовая траектория частицы, двигающейся в ящике с зеркальными стенками

*Решение.* На примере этой задачи, элементарной в математическом отношении и достаточно примитивной с физической точки зрения, постараемся обсудить некоторые характерные особенности эволюции системы, изображаемой в фазовом пространстве с помощью функции $w$.

а) Предположим, что стенки одномерного ящика обеспечивают адиабатическую изоляцию системы (т. е. являются идеально отражающими). Энергия частицы $E = p_0^2/(2m)$ сохраняется. Фазовая траектория имеет вид (см. рис. 216 и задачу 2) двух отрезков (упругий удар о стенку в точке $x = L$ мгновенно переводит частицу из состояния $(L, p_0)$ в $(L, -p_0)$). Движение частицы является циклическим с периодом $T_0 = 2Lm/p_0$.

Предположим теперь, что начальное состояние системы с одной частицей задано как смешанное состояние с помощью функции $w(x, p, t_0)$ такой, что

$$w(x, p, t_0) = \begin{cases} w_0, & \text{если } 0 < x < \Delta x;\ p_0 < p < p_0 + \Delta p, \\ 0, & \text{во всех других случаях,} \end{cases}$$

где $w_0 = 1/(\Delta x \Delta p)$ — плотность $w$-жидкости. Иными словами, состояние системы задано не на поверхности энергии $E = p_0^2/(2m)$, а в энергетическом слое $\delta\mathscr{E} = p_0 \Delta p/m$.

Модель идеального газа (т. е. газа из невзаимодействующих друг с другом материальных точек), часто используемая для интерпретации различных общих положений, в данном случае позволяет представить себе область $\Delta x \Delta p$ не равномерно заштрихованной, т. е. как бы залитой $w$-жидкостью, а равномерно покрытую $N$ точками ($N$ частиц газа в момент $t = t_0$), каждая из которых движется подобно частице, изображенной на рис. 216. Начальное состояние будет соответствовать нахождению всех $N$ частиц в области $0 < x < \Delta x$; $p_0 < p < p_0 + \Delta p$.

Форма начальной области при $t > 0$ уже не будет прямоугольной (рис. 217) ввиду несовпадения скоростей частиц. Заштрихованная область будет все более перекашиваться, а через время

$$t_0 = \frac{2Lm}{\Delta p} = T_0 \cdot \frac{p_0}{\Delta p}$$

частица с импульсом $p_0 + \Delta p$, стартовавшая вместе с частицей $p_0$ из точки $x = 0$, догонит ее, сделав лишний оборот вокруг прямоугольника $(0, L;\ p_0, -p_0)$. При $t \gg t_0$ первоначальная область $\Delta p \Delta x$ вытянется в ленту, много раз «намотанную» на этот прямоугольник. Предельное

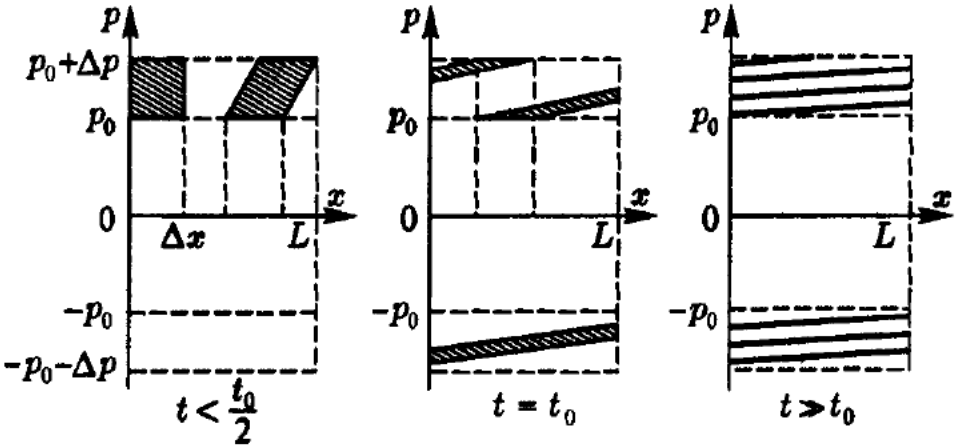



**Рис. 217.** Эволюция области фазового пространства при одномерном движении частиц в ящике с идеально отражающими стенками

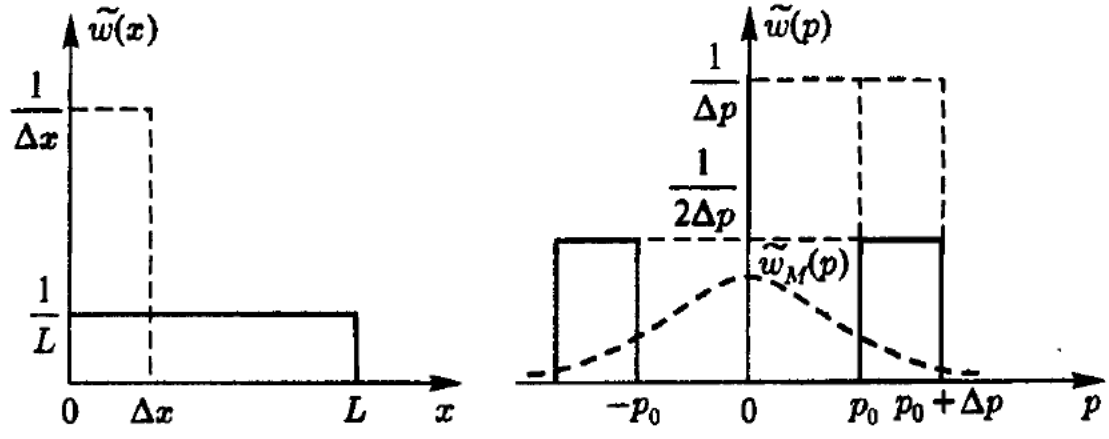



**Рис. 218.** Вид начальных (тонкий пунктир) и конечных (толстые линии) распределений по импульсу и координате для частицы, двигающейся в ограниченном ящике с зеркальными стенками, и реально возникающее гауссово распределение $\tilde{w}_M(p)$ в ящике с неидеально отражающими стенками

значение функции $\widetilde{w}(x, p)$ таким образом оказывается равным

$$\widetilde{w}(x, p, t)\big|_{t \geqslant t_0} = \widetilde{w}(x) \cdot \widetilde{w}(p),$$

где распределения по координатам и импульсам (сплошные линии на рис. 218) соответствуют равномерному распределению в энергетическом слое $\delta\mathscr{E}$:

$$\widetilde{w}(x) = \frac{1}{L}; \quad \widetilde{w}(p) = \begin{cases} \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\Delta p}, & \text{если} \quad p_0 < |p| < p_0 + \Delta p, \\ 0, & \text{если} \quad |p| < p_0 \quad \text{или} \quad |p| > p_0 + \Delta p \end{cases}$$

(мы не будем проводить здесь подсчета промежуточных значений $\widetilde{w}(x, p, t)$, основанного на вычислении площадей параллелограммов, — это уже на уровне школьной задачи).

Мы выявили релаксационный процесс, но эта релаксация связана с чисто кинетическими особенностями системы. Сама система все раано не является термодинамической. И дело здесь не только в том, что система идеальная. Наш газ находится в контакте со стенками, которые помимо их идеальной «геометрии» по непонятным причинам не участвуют в тепловом движении (как бы вымерожены до иуля температуры). Если отказаться от этой в принципе не реализуемой идеализации, то характер движения частиц в системе существенно меняется. Действительно, частица, проходя каждый раз путь $L$, испытывает случайное воздействие со стороны стенки, причем за время $t \gg 2Lm \Big/ \sqrt{\overline{p^2}}$ этих случайных воздействий накапливается много, движение начинает приобретать черты брауновского движения, а «закон больших чисел» (см. гл. 3, центральная предельная теорема) навязывает нам по прошествии достаточного промежутка времеии гауссово распределение

$$\widetilde{w}_M(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{p^2}}} \exp\left\{ -\frac{1}{2} \cdot \frac{p^2}{\overline{p^2}} \right\}.$$

Чтобы прийти окончательно к максвелловскому распределению, остается только «позаимствовать у термостата» (т. е. у стенки) значение $\overline{p^2} = m\theta$.

Приведенные рассуждения в идейном отношении принадлежат Планку, который, разрабатывая теорию равновесного излучения и желая угодить вкусам современников, сохранил в полости идеальные зеркальные стенки, но ввел в нее крохотную, вроде бы на первый взгляд ничего существенно не меняющую черную пылинку, присутствие которой сразу превращало находящееся в полости электромагнитное излучение в термодинамическую систему, релаксирующую к определенному состоянию термодинамического равновесия (с температурой и всеми необходимыми для его описания атрибутами).

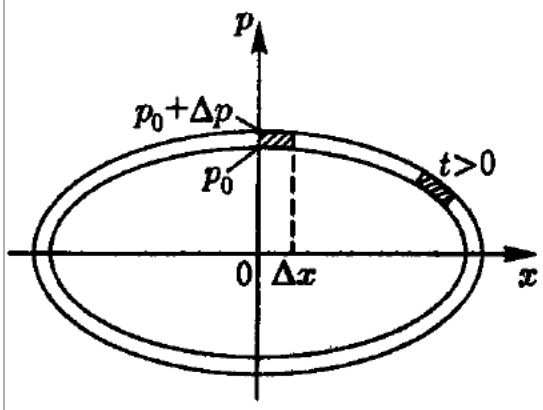



**Рис. 219.** Эволюция области фазового пространства при движении частиц в поле упругой силы

Заметим, что изменение функций стенок лишает нас права пользоваться теоремой Пуанкаре, говорить о несжимаемой $w$-жидкости и т. д. (хотя общее ее количество сохраняется в силу условия нормировки).

И последнее, в системе взаимодействующих частиц роль стенок в установлении состояния термодинамического равновесия уже не является столь определяющей, равновесные (квази) состояния в локальных областях системы могут возникать и вдали от стенок, но это уже совсем другой сюжет (см. § 6 гл. 5), не связанный с данной задачей.

б) Решение уравнений движения в поле упругой силы получено в задаче 2. В отличие от предыдущего случая кинематических причин для размешивания первоначального четырехугольника в изображенном на рис. 219 слое нет, через период $T_0 = 2\pi/\omega$ заштрихованный четырехугольник снова займет это место. Если частота $\omega$ хоть как-ннбудь зависит от амплитуды колебаний, то с течением времени первоначальная область вытянется в нить, намотанную на эллипс, аналогично тому как это произошло в случае а).

Если перевести эту задачу на физический язык, то ей соответствует электромагнитное излучение, заключенное между зеркальными стенками, с полосой частот $\Delta\omega = c\Delta p/\hbar$ около частоты $\omega_0 = cp_0/\hbar$. Если же стенки «оттают» и начнут выполнять роль планковской пылинки, то частоты отраженных фотонов начнут меняться, и вся четкая прямоугольная картинка для $\tilde{w}(\omega)$ расплывется в соответствующее распределение Планка. ▷

**Задача 5.** Показать, что если функция $w(x, t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля, то величина

$$\mathscr{F} = \int\limits_{\mathfrak{D}} f(w(x,t))\,dx,$$

где $f$ — такая функция $w$, что интеграл $\mathscr{F}(t)$ всегда сходится, не зависит от времени (т. е. является интегралом движения).

*Решение.* В § 1 мы установили, что вдоль фазовой траектории функция $w(x, t)$ не меняется, т. е.

$$w(x(t, x_0), t) = w(x_0, 0).$$

Переходя в выражении для $\mathscr{F}(t)$ к интегрированию по $x_0$ и учитывая, что якобиан перехода от переменных $x$ к $x_0$ равен единице, получаем требуемое:

$$\mathscr{F}(t) = \int\limits_{\mathfrak{D}_0} f\big(w(x(t, x_0), t)\big)\,dx_0 = \int\limits_{\mathfrak{D}_0} f\big(w(x_0, 0)\big)\,dx_0 = \mathscr{F}(0).$$

В квантовом случае (§ 1-а)) теорема тоже является следствием уравнения Лиувилля—Неймана. Вспомним, что в квантовой механике функция от оператора определяется как бесконечный ряд по степеням этого оператора:

$$f(\rho(t)) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (\rho(t))^k.$$

Учитывая, что

$$(\rho(t))^k = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\rho(0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\cdot\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\rho(0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\times\ldots$$

$$\ldots\times\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\rho(0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}(\rho(0))^k\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\},$$

получаем

$$f(\rho(t)) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}f(\rho(0))\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\},$$

откуда, учитывая очевидное свойство $\mathrm{Sp}\{AB\} = \mathrm{Sp}\{BA\}$, имеем

$$\mathscr{F}(t) \equiv \mathrm{Sp}\big\{f(\rho(t))\big\} = \mathrm{Sp}\left\{\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}f(\rho(0))\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\right\} =$$

$$= \mathrm{Sp}\left\{f(\rho(0))\exp\left\{\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\right\} = \mathrm{Sp}\big\{f(\rho(0))\big\} = \mathscr{F}(0).$$

Теорема интересна в связи с достаточно традиционным «микроскопическим» определением понятия энтропии как средней величины от минус логарифма функции распределения. Полагая

$$f(w) = -w\ln w \quad \text{или} \quad f(\rho) = -\rho\ln\rho,$$

получаем, что так определяемая энтропия вообще от времени не зависит,

$$S(t) = -\int w\ln w\,dx = S(0) \quad \text{или} \quad S(t) = -\mathrm{Sp}\{\rho\ln\rho\} = S(0).$$

Понятно поэтому, что такая «микроскопическая» энтропия ко второй части II начала термодинамики отношения не имеет. Если же для построения энтропии использовать огрубленную функцию распределения, то положение существенно меняется, так как в огрубленном описании релаксационные процессы, происходящие в неравновесной системе, становятся явными.

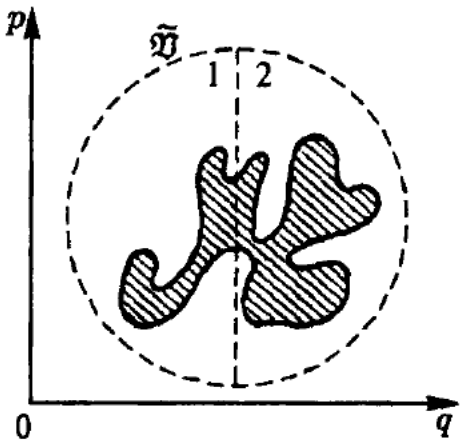



**Рис. 220.** К расчету энтропии при самом простом варианте огрубления рассмотрения

Приведем для пояснения этого обстоятельства маленький пример, не выделяя его в отдельную задачу. Идея его может быть использована для проведения и более общего рассмотрения. Пусть достижимая для фазовых траекторий область $\widetilde{\mathfrak{D}}$ разделена на две равные по объему части $\Delta x = \widetilde{V}/2$, которые используем в качестве масштаба огрубления («крупнозернистее» просто уже невозможно). Для удобства выкладок положим $\Delta x = 1$ (выбор единицы измерения). Обозначим количества $w$-жидкости в каждой из областей (рис. 220) $W_1$ и $W_2$ и учтем, что в силу условия нормировки $W_1 + W_2 = 1$,

$$W_1 = \int\limits_{\mathfrak{D}_1} w(x,t)\,dx = \xi, \quad W_2 = \int\limits_{\mathfrak{D}_2} w(x,t)\,dx = 1 - \xi.$$

Записывая энтропию системы по аналогии с ее «микроскопическим» определением в крупнозернистом варианте как

$$\widetilde{S} = -\sum_{(\Delta x)_i} \widetilde{w}_i \ln \widetilde{w}_i,$$

получаем для ее изменения в нашем случае $i = 1, 2$, связанном с переходом некоторого количества $w$-жидкости $\Delta\xi$ из одной части системы в другую, что

$$\Delta\widetilde{S}_{\text{общ}} = \Delta\big(-\xi\ln\xi - (1-\xi)\ln(1-\xi)\big) = \ln\left(\frac{1}{\xi} - 1\right)\cdot\Delta\xi.$$

Так как в случае $W_1 < W_2$ (т. е. при $0 \leqslant \xi \leqslant 1/2$) процесс размешивания, приводящий к выравниванию этих количеств, соответствует $\Delta\xi \geqslant 0$, а в случае $W_1 > W_2$ (т. е. $1/2 \leqslant \xi \leqslant 1$) $\Delta\xi \leqslant 0$, то имеем, что с течением времени в обоих случаях

$$\Delta\widetilde{S}_{\text{общ}} \geqslant 0.$$

Этот результат не только радует глаз, напоминая о существовании в макроскопической теории второй части II начала термодинамики, но и отдает дань «хитрости» логарифмической конструкции, используемой для определения энтропии. ▷

## § 2. Элементарные кинетические представления и оценки характерных величин

**Задача 6.** Определить среднее значение модуля относительной скорости двух частиц равновесного идеального классического газа.

*Решение.* В соответствии с распределением Максвелла вероятность обнаружить скорости двух частиц в области значений $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_1;\ \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_2)$ равна

$$w(\mathbf{v}_1,\mathbf{v}_2)\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}_2 = w(\mathbf{v}_1)w(\mathbf{v}_2)\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}_2 = \left(\frac{m_1}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{m_1 v_1^2}{2\theta}\right\}\cdot\left(\frac{m_2}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{m_2 v_2^2}{2\theta}\right\}d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}_2.$$

Отметим интересное свойство этой формулы. Перейдем к переменным, характеризующим скорость движения центра инерции двух частиц и их относительную скорость:

$$\begin{cases} \mathbf{V} = \dfrac{m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}, \\ \mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2; \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} \mathbf{v}_1 = \mathbf{V} + \dfrac{m_2}{m_1 + m_2}\,\mathbf{u}, \\ \mathbf{v}_2 = \mathbf{V} - \dfrac{m_1}{m_1 + m_2}\,\mathbf{u}. \end{cases}$$

Якобиан преобразования $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \to (\mathbf{u}, \mathbf{V})$ равен, как несложно показать, единице,

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{u}, \mathbf{V})} = \begin{vmatrix} \dfrac{m_2}{m_1+m_2} \cdot I & I \\ \dfrac{-m_1}{m_1+m_2} \cdot I & I \end{vmatrix} = 1,$$

где $I$ — трехмерная единичная матрица. Пересчитывая сумму кинетических энергий

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{MV^2}{2} + \frac{\mu u^2}{2},$$

где полная и приведенная массы в системе двух частиц

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right),$$

мы получаем, что распределения по $\mathbf{V}$ и $\mathbf{u}$ являются не только независимыми, но и чисто максвелловскими:

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 = w(\mathbf{V}) w(\mathbf{u})\, d\mathbf{V}\, d\mathbf{u} = \left(\frac{M}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{MV^2}{2\theta}\right\} \cdot \left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\} d\mathbf{V}\, d\mathbf{u}.$$

После сделанного замечания расчет интересующей нас величины элементарен:

$$\overline{|\mathbf{u}|} = \iint |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 = \left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \int d\mathbf{u} \cdot u \exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi\mu}}.$$

Вводя характерную для равновесного классического газа масштабную единицу скорости

$$\overline{|\mathbf{v}|} = \bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}$$

и учитывая, что в случае одинаковых частиц $\mu = m/2$, получаем

$$\overline{|\mathbf{u}|} = \bar{u} = \sqrt{2}\,\bar{v},$$

т. е. интересующая нас средняя скорость относительного движения почти в полтора раза больше средней скорости частиц. ▷

**Задача 7.** Оценить среднюю длину $\lambda$ и среднее время $\tau$ свободного пробега частиц классического газа низкой плотности, считая полное сечение рассеяния частиц друг с другом известным.

*Решение.* Эта задача, решение которой основывается на подсчете среднего числа частиц, падающих на другую частицу (или еще какой-либо объект), характерна для элементарной кинетической теории, основанной на использовании распределения Максвелла. Величины $\lambda$ и $\tau$ являются масштабными единицами длины и времени в системе частиц со взаимодействием, поэтому их оценка даже в упрощенном варианте представляет несомненный интерес для всей кинетической теории.

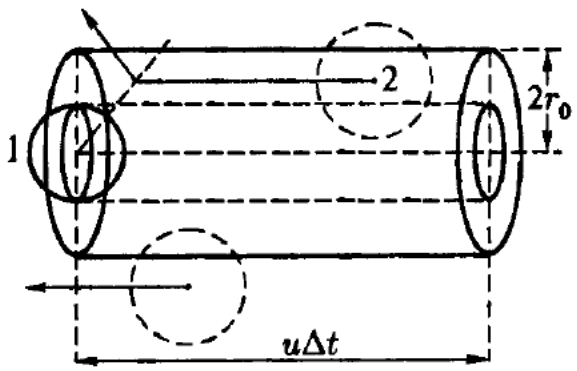



**Рис. 221.** К выводу выражения для среднего числа парных соударений классического газа за секунду

Ограничиваясь парными соударениями частиц, рассмотрим две из них в системе отсчета, в которой одна частица неподвижна, а другая по отношению к ней имеет скорость $\mathbf{u}$. Для простоты оценки будем считать, что частицы представляют собой сферы радиуса $r_0$. Построим (рис. 221) цилиндр с образующей $u\Delta t$ и площадкой $\sigma = \pi(2r_0)^2 = 4\pi r_0^2$ в основании. Тогда за время $\Delta t$ все частицы, имеющие относительную скорость $\mathbf{u}$, центры которых будут находиться в этом цилиндре, налетят на частицу 1. Среднее

число таких частиц 2, имеющих относительные скорости в диапазоне $(u, u+du)$, равно $\sigma u \Delta t \cdot nw(u)\,du$. Интегрируя по всем значениям модуля относительной скорости $0 \leqslant u < \infty$, деля на $\Delta t$ и устремляя $\Delta t \to 0$, получим для среднего числа парных соударений одной частицы системы за секунду величину

$$\nu = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int_0^\infty du \cdot \sigma u \Delta t\, n w(u) = n\sigma \left(\frac{m}{4\pi\theta}\right)^{3/2} \int_0^\infty 4\pi u^3 \exp\left\{-\frac{mu^2}{4\theta}\right\} du = n\sigma \bar{u} = n\sigma\sqrt{2}\,\bar{v}.$$

Так как за секунду частица системы пробегает в среднем путь $\bar{v}$, то для средней длины свободного пробега $\lambda$ и среднего времени $\tau$ получаем оценки

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\sigma}, \quad \tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\sigma\bar{v}} = \frac{1}{4n\sigma}\sqrt{\frac{\pi m}{\theta}}.$$

Условие разреженности системы, которое позволило нам использовать схему, изображенную на рис. 221, можно записать как $\lambda \gg r_0$. Из приведенной ниже таблицы значений $\lambda$ и $\tau$ для ряда газов при нормальных условиях (0° С и 1 ат) следует, что $r_0$ составляет от $\lambda$ лишь доли процента.

Значения средней длины свободного пробега $\lambda$ и среднего времени свободного пробега $\tau$ для газов при нормальных условиях ($t = 0°$ С, $p = 760$ мм рт. ст.)

| Газ | $2r_0$, $10^{-8}$ см | $\bar{v}$, м/с | $\lambda$, $10^{-6}$ см | $\tau$, $10^{-10}$ с |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 2,3 | 1692 | 11,2 | 0,66 |
| He | 1,9 | 1204 | 18,0 | 1,47 |
| $N_2$ | 3,1 | 454 | 6,0 | 1,32 |
| $O_2$ | 2,9 | 425 | 6,5 | 1,52 |
| Ar | 2,8 | 381 | 6,35 | 1,66 |
| Пар $H_2O$ | 2,6 | 566 | 4,0 | 0,71 |
| CO | 3,2 | 454 | 5,8 | 1,28 |
| $CO_2$ | 3,2 | 362 | 4,0 | 1,10 |

Характерные масштабы полученных величин составляют $\lambda \sim 10^{-5}$–$10^{-6}$ см, $\tau \sim 10^{-10}$ с. Для определения этих характеристик в других условиях достаточно прибегнуть к простым формулам пересчета:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n_0}{n} = \lambda_0 \frac{\theta}{\theta_0} \cdot \frac{p_0}{p}, \quad \tau = \tau_0 = \sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}} \cdot \frac{p_0}{p}.$$

Для того чтобы длина свободного пробега стала сравнимой с лабораторными размерами, например $\lambda \sim 0{,}1$ см, необходимо понизить плотность газа в $10^5$ раз. Для «космической» плотности газа $n \sim 1\,\text{см}^{-3}$ величина $\lambda$ достигает (в предположении, что газ в межзвездном пространстве состоит из нейтральных частиц) также космических размеров, $\lambda \sim 3 \cdot 10^{14}$ см. Этот путь свет проходит почти за 3 ч. ▷

**Задача 8.** Определить среднюю длину свободного пробега частицы в классическом разреженном газе твердых сфер, имеющей заданную скорость $v = |\mathbf{v}|$.

*Решение.* Повторяя построение, использованное в предыдущей задаче, имеем для величины $\nu_v$ в качестве исходного выражения

$$\nu_v = \int d\mathbf{v}' \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv'^2}{2\theta}\right\} |\mathbf{v} - \mathbf{v}'| \sigma n.$$

Вводя новую переменную интегрирования $\mathbf{u} = \mathbf{v}' - \mathbf{v}$, замечая, что $v'^2 = u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta$, и интегрируя по углам

$$2\pi \int_0^\pi \exp\left\{\frac{muv}{\theta}\cos\vartheta\right\}\sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2\pi\theta}{mv}\cdot\frac{1}{u}\left(\exp\left\{\frac{muv}{\theta}\right\} - \exp\left\{-\frac{muv}{\theta}\right\}\right),$$

получаем после несложных преобразований

$$\nu_v = \frac{2\theta n\sigma}{\sqrt{\pi}mv}\left\{\frac{mv^2}{2\theta}\exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\} + 2\left(\frac{mv^2}{2\theta}+1\right)\Phi\left(\sqrt{\frac{mv^2}{2\theta}}\right)\right\},$$

где интеграл ошибок (табулированная величина)

$$\Phi(x) = \int_0^x e^{-\xi^2}\,d\xi = \begin{cases} x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{10}x^5 - \ldots & \text{в случае } x \ll 1, \\ \frac{1}{2}\sqrt{\pi} - \frac{1}{2x}e^{-x^2}\left(1 - \frac{1}{2x^2} + \ldots\right) & \text{в случае } x \gg 1. \end{cases}$$

В случаях малых и больших скоростей $v$ по сравнению со средней тепловой скоростью среднее число соударений с другими частицами за секунду определяется без таблиц (рис. 222):

$$\nu_v \cong \begin{cases} n\sigma\bar{v}\left(1 + \frac{1}{3}\frac{mv^2}{2\theta}\right) & \text{в случае } \frac{mv^2}{2\theta} \ll 1, \\ n\sigma v\left(1 + \frac{1}{2}\frac{2\theta}{mv^2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta}\right\}\right) & \text{в случае } \frac{mv^2}{2\theta} \gg 1. \end{cases}$$

Заметим, что значение этой величины при $v = 0$ (покоящаяся частица или просто большая и тяжелая частица) равна «поверхности» частицы $\Sigma = 4\pi d^2 = 4\sigma$, умноженной на среднее число частиц газа, падающих в секунду на 1 см$^2$ поверхности, $(1/4)\cdot n\bar{v}$.

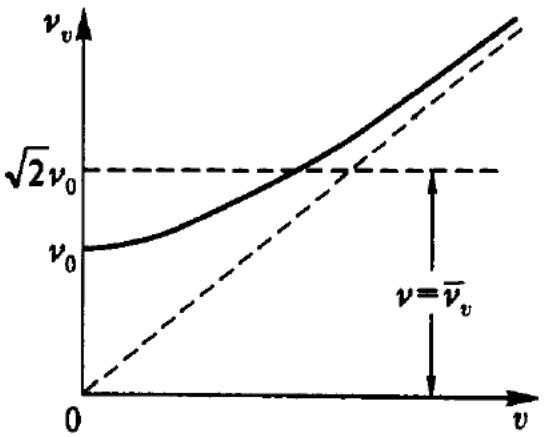



**Рис. 222.** Зависимость от скорости частицы среднего числа соударений с другими частицами за секунду

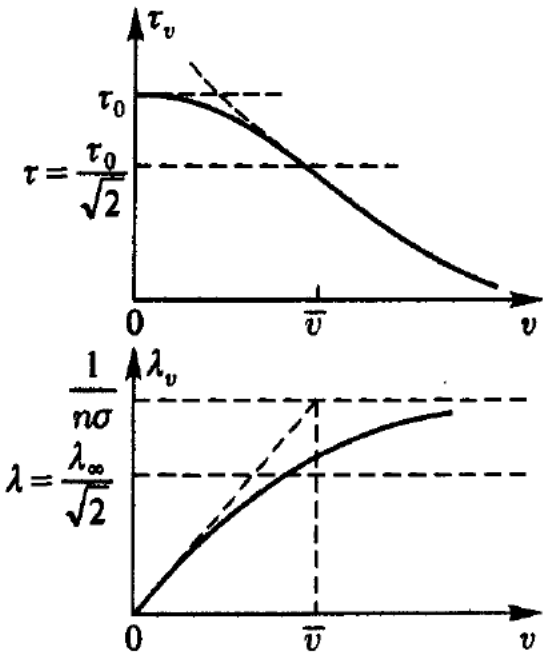



**Рис. 223.** Зависимость от скорости частицы среднего времени и средней длины свободного пробега

Для среднего времени свободного пробега $\tau_v$ и средней длины свободного пробега $\lambda_v$ частицы со скоростью $v$ имеем соответственно

$$\tau_v = \frac{1}{\nu_v} \cong \begin{cases} \dfrac{1}{n\sigma\bar{v}}\left(1 - \dfrac{1}{3}\dfrac{mv^2}{2\theta}\right) & \text{в случае } \dfrac{mv^2}{2\theta} \ll 1, \\ \dfrac{1}{n\sigma v}\left(1 - \dfrac{1}{2}\dfrac{2\theta}{mv^2}\right) & \text{в случае } \dfrac{mv^2}{2\theta} \gg 1 \end{cases}$$

и

$$\lambda_v = \frac{v}{\nu_v} \cong \begin{cases} \dfrac{1}{n\sigma}\cdot\dfrac{v}{\bar{v}}\left(1 - \dfrac{1}{3}\dfrac{mv^2}{2\theta}\right) & \text{в случае } \dfrac{mv^2}{2\theta} \ll 1, \\ \dfrac{1}{n\sigma}\left(1 - \dfrac{1}{2}\dfrac{2\theta}{mv^2}\right) & \text{в случае } \dfrac{mv^2}{2\theta} \gg 1. \end{cases}$$

На рис. 223 эти зависимости представлены вместе с их средними (по максвелловскому распределению) значениями, рассчитанными в предыдущей задаче. ▷

**Задача 9.** Определить среднее число таких парных соударений сферических упругих частиц разреженного газа, происходящих в 1 см$^3$ за 1 с, при которых:

а) проекция скорости относительного движения на линию центров $u_n$ в момент столкновения превышает величину $v_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$;

а′) энергия «перпендикулярного» соударения $u_n^2/(2m)$ лежит в интервале значений $(\varepsilon_0, \varepsilon_0 + d\varepsilon_0)$;

б) относительная трансляционная энергия частиц превышает значение $\varepsilon^*$;

б′) энергия относительного движения лежит в интервале значений $(\varepsilon^*, \varepsilon^* + d\varepsilon^*)$.

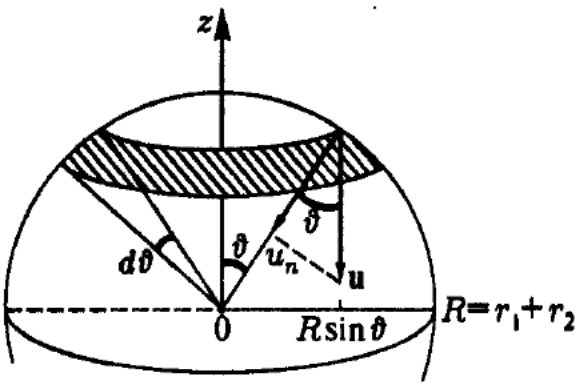



**Рис. 224.** К расчету числа соударений сферических частиц с заданным прицельным расстоянием $a = R\sin\vartheta$

*Решение.* На сфере действия с радиусом $R = r_1 + r_2$ ($r_1$ и $r_2$ — радиусы взаимодействующих частиц, которые мы не считаем обязательно одинаковыми), представленной на рис. 224, отметим штриховкой кольцевую площадку $d\sigma = 2\pi R\sin\vartheta \cdot R\,d\vartheta = 2\sigma\sin\vartheta\,d\vartheta$, где $\sigma = \pi R^2$ — полное сечение. Вместо угла $\vartheta$ можно фиксировать прицельное расстояние $a = R\sin\vartheta$.

Среднее число столкновений частиц сорта 1, одна из которых помещена в начало координат на рис. 224, с частицами сорта 2 (или частицами того же сорта), модули относительной скорости которых лежат в интервале $(u, u+du)$, а угол $\vartheta$ (или прицельное расстояние) — в $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$, происходящих в 1 см$^3$ системы за 1 с, равно

$$d\nu_{\vartheta,u} = 2\sigma\sin\vartheta\,d\vartheta \cdot u\cos\vartheta \cdot n\left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\}4\pi u^2\,du,$$

здесь

$$n = \frac{n_1 n_2}{\alpha_{12}} = \begin{cases} \dfrac{1}{2}\cdot n_1^2 & \text{— одинаковые частицы,} \\ n_1 \cdot n_2 & \text{— разные частицы,} \end{cases}$$

где $n_1$ и $n_2$ — плотности числа частиц сорта 1 и сорта 2. Заметим, что, проинтегрировав это выражение по углам,

$$\int_0^{\pi/2} \sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta = \frac{1}{2},$$

мы получим подынтегральное выражение в определении величины $\nu$ в задаче 7. Но угол $\vartheta$ у нас теперь ограничен условием

$$1 \gg x = \cos\vartheta \geqslant \frac{v_0}{u},$$

в связи с чем интеграл по $\vartheta$ уже не будет равен 1/2,

$$\int\limits_{v_0/u}^{1} x\,dx = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{v_0^2}{u^2}\right),$$

и для требуемой в п. а) условия задачи величины $\nu_{u_n>v_0}$ получаем

$$\nu_{u_n>v_0} = \nu_{\varepsilon>\varepsilon_0} = n\sigma\left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2} 4\pi \int\limits_{v_0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\}\left(1 - \frac{v_0^2}{u^2}\right) u^3\,du =$$

$$= n\sigma\sqrt{\frac{8\theta}{\pi\mu}}\exp\left\{-\frac{mv_0^2}{2\theta}\right\} = n\sigma\bar{u}\,e^{-\varepsilon_0/\theta} = \nu\,e^{-\varepsilon_0/\theta}.$$

Для требуемой в п. а′) условия величины $d\nu_{\varepsilon_0}$, отсюда сразу имеем

$$d\nu_{\varepsilon_0} = n\sigma\bar{u}\,e^{-\varepsilon_0/\theta}\frac{d\varepsilon_0}{\theta} = \nu e^{-\varepsilon_0/\theta}\frac{d\varepsilon_0}{\theta}.$$

Полученное выражение для $\nu_{\varepsilon>\varepsilon_0}$, определяющее плотность числа столкновений частиц с относительной энергией выше пороговой за секунду, имеет непосредственное отношение к задачам элементарной химической кинетики. Кроме того, заметим, что исходное выражение $d\nu_{\vartheta,u}$, по своему физическому содержанию и конструкции соответствует второму слагаемому в интеграле столкновений Больцмана (см. § 6), описывающему среднее число столкновений частиц со скоростями $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$, с прицельным расстоянием из интервала $(a, a + da)$, происходящих в 1 см$^3$ пространственно однородной системы в секунду.

Для решения п. б) задачи позаимствуем из задачи 7 выражение для среднего числа соударяющихся за секунду частиц с модулем относительной скорости из интервала $(u, u+du)$:

$$d\nu_u = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2} n\sigma u^3 \exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\} du.$$

Произведя замену переменной $\varepsilon' = mu^2/2$, $u = \sqrt{2\varepsilon'/m}$, получаем сразу для величины, требуемой п. б′) задачи,

$$d\nu_{\varepsilon'} = n\sigma\bar{u}\,e^{-\varepsilon'/\theta}\cdot\frac{\varepsilon'}{\theta}\,d\left(\frac{\varepsilon'}{\theta}\right) = \nu e^{-\varepsilon'/\theta}\frac{\varepsilon'}{\theta}\cdot\frac{d\varepsilon'}{\theta}.$$

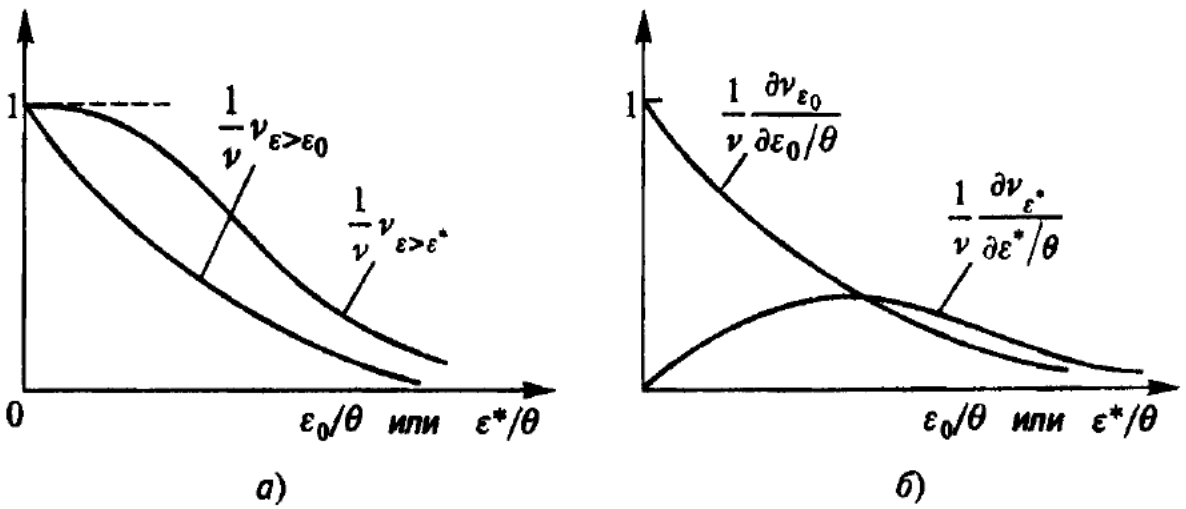



**Рис. 225.** Зависимость от пороговых значений $\varepsilon_0$ или $\varepsilon^*$ среднего числа происходящих за секунду парных соударений частиц в 1 см$^3$ разреженного газа

Интегрируя это выражение по $\varepsilon'$ по области $\varepsilon^* < \varepsilon' < \infty$, получим величину, подлежащую определению согласно п. б),

$$\nu_{\varepsilon'>\varepsilon^*} = \nu e^{-\varepsilon^*/\theta}\left(\frac{\varepsilon^*}{\theta}+1\right).$$

Графики относительных величин $\nu_{\varepsilon>\varepsilon_0}/\nu$ и $\nu_{\varepsilon>\varepsilon^*}/\nu$ приведены на рис. 225 *а*, величин

$$\frac{1}{\nu}d\nu_{\varepsilon_0}\Big/d\left(\frac{\varepsilon_0}{\theta}\right) \quad \text{и} \quad \frac{1}{\nu}d\nu_{\varepsilon^*}\Big/d\left(\frac{\varepsilon^*}{\theta}\right)$$

— на рис. 225 *б*. ▷

**Задача 10.** Оценить зависимость от температуры эффективного сечения парных соударений $\sigma$ для классического разреженного газа твердых сфер (диаметр молекул $d$) со слабым притяжением (глубина потенциальной ямы $U_0$).

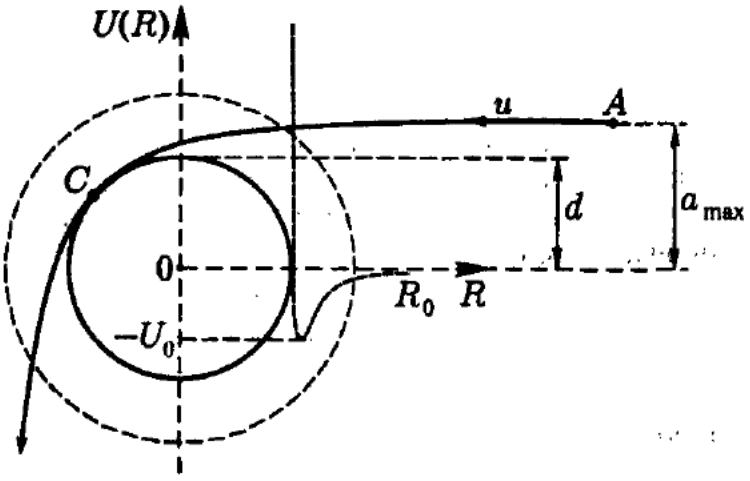



**Рис. 226.** Траектория, при которой твердые сферы лишь касаются друг друга

*Решение.* Одну из частиц, как и в задаче 7, будем считать неподвижной (рис. 226). Если прицельное расстояние меньше диаметра молекул, $a < d$, то столкновение сфер произойдет, даже если не будет их притяжения. При $a > R_0$ ($R_0$ — радиус взаимодействия) частицы пролетают мимо друг друга. При $d < a < R_0$ соударение сфер возможно, так как траектория налетающей частицы (на рис. 226 она изображена точкой $A$) искривляется в сторону точки 0. При $a = a_{\max}$ происходит только касание сфер в точке $C$. Написав для положений $A$ и $C$ законы сохранения момента количества движения и энергии двух частиц,

$$\mu u a_{\max} = \mu u_C d, \quad \frac{\mu u^2}{2} + U_0 = \frac{\mu u_C^2}{2},$$

получаем

$$a_{\max}^2 = d^2\left(1 - \frac{2U_0}{\mu u^2}\right).$$

Усредняя по всем значениям относительной скорости

$$\overline{\left(\frac{1}{u^2}\right)} = \left(\frac{\mu}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\int_0^\infty 4\pi u^2 \exp\left\{-\frac{\mu u^2}{2\theta}\right\}\frac{1}{u^2}\,du = \frac{\mu}{\theta},$$

получаем для эффективного сечения соударений

$$\sigma = \overline{\pi a_{\max}^2} = \pi d^2\left(1 + \frac{2U_0}{\theta}\right).$$

Второе слагаемое в этой формуле называют поправкой Сазерленда (Sutherland, 1893). ▷

**Задача 11.** Считая вероятности событий, происходящих в последовательные интервалы времени, в среднем независимыми друг от друга, определить вероятность $w(t)$ частице газа пролететь без столкновения время $t$ (в том же «среднем» понимании) и вероятность $w_{\text{ст}}(t)\,dt$ частице, пролетев без столкновений время $t$, испытать столкновение в интервале $(t, t+dt)$.

*Решение.* Поставленная задача нуждается в пояснении. Считается, что все события, обсуждаемые в задаче (свободные пролеты в течение последовательных интервалов времени, столкновение на заданном интервале $\Delta t$ и т. д.) происходят независимо друг от друга. Подобные представления при их возникновении в гл. 2 и 3 требовали достаточно длительного обсуждения (введение достаточно грубой шкалы времени, представление о марковости случайного стационарного процесса и т. д.). Они же используются и в элементарной теории $\alpha$-распада (спонтанный распад не зависит от предыстории системы). Понятно, что мотивировка этих предположений на уровне теории случайных процессов в данном случае, когда рассматриваются динамические процессы рассеяния, оказывается весьма приблизительной. Поэтому без их микроскопического обоснования предлагаемая задача носит явно полуфеноменологический характер (хотя те же идеи иногда используются для «вывода» интеграла столкновений в форме релаксационного члена).

Рассмотрим сначала вероятность $w(t)$ частице пролететь без столкновения интервал $t$. По смыслу принятых предположений

$$w(t+\Delta t) = w(t)\cdot w(\Delta t).$$

Такое уравнение мы уже решали. Имеем

$$w(t) = w(0)e^{-\nu t} = e^{-\nu t}$$

(мы учли, что вероятность $w(0)$ пролететь без столкновений нулевой интервал времени равна единице), где $\nu$ — некоторый параметр. Так как полная вероятность того, что время $dt$ частица пролетит свободно или испытает столкновение, равна единице, то вероятность частице испытать столкновение на интервале $dt$ выразится как

$$1 - w(dt) = \nu\, dt.$$

Отсюда для вероятности $w_{\text{ст}}(t)\, dt$ имеем

$$w_{\text{ст}}(t)\, dt = w(t)\nu\, dt = \nu e^{-\nu t}\, dt.$$

По смыслу этой вероятности величина

$$\int_0^\infty t w_{\text{ст}}(t)\, dt = \frac{1}{\nu} = \tau$$

представляет собой среднее время свободного пробега. Поэтому имеем окончательно

$$w(t) = e^{-\nu t} = e^{-t/\tau}, \quad w_{\text{ст}}(t)\, dt = e^{-t/\tau}\frac{dt}{\tau}.$$ ▷

## К задачам 12–14 на элементарную теорию явлений переноса

Упрощенная теория явлений переноса, не использующая кинетического уравнения для функции распределения (т. е. докинетическая теория), позволяет производить оценки на основе максвелловского распределения. Она исходит из следующих полуэвристических положений (воздержимся от их критики, тем более что частичное «обоснование» придет само, когда мы будем решать те же задачи в рамках кинетической теории), которые мы сформулируем для простейшего случая, когда пространственная неоднородность системы фиксируется с помощью только одной координаты $z$:

а) в каждом слое $z = \text{const}$ имеется локальное равновесное состояние, характеризуемое локальными значениями температуры $\theta(z)$, плотности $n(z)$ и т. д.;

б) пробежав путь $\lambda$ в любом направлении, частицы включаются в равновесное тепловое движение, но уже в новом слое $z$; длина «свободного пробега» $\lambda$ является подгоночным параметром;

в) переходя из слоя в слой, частицы переносят свои средние характеристики в новый слой (среднюю энергию, средний импульс и т. д.).

Расчеты проводятся по следующей схеме. Так как координата $z'$ слоя (рис. 227), из которого в слой $z$ приходит частица

$$z' = z - \lambda\cos\vartheta = z - \frac{\lambda v_z}{v},$$

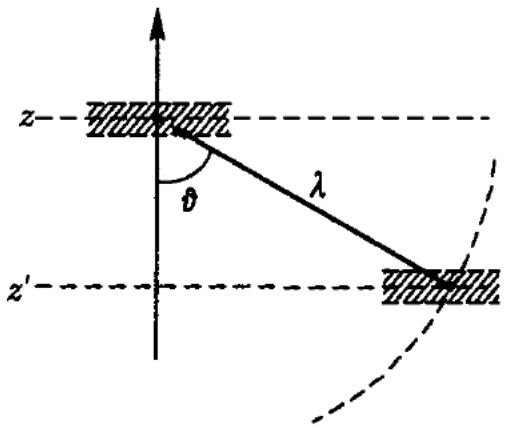



**Рис. 227.** Геометрия процесса переноса в элементарной теории

то значение плотности $\rho$ некоторой средней характеристики, вносимой в слой $z$ этой частицей,

$$\rho(z') \cong \rho(z) - \frac{\partial\rho(z)}{\partial z}\cdot\lambda\frac{v_z}{v}.$$

Поэтому полный поток этой величины $j_\rho$ через $1\,\text{см}^2$ площадки уровня $z$ (или любого другого, так как перенос предполагается стационарным) равен

$$j_\rho = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\!\!\!\int\!\!\!\int dv_x\,dv_y\,dv_z\cdot v_z\left(\rho(z) - \frac{\partial\rho(z)}{\partial z}\cdot\lambda\frac{v_z}{v}\right)w(\mathbf{v}).$$

Учитывая симметрию максвелловского распределения относительно $v_x$, $v_y$, $v_z$, имеем

$$j_\rho = -\frac{\partial\rho(z)}{\partial z}\cdot\lambda\int d\mathbf{v}\,\frac{v_z^2}{v}w(\mathbf{v}) = -\frac{\partial\rho(z)}{\partial z}\cdot\lambda\cdot\frac{1}{3}\int vw(\mathbf{v})\,d\mathbf{v} = -\frac{\partial\rho}{\partial z}\cdot\frac{\lambda\bar{v}}{3},$$

где $\bar{v} = \overline{|\mathbf{v}|} = \sqrt{8\theta/(\pi m)}$. Ниже, останавливаясь на самых простых примерах использования этой формулы, оценим также и соответствующие потоки в случаях, когда расстояния между источниками, поддерживающими стационарный процесс переноса, малы по сравнению с длиной свободного пробега $\lambda$.

**Задача 12.** В рамках элементарной теории явлений переноса оценить коэффициент диффузии $D$ примеси, полагая для упрощения, что массы всех частиц равны, $m_1 = m_2 = m$ и сечение рассеяния частиц друг на друге также одинаковы, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, а также оценить скорость роста линейного размера облака примеси в системе.

*Решение.* Рассматривая перенос числа частиц, полагаем $\rho(z) = n(z)$. Соответствующая плотность потока

$$j_n = -\frac{\partial n}{\partial z}\cdot\frac{\lambda\bar{v}}{3} = -\frac{\partial n}{\partial z}\cdot D,$$

где коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{v}.$$

Величину $\lambda$ можно позаимствовать из задачи 7. Рост капли примеси в диффузионном приближении ($t \gg \tau = \lambda/\bar{v}$) можно оценить по формуле (см. § 3 гл. 2) $\overline{r^2} \cong 6Dt$. Имеем, полагая $\lambda \sim 1/(\sqrt{2}n\sigma)$,

$$\bar{r} \sim \sqrt{6Dt}^{-1/2} = 2\left(\frac{\theta}{\pi m n^2\sigma^2}\right)^{1/4}\cdot t^{-1/2}.$$

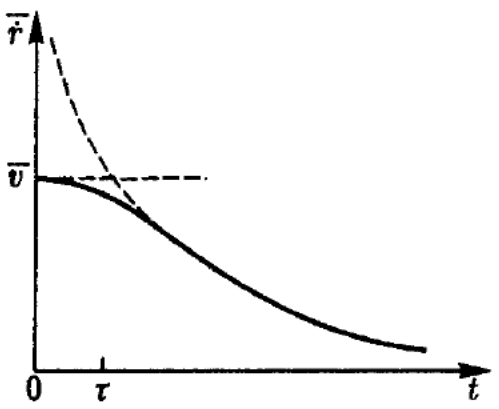



**Рис. 228.** Зависимость скорости роста размера капли примеси от времени. Пунктиром обозначен результат, соответствующий диффузионному приближению

Для малых $t$, таких, что $t \lesssim \lambda/\bar{v}$, эта оценка непригодна (диффузионный процесс еще не оформился). В этом случае правомочны только кинетические представления:

$$\bar{r} \sim \bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}.$$

График зависимости скорости роста размера капли примеси от времени приведен на рис. 228. ▷

**Задача 13.** Оценить в предположениях задачи 12 коэффициент теплопроводности, считая, что плотность числа частиц газа постоянна, а также величину потока энергии, переносимой частицами газа из одного термостата в другой (температуры $\theta_1$ и $\theta_2$ и расстояния между ними $l$ заданы).

*Решение.* Чтобы оценить поток энергии, переносимый частицами газа вдоль оси $z$, вдоль которой имеется градиент температуры, положим в общей схеме $\rho(z) = n\varepsilon(z)$, где $\varepsilon(z)$ — удельная внутренняя энергия $\varepsilon(z) = \varepsilon(n, \theta(z))$. Тогда

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = n\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} = n\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} = nc_v \frac{\partial \theta}{\partial z},$$

где $c_v$ — удельная теплоемкость газа, и

$$j_\varepsilon = -\frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{n\lambda c_v \bar{v}}{3} = -\frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \varkappa,$$

где коэффициент теплопроводности

$$\varkappa = \frac{n\lambda c_v \bar{v}}{3}.$$

Если расстояние между термостатами, поддерживающими постоянный градиент температуры, $l \gg \lambda$, то поток определяется написанной выше формулой:

$$j_\varepsilon = -\varkappa \frac{\theta_2 - \theta_1}{l} = -\frac{n\lambda c_v \bar{v}}{3l} \cdot \Delta\theta;$$

при $l \lesssim \lambda$ в самом газе «равновесных слоев» уже нет. Частицы от пластин $\theta_1$ и $\theta_2$ переносят навстречу друг другу энергию за секунду:

$$Q_1 = \int\limits_{v_z>0} v_z n \frac{mv^2}{2} w(\mathbf{v}, \theta_1)\, d\mathbf{v} = \frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{\pi m}}\theta_1^{3/2}, \quad Q_2 = \frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{\pi m}}\theta_2^{3/2},$$

откуда

$$j_\varepsilon = Q_1 - Q_2 = -\frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{\pi m}}\left(\theta_2^{3/2} - \theta_1^{3/2}\right) \cong -\frac{3n\bar{v}}{4} \cdot \Delta\theta.$$

При $l \to 0$ это выражение конечно. ▷

**Задача 14.** Оценить в предположении задачи 12 коэффициент внутреннего трения $\eta$, считая плотность и температуру газа постоянными, а также оценить силу трения между двумя параллельными пластинами, разделенными слоем газа толщины $l$ и движущимися относительно друг друга со скоростью $u$.

*Решение.* Пусть пластины движутся относительно друг друга в направлении оси $x$. В стационарном случае средняя скорость слоя $z$ газа, находящегося между пластинами, $0 < z < l$, равна $u_x = (u/l) \cdot z$. В направлении оси $z$ частица переносит среднее количество движения $mu_x$, баланс которого за секунду в расчете на 1 см$^2$ пластины и определяет силу вязкого трения в направлении, противоположном скорости $u_x$. Таким образом, полагая $\rho(z) = nmu_x(z)$, имеем сразу

$$F_{\text{тр}} = -\frac{\partial u_x}{\partial z} \cdot \frac{nm\lambda\bar{v}}{3} = -\frac{\partial u_x}{\partial z} \cdot \eta,$$

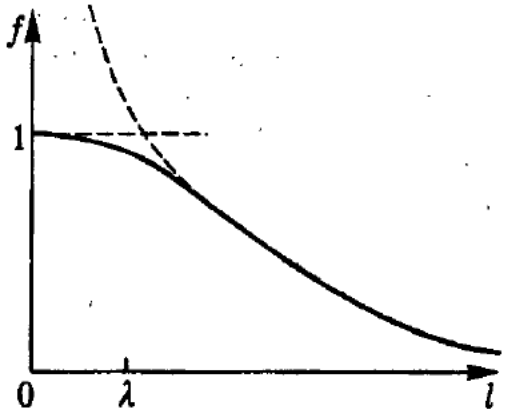



**Рис. 229.** Характер зависимости от $l$ относительных величин силы трения $f = F_{тр}(l)/F_{тр}(0)$ и потока тепла $(3/c_V) \cdot j_q(l)/j_q(0)$

где коэффициент вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} n\lambda m\bar{v}.$$

В случае $l \gg \lambda$ таким образом имеем

$$F_{тр} = -\frac{1}{3} n\lambda m\bar{v}\frac{u}{l} \cong \frac{\sqrt{m\theta}}{3\sigma\sqrt{\pi}} \cdot \frac{u}{l}.$$

В случае же $l \ll \lambda$ частица, летящая без промежуточных столкновений от неподвижной стенки на двигающуюся, при столкновении с ней приобретает в напраалении $x$ средний импульс $mu$, поэтому, учитывая выражение для среднего числа частиц $\nu$, падающих за секунду на $1\,см^2$ стенки, имеем

$$F_{тр} = -mu\nu = -mu\frac{n\bar{v}}{4} = -\frac{2n\sqrt{2\theta m}}{\sqrt{\pi}} \cdot u.$$

Это выражение при $l \to 0$ конечно. Выражения $F_{тр}(l)/F_{тр}(0)$ и $(3/c_V) \cdot (j_\varepsilon(l)/j_\varepsilon(0))$ представлены как функции расстояния между пластинами на рис. 229.

Заметим, наконец, что из полученных выше коэффициентов переноса можно составлять безразмерные комбинации (типа закона Видемана—Франца), например, сравнивая выражения для коэффициентов $\varkappa$ и $\eta$, получаем

$$\frac{\eta c_v}{\varkappa m} = 1 = \text{const}.$$

Естественно, что в буквальном смысле этот полученный в рамках очень грубой теории закон не подтверждается. Однако для инертных газов (He, Ne, Ar) написанное отношение имеет величину 0,402–0,424, для газов типа $H_2$, $N_2$, $O_2$ — величину 0,53–0,57, т. е. что-то похожее на «константу» все же имеется. ▷

## § 3. Стационарное кинетическое уравнение с релаксационным членом и коэффициенты переноса

**Задача 15.** Рассчитать с помощью решения стационарного кинетического уравнения с релаксационным членом (см. гл. 5, § 3) коэффициенты переноса, характеризующие плотности потока числа частиц и потока энергии в приближении постоянного времени свободного пробега $\tau$ и постоянной длины свободного пробега $\lambda$.

*Решение.* Для неподвижного газа ($\mathbf{u} = 0$) в отсутствие внешиего поля ($U = 0$) в классическом случае

$$F_0 = n\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{\frac{mv^2}{\theta}\right\} = nw(\mathbf{v}).$$

Поэтому для одночастичной функции распределения $F(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в стациоиарном случае (см. § 3 гл. 5), полагая, что иеоднородность системы связана только с одним направлением в системе (выбираемым за ось $z$), имеем

$$F = F_0 - \tau v_z\frac{\partial F_0}{\partial z} = F_0 - \tau v_z w(\mathbf{v})\frac{\partial n}{\partial z} - \tau v_z n\frac{\partial}{\partial\theta}w(\mathbf{v})\frac{\partial\theta}{\partial z}.$$

Вычисляя с помощью этой функции плотность потока числа частиц

$$j_n = \int v_z F\,d\mathbf{v} = -\frac{\partial n}{\partial z}\int \tau v_z^2 w(\mathbf{v})\,d\mathbf{v} - \frac{\partial\theta}{\partial z}n\frac{\partial}{\partial\theta}\int \tau v_z^2 w(\mathbf{v})\,d\mathbf{v} = -\frac{\partial n}{\partial z}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\right)} - \frac{\partial\theta}{\partial z}n\frac{\partial}{\partial\theta}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\right)}$$

(пользуясь свойством симметрии функции $w(\mathbf{v})$ относительно $v_x$, $v_y$, $v_z$, мы заменили под знаком интеграла величину $v_z^2$ на $(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/3$), где чертой сверху обозначено усреднение с помощью нормированного максвелловского распределения, и плотность потока энергии

$$j_\varepsilon = \int v_z \frac{mv^2}{2} F\, d\mathbf{v} = -\frac{\partial n}{\partial z}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\cdot\frac{mv^2}{2}\right)} - \frac{\partial\theta}{\partial z} n \frac{\partial}{\partial\theta}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\cdot\frac{mv^2}{2}\right)},$$

получаем для коэффициента диффузии $D$ (коэффициента при $-\partial n/\partial z$ в выражении для потока $j_n$) и коэффициента термодиффузии $D_\theta$ (коэффициента при $-\partial\theta/\partial z$ в выражении для потока $j_n$)

$$D = \overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\right)}, \quad D_\theta = n\frac{\partial}{\partial\theta}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\right)} = n\frac{\partial}{\partial\theta}D,$$

а также для теплопроводности $\varkappa$ (коэффициент при $-\partial\theta/\partial z$ в выражении для потока $j_\varepsilon$) и коэффициента диффузионного переноса тепла $\varkappa_n$ (коэффициент при $-\partial n/\partial z$ в выражении для $j_\varepsilon$)

$$\varkappa = n\frac{\partial}{\partial\theta}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\cdot\frac{mv^2}{2}\right)} = n\frac{\partial}{\partial\theta}\varkappa_n, \quad \varkappa_n = \overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\cdot\frac{mv^2}{2}\right)}.$$

Заметим, что ввиду очевидного соотношения

$$\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\right)} = \overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\cdot\frac{mv^2}{2}\right)} - \frac{3}{2}\theta\overline{\left(\tau\frac{v^2}{3}\right)}$$

коэффициенты $D$, $D_\theta$ и $\varkappa$ связаны соотношением

$$\varkappa_n = \frac{\theta^2}{n}D_\theta + \frac{3}{2}\theta D,$$

которое (см. § 2 гл. 4) обеспечивает выполнение соотношения взаимности Онсагера в явлениях переноса рассматриваемого типа.

Для окончательного расчета этих коэффициентов необходимо знать функцию $\tau = \tau(v)$. С целью лучшего соответствия с экспериментальными данными эту функцию подбирают различными способами. Мы остановимся только на двух самых простых (но не лучших) вариантах. Выпишем предварительно табличные значения средних

$$\bar v = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}, \quad \overline{v^3} = \frac{\pi}{2}\left(\frac{8\theta}{\pi m}\right)^{3/2} = \frac{\pi}{2}(\bar v)^3, \quad \overline{v^2} = 3\frac{\theta}{m}, \quad \overline{v^4} = 15\left(\frac{\theta}{m}\right)^2 \quad \text{и т. д.}$$

Имеем:

а) приближение $\tau = \text{const}$,

$$D = \frac{\tau\theta}{m}, \quad D_\theta = \frac{n\tau}{m}, \quad \varkappa_n = \frac{5}{2}\frac{\tau\theta^2}{m}, \quad \varkappa = \frac{5\theta n\tau}{m};$$

б) приближение $\lambda = \tau v = \text{const}$, т. е. $\tau = \lambda/v$,

$$D = \frac{\lambda\bar v}{3}, \quad D_\theta = \frac{n\lambda\bar v}{6\theta}, \quad \varkappa_n = \frac{2}{3}\lambda\theta\bar v, \quad \varkappa = n\lambda\bar v.$$

Естественно, что мы получили разные результаты для одних и тех же коэффициентов. Желая их как-то сопоставить друг с другом, необходимо выразить среднее время свободного пробега $\tau$ через среднюю длину свободного пробега $\lambda$, например, как это предполагалось в задаче 7, $\tau = \lambda/\bar v$. Тогда

$$(D)_\tau = \frac{3\pi}{8}(D)_\lambda \cong 1{,}18(D)_\lambda, \qquad (D_\theta)_\tau = \frac{6\pi}{8}(D_\theta)_\lambda \cong 2{,}36(D_\theta)_\lambda,$$

$$(\varkappa_n)_\tau = \frac{15\pi}{32}(\varkappa_n)_\lambda \cong 1{,}49(\varkappa_n)_\lambda, \qquad (\varkappa)_\tau = \frac{5\pi}{8}(\varkappa)_\lambda \cong 1{,}96(\varkappa)_\lambda.$$

Это расхождение не будет казаться столь ужасным, если учесть, что несовпадение этих коэффициентов (при использовании формулы для $\lambda$ или $\tau$ из задачи 7) с экспериментальными также составляет десятки процентов.

Наконец, небезынтересно отметить, что полученные выше выражения для коэффициентов, характеризующих процессы переноса в разреженном классическом газе, связаны соотношением

$$\frac{D\varkappa}{D_\theta \varkappa_n} = \text{const} = \begin{cases} 2 & \text{в случае} \quad \tau = \text{const}, \\ 3 & \text{в случае} \quad \lambda = \text{const}, \end{cases}$$

с упомянутой уже нами «точностью» совпадающим с экспериментально наблюдаемой величиной. ▷

**Задача 16.** Определить коэффициент теплопроводности газа (в частности, идеального $p = n\theta$), давление которого всюду постоянно, $p(z) = p = \text{const}$.

*Решение.* Как мы видели в предыдущей задаче, поток $j_\varepsilon$ складывается из двух частей, пропорциональных градиенту плотности и градиенту температуры. Однако между $n$ и $\theta$ может существовать связь самого различного характера. Тот коэффициент $\varkappa$, который мы определили в задаче 15, это коэффициент теплопроводности при дополнительном условии $n = \text{const}$ (т. е. газ, помещенный между термостатами $\theta_1$ и $\theta_2$, имеет всюду одинаковую плотность). Если же внешних силовых полей нет, то в газе реализуется состояние $p = \text{const}$. Считая, что $p = p(\theta, v)$, имеем

$$\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_p = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

Вычисляя производную $(\partial v/\partial\theta)_p$ для идеального газа $pv = \theta$, получаем, группируя подобные члены,

$$(j_\varepsilon)_p = -\frac{\partial \theta}{\partial z}\left\{ n\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{1}{\theta}\overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2}\right)}\right]\right\} = -\frac{\partial \theta}{\partial z}\varkappa',$$

откуда получаем в приближении $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ соответственно результаты

$$\varkappa' = \frac{5}{2} \cdot \frac{n\tau\theta}{m}, \quad \varkappa' = \frac{n\lambda\bar{v}}{3},$$

заметно отличающиеся (в два или три раза) от результатов для $\varkappa$, полученных в предыдущей задаче. ▷

**Задача 17.** В приближении $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ определить коэффициент внутреннего трения термически однородного классического газа.

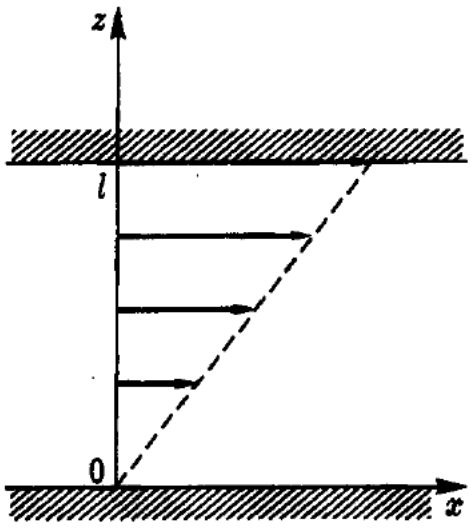



**Рис. 230.** Схема установки для определения коэффициента внутреннего трения

*Решение.* Стандартная схема «эксперимента» по определению вязкости среды изображена на рис. 230: нижняя ($z = 0$) пластина покоится, верхняя ($z = l$) — двигается в направлении оси $x$ со скоростью $u$. Имеем:

$$U = 0, \quad \theta = \text{const}, \quad n = \text{const},$$

$$u_x = \frac{u}{l}z = \alpha z, \quad u_y = u_z = 0.$$

Сила вязкого трения рассчитывается на 1 см$^2$ поверхности верхней пластины. Она создается потоком в направлении $z$ частиц, переносящих количество движения в направлении $x$,

$$F_{\text{тр}} = \int v_z F m v_x \, d\mathbf{v},$$

где в нашем случае (см. § 3), выписывая все аргументы,

$$F = F_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z) - \tau v_z \frac{\partial}{\partial z} F_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z) =$$

$$= F_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z) - \alpha\tau v_z \frac{m}{\theta}(v_x - \alpha z) F_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z).$$

Вводя новую переменную интегрирования $v_x' = v_x - \alpha z$ и учитывая симметрию функции $F_0(v_x', v_y, v_z)$ по отношению к своим аргументам, получвем

$$F_{\text{тр}} = -\alpha \int dv_x' \, dv_y \, dv_z \, \tau \frac{m}{\theta} v_z^2 m v_x'^2 F_0(v_x', v_y, v_z) = -\alpha\eta.$$

Учитывая, что $\overline{(v_z')^2} = \overline{v_z^2} = \theta/m$, получаем для коэффициента внутреннего трения в приближении $\tau = \text{const}$

$$\eta = \tau n \theta.$$

В приближении $\lambda = \text{const}$ ($\tau = \lambda/v$) интеграл, определяющий коэффициент $\eta$, элементарно берется в сферических координатах:

$$\eta = \frac{4}{15} n \lambda m \bar{v}.$$

Характерное отношение $\eta c_V/(\varkappa m)$, отмеченное в конце задачи 14, в приближении $\tau = \text{const}$ для одноатомных газов ($c_V = 3/2$) равно 0,3, для двухатомных ($c_V = 5/2$) — 0,5, а в приближенин $\lambda = \text{const}$ — 0,4 и $2/3 \cong 0{,}67$ соответственно, что весьма близко к реальным значениям этого параметра. ▷

**Задача 18.** Считая электронный газ в металле классическим газом, рассчитать: а) проводимость $\sigma$ при условии $\theta = \text{const}$; б) теплопроводность газа при условии отсутствия электрического тока (электрически изолированный от термостатов проводник).

*Решение.* Ввиду отсутствия объемных зарядов в проводнике в стационарном случае плотность электронного газа совпадает с плотностью ионов решетки, поэтому в этой и следующей задаче можно считать $n = \text{const}$. Полагая электростатическое поле $\mathbf{E} = (0, 0, E)$, имеем для стационарной функции распределения согласно § 3

$$F = F_0 - \tau\left(v_z \frac{\partial F_0}{\partial z} - \frac{\partial U}{\partial z} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{\partial F_0}{\partial v_z}\right) = F_0 - \tau v_z n \frac{\partial}{\partial \theta} w(\mathrm{v}) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} - \frac{\tau e E}{\theta} v_z n w(\mathrm{v}).$$

а) Электропроводность. Полагая $\theta = \text{const}$, получаем для электрического тока $I = -e j_n$ закон Ома:

$$I = -\mathrm{e} \int v_z F \, d\mathrm{v} = E \frac{e^2 n}{\theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3}\right)} = E\sigma,$$

откуда в приближении $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ получаем для проводимости соответственно (см. задачу 15)

$$\sigma = e^2 \frac{\tau n}{m} \quad \text{и} \quad \sigma = n e^2 \frac{\lambda \bar{v}}{3\theta}.$$

б) Теплопроводность при условии $j_n = 0$. Имеем совместно

$$j_n = -\frac{\partial \theta}{\partial z} n \frac{\partial}{\partial \theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3}\right)} - \frac{\mathrm{e} E n}{\theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3}\right)} = 0,$$

$$j_\epsilon = -\frac{\partial \theta}{\partial z} n \frac{\partial}{\partial \theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \cdot \frac{m v^2}{2}\right)} - \frac{e E n}{\theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \cdot \frac{m v^2}{2}\right)}.$$

Обозначая фигурирующие здесь средние теми же буквами, что и в задаче 15 (но ни в коем случае не придавая им смысла каких-либо коэффициентов переноса), получаем для электрического поля, препятствующего распространению тока,

$$-\frac{eEn}{\theta} = \frac{D_\theta}{D} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z},$$

исключая которое из выражения для $j_\varepsilon$, имеем

$$j_\varepsilon = -\frac{\partial \theta}{\partial z}\left[\varkappa - \frac{D_\theta \varkappa_n}{D}\right]_{\text{газ}} = -\frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \varkappa.$$

Подставляя рассчитанные в задаче 15 в случаях $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ интегралы, получаем соответственно

$$\varkappa = \frac{5}{2} \cdot \frac{\tau n \theta}{m} \quad \text{и} \quad \varkappa = \frac{2}{3} n \lambda \bar{v}.$$

Образуя из полученных выражений для $\sigma$ и $\varkappa$ безразмерные отношения, не содержащие параметра $\tau$ или $\lambda$, приходим к закону Видемана—Франца (G. Wiedemann, R. Franz, 1853) для $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ соответственно:

$$\frac{e^2 \varkappa}{\sigma \theta} = \frac{5}{2} \quad \text{и} \quad \frac{e^2 \varkappa}{\sigma \theta} = 2.$$

Экспериментальное значение этой константы для электронного газа в металлах близко к 3 (см. следующую задачу), в полупроводниках с низкой плотностью электронного газа (невырожденный случай) она близка к 2. ▷

**Задача 19.** Решить ту же задачу 18, считая электронный газ в металле вырожденным (реальный случай).

*Решение.* Так как температура вырождения электронного газа в металлах составляет $10^5$–$10^6$ K, то необходимо исходить из низкотемпературного приближения. Напомним некоторые формулы из равновесной статистической механики, относящиеся к этому вопросу. Обозначим

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} + 1}, \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m},$$

тогда для функции $F_0$ (см. § 3) имеем

$$F_0 = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} n(\varepsilon), \quad \int F_0 \, d\mathbf{v} = \frac{N}{V} = n.$$

Интегралы по $\mathbf{v}$ удобно будет представлять как интегралы по энергетической переменной $\varepsilon$:

$$\int \ldots d\mathbf{v} \to 4\pi \int_0^\infty \ldots v^2 \, dv = 4\pi \left(\frac{2}{m}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty \ldots \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon.$$

Наконец, напомним еще низкотемпературную аппроксимацию для фермиевых интегралов по $\theta \ll \varepsilon_F = \mu_0 = (\hbar^2/2m) \cdot (3\pi^2 N/V)^{2/3}$ (см. т. 2, гл. 2, § 2-в)):

$$\int_0^\infty \varepsilon^k \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = k I_{k-1} = \mu^k \left[1 + k(k-1)\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \ldots\right].$$

Выражение для функции распределения (см. задачу 18)

$$F = F_0 - \tau\left(v_z \frac{\partial F_0}{\partial z} - \frac{e}{m} E \frac{\partial F_0}{\partial v_z}\right)$$

целесообразно несколько преобразовать. Так как

$$\frac{\partial F_0}{\partial z} = \frac{\partial F_0}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\partial F_0}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z}, \quad \frac{\partial F_0}{\partial \mu} = -\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}, \quad \frac{\partial F_0}{\partial \theta} = -\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon},$$

кроме того, ввиду $\varepsilon = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$

$$\frac{\partial F_0}{\partial v_z} = m v_z \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon},$$

имеем

$$F = F_0 - \tau v_z \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} + eE \right) \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right).$$

а) Электропроводность. В случае $\theta = \text{const}$ ($n = \text{const}$ по условию) исчезают производные по $z$, $\partial F_0/\partial z = 0$, и мы имеем для электрического тока

$$I = -e \int v_z F \, d\mathbf{v} = E \cdot e^2 \int \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} \tau v_z^2 \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{v} =$$

$$= E \cdot e^2 \frac{2^{3/2} m^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \tau \varepsilon^{3/2} \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = E\sigma$$

(в интеграле по $\mathbf{v}$ мы сделали замену $v_z^2 \to (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/3 = v^2/3$). Пренебрегая температурными поправками (читатель при желании может учесть их самостоятельно), т. е. полагая

$$- \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \mu_0), \quad \mu_0 = \varepsilon_F,$$

получаем, обозначая значение времени пробега и длины пробега электрона на поверхности Ферми

$$\tau(v_F) = \tau(\mu_0) = \tau, \quad \lambda = v_F \tau(v_F) = \sqrt{\frac{2\mu_0}{m}} \tau,$$

для проводимости формулу, полученную Зоммерфельдом (A. Sommerfeld, 1928),

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m} = \frac{2e^2 m \lambda}{3\pi^2\hbar^3} \cdot \mu_0.$$

б) Теплопроводность электронного газа при условии $I = 0$. По сравнению с классическим случаем рассмотрение в техническом отношении несколько усложняется. После перехода к интегрированию по $\varepsilon$ имеем

$$j_n = - \frac{2^{3/2} m^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \tau \cdot \left[ \frac{\partial \mu}{\partial z} + eE - \frac{\mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right] \varepsilon^{3/2} \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 0,$$

$$j_\varepsilon = - \frac{2^{3/2} m^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \tau \cdot \left[ \frac{\partial \mu}{\partial z} + eE - \frac{\mu}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right] \varepsilon^{5/2} \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon.$$

Обратим внимание, что интегралы, содержащие $\partial\theta/\partial z$, дадут вклад только при учете первой поправки к фермиевским интегралам:

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \varepsilon^{3/2} \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \mu^{3/2} \cdot \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\theta}{\mu},$$

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \varepsilon^{5/2} \left( - \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \mu^{5/2} \cdot \frac{5\pi^2}{6} \cdot \frac{\theta}{\mu}.$$

Поэтому, сохраняя низшие по степеням $\theta/\varepsilon_F$ члены, получим после интегрирования по $\varepsilon$

$$j_n = -\frac{\tau(\mu_0)2^{3/2}m^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3}\cdot\mu^{3/2}\cdot\left[\frac{\partial\mu}{\partial z}+eE+\frac{\pi^2}{2}\cdot\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}\right]=0,$$

$$j_\varepsilon = -\frac{\tau(\mu_0)2^{3/2}m^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3}\cdot\mu^{5/2}\cdot\left[\frac{\partial\mu}{\partial z}+eE+\frac{5\pi^2}{6}\cdot\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}\right].$$

Исключая поле $E$ (сразу всю комбинацию $\partial\mu/\partial z + eE$), приходим к закону Фурье:

$$j_\varepsilon = -\frac{\partial\theta}{\partial z}\cdot\varkappa$$

с явным выражением для коэффициента теплопроводности

$$\varkappa = \pi^2\frac{n\theta\tau}{3m} = \frac{2\theta m\lambda\mu_0}{9\hbar^3}.$$

Результаты теории Зоммерфельда дают очень неплохое значение для константы закона Видемана—Франца:

$$e^2\frac{\varkappa}{\sigma\theta} = \frac{\pi^2}{3} \approx 3{,}29.$$

Константы закона Видемана—Франца для металлов при комнатных температурах

| Металл | Cu | Ag | Au | Pb | Al | Ir | Pt | Sn | Mo | W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,15 | 3,19 | 3,20 | 3,40 | 2,8 | 3,21 | 3,45 | 3,21 | 3,71 | 4,2 |

Вообще же эта «константа» (часто называемая числом Лоренца), измеренная на эксперименте, зависит от температуры, хотя и не сильно (рис. 231). Эту зависимость в нашей грубой теории, основанной на полуфеноменологическом кинетическом уравнении с релаксационным членом, обнаружить не удается. ▷

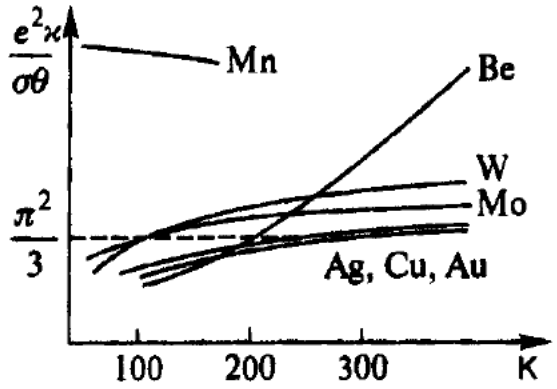



**Рис. 231.** Температурная зависимость константы закона Видемана—Франца (число Лоренца) для ряда металлов

**Задача 20.** Используя результаты задачи 19, оценить коэффициенты $Z$, $\Pi$ и $\tau$, характеризующие термоэлектрические явления в металлах.

*Решение.* При оценке указанных величин в принятом в этом параграфе приближении мы почти сразу (при определении поля $E$ внутри проводника) обнаружим, что кинетическая характеристика $\lambda$ (или $\tau$) вообще выпадает из рассмотрения. Прецедент такого рода, впрочем, у нас уже был: коэффициент $W_h$, определяющий величину эффекта Джоуля—Томсона, тоже не зависел от $\lambda$.

Ограничимся сразу рассмотрением вырожденного случая, предоставляя читателям самостоятельно проделать аналогичные выкладки для классического электронного газа. Выражения для потоков $j_n$ ($I = -ej_n$) и $j_\varepsilon$ в предыдущей задаче были уже написаны. Остается только сопоставить их с формулами полуфеноменологической теории явлений переноса (см. § 2 в гл. 4). При этом оказывается, что достаточно рассчитать только один из этих коэффициентов, например $Z$, определяющий термоЭДС в случае $I = 0$. Условие $I = 0$ дает для напряженности поля $E$ внутри проводника

$$eE = -\frac{\pi^2}{2}\cdot\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z} - \frac{\partial\mu}{\partial z},$$

но

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \dots\right], \quad \mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

поэтому при условии $n = \text{const}$ химический потенциал $\mu$ зависит от $z$ через зависимость от температуры:

$$\frac{\partial\mu}{\partial z} = -\frac{\pi^2}{6}\cdot\frac{\theta}{\mu_0}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z},$$

и мы получаем

$$E = -\frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{\theta}{\mu_0}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}.$$

Подсчитаем ЭДС $\Delta U$ в цепи, состоящей из двух проводников $a$ и $b$, спаи которых поддерживаются при температурах $\theta_1$ и $\theta_2$ (см. с. 221, рис. 150), и вольтметра. Величина интеграла от $E$ по указанному контуру, естественно, не зависит от разрыва, в который включен вольтметр, поэтому

$$\Delta U = \oint E\,dz = \int\limits_{(L_a+L_b)}\left(-\frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{\theta}{\mu}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)dz = \frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\int\limits_{\theta_1}^{\theta_2}\cdot\left(\frac{\theta}{\mu_a} - \frac{\theta}{\mu_b}\right)d\theta.$$

Ограничиваясь линейным приближением (в духе всей теории гл. 4), положим $\theta_1 = \theta$, $\theta_2 = \theta + \Delta\theta$, $\Delta\theta/\theta \ll 1$ и, пренебрегая температурными поправками к химическим потенциалам $\mu \cong (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}$, получим

$$\Delta U = \frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{1}{\mu_a} - \frac{1}{\mu_b}\right)\theta\cdot\Delta\theta = Z\cdot\Delta\theta.$$

Если плотности электронного газа $n_a$ и $n_b$ таковы, что $\Delta n = n_b - n_a \ll n_a$, то выражение для $Z$ можно еще упростить:

$$Z = \frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{1}{\mu_a} - \frac{1}{\mu_b}\right)\theta \cong \frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{\Delta n}{n}\cdot\frac{\theta}{\mu_0}.$$

Коэффициент Пельтье $\Pi$ определяется с помощью второго соотношения Томсона:

$$\Pi = -\theta Z = \frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{1}{\mu_b} - \frac{1}{\mu_a}\right)\theta^2 \cong -\frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{\Delta n}{n}\cdot\frac{\theta^2}{\mu_0},$$

а тепло Томсона — из первого соотношения Томсона:

$$\tau = \frac{1}{e}\cdot\frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{\theta}{\mu_0}$$

(тот же результат, конечно, можно получить, рассматривая для одного проводника соответствующие выражения для тока $I = -ej_n$ и потока энергии $j_\varepsilon$).

В «классическом» варианте (см. предыдущую задачу) все проще. Подставляя выражения для $D_\theta$ и $D$ в формулу для напряженности электростатического поля $E$, обеспечивающего условие $I = 0$, получаем

$$E = -\frac{1}{e}\cdot\frac{\theta}{n}\cdot\frac{D_\theta}{D}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{1}{e}\alpha\frac{\partial\theta}{\partial z},$$

где в случае $\tau = \text{const}$ коэффициент $\alpha = 1$, а в приближении $\lambda = \text{const}$ $\alpha = 1/2$, откуда следует $dU = |-eE|\,dz = \alpha\,dz$ и $Z = \alpha/e$, $\Pi = -\alpha\theta/e$. ▷

## § 4. Релаксационный член в уравнении Блоха. Эволюция двухуровневой системы

Рассматриваемые в этом параграфе системы — это, по существу, механические системы (точнее, системы слабо взаимодействующих друг с другом «частиц» с внутренними степенями свободы), взаимодействие которых с термостатом (т. е. с другими «частицами»), подобное своеобразному трению, делает их статистическими. Это взаимодействие, как и в § 3 гл. 5, будет аппроксимироваться релаксационным членом. Физическая значимость предлагаемых задач неоспорима: это ядерный магнитный резонанс (для простоты — в варианте классической теории), открытый и описанный Феликсом Блохом и независимо Парселлом (F. Bloch, E. Purcell, 1946) и другими, и двухуровневая система (для нас — единственный пример исследования уравнения для матрицы плотности), рассмотрение которой на аналитическом уровне (в математическом отношении это самый простой пример — две строки и два столбца) удается провести лишь в немногих частных случаях. В отличие от § 3 предлагаемый материал обязательным не является.

**Задача 21.** Оценить ширину линии поглощения, связанную с ядерным магнитным резонансом (ЯМР), считая магнитные моменты ядер классическими.

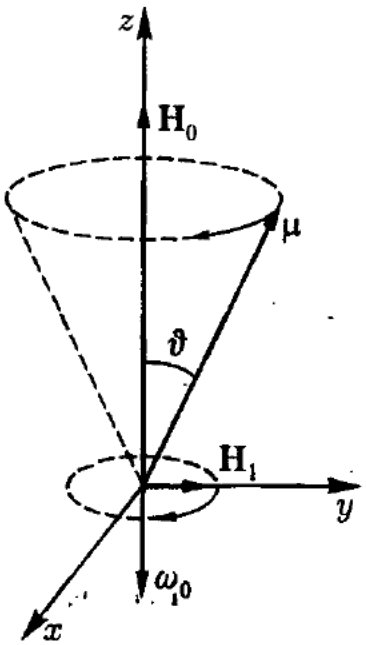



**Рис. 232.** Прецессия магнитного момента $\mu$ вокруг вектора $\mathbf{H}_0$ и схема включения поля $\mathbf{H}_1$

*Решение.* Поясним вкратце физический смысл ЯМР. Пусть ядра молекул имеют нескомпенсированный магнитный момент $\mu$, связанный с механическим моментом количества движения $\mathbf{p}$ соотношением $\mu = \gamma \mathbf{p}$, где $\gamma$ — гиромагнитное отношение $g$, умноженное на ядерный магнетон Бора $e\hbar/(2m_p c) = 5{,}05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Э. Если такой момент поместить в постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_0$, то классическое уравнение движения его под действием момента сил $\mu \times \mathbf{H}_0$ будет иметь вид

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} \equiv \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{p} = \mu \times \mathbf{H}_0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = \mu \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right),$$

откуда следует, что в стационарном случае вектор $\mu$ прецессирует вокруг $\mathbf{H}_0$ (рис. 232) с угловой скоростью

$$\omega_0 = -\gamma \mathbf{H}_0.$$

Пусть теперь перпендикулярно к полю $\mathbf{H}_0$ включено слабое магнитное поле $\mathbf{H}_1$, $|\mathbf{H}_1| \ll |\mathbf{H}_0|$, вращающееся в том же направлении с регулируемой угловой скоростью $\omega'$. Тогда при $\omega' \sim \omega_0$ будет наблюдаться резонанс, ширина и амплитуда которого позволят оценить на эксперименте параметры, характеризующие релаксационные процессы в системах, состоящих из молекул рассматриваемого типа.

На эксперименте поле $\mathbf{H}_1$ не вращается, включается просто гармоническое поле

$$H_\perp = 2H_1 \cos(\omega t) = H_+ + H_- = H_1 e^{-i\omega t} + H_1 e^{i\omega t},$$

которое можно представить как сумму двух вращающихся в противоположных направлениях полей, причем в «резонансе» будет участвовать та часть, которая вращается в направлении вращения прецессии $\omega$,

$$H_+ = H_1 \cos(\omega t) - iH_1 \sin(\omega t), \quad H_x = H_1 \cos(\omega t), \quad H_y = -H_1 \sin(\omega t).$$

Рассматривая систему таких молекул, будем считать ее плотность $n = N/V$ постоянной и исследовать эволюцию не вектора $\mu$, а намагничения $\mathbf{M} = n\mu$ (т. е. магнитного момента 1 см$^3$ системы). Релаксационные механизмы (их из общих физических соображений по крайней мере два: спин-решеточное взаимодействие и спин-спиновое взаимодействие)

будем характеризовать с помощью конструкций типа релаксационного члена в уравнении § 3 с двумя параметрами $\tau_1 = \tau_\parallel$ и $\tau_2 = \tau_\perp$, характеризующими скорость релаксации среднего намагничения системы $M_z$ к равновесному значению $M_0 = \chi H_0$ и скорость релаксации перпендикулярных составляющих намагничения к нулю:

$$\left(\frac{\partial M_z}{\partial t}\right)_{\text{рел}} = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1}, \quad \left(\frac{\partial M_x}{\partial t}\right)_{\text{рел}} = -\frac{M_x}{\tau_2}, \quad \left(\frac{\partial M_y}{\partial t}\right)_{\text{рел}} = -\frac{M_y}{\tau_2}.$$

Как показывают эксперименты по наблюдению ЯМР, время $\tau_1$ имеет порядок от долей секунды ($10^{-4}$) до нескольких часов, а $\tau_2 \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ с.

Ввиду того что величины $\tau$ для разных компонент M предполагаются различными, запишем уравнение движения для магнитного момента по компонентам. Внешнее поле $\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + \mathrm{H}_1$ положим равным

$$\mathrm{H}_0 = (0, 0, H_0), \quad \mathrm{H}_1 = \mathrm{i}H_1 \cos(\omega t) - \mathrm{j}H_1 \sin(\omega t) = (H_1 \cos(\omega t), -H_1 \sin(\omega t), 0).$$

Тогда система уравнений (уравнения Блоха) для $(M_x, M_y, M_z)$ примет вид

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathrm{M} \times \mathrm{H})_x - \frac{M_x}{\tau_2} = \gamma\left(M_y H_0 - M_z H_1 \sin(\omega t)\right) - \frac{M_x}{\tau_2},$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathrm{M} \times \mathrm{H})_y - \frac{M_y}{\tau_2} = \gamma\left(M_z H_1 \cos(\omega t) - M_x H_0\right) - \frac{M_y}{\tau_2},$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathrm{M} \times \mathrm{H})_z - \frac{M_z - M_0}{\tau_1} = -\gamma\left(M_x H_1 \sin(\omega t) + M_y H_1 \cos(\omega t)\right) - \frac{M_z - M_0}{\tau_1}.$$

Вместо $M_x$ и $M_y$ введем величины $M_\pm = M_x \pm iM_y$, тогда

$$\frac{dM_+}{dt} = \gamma\left(-iM_+ H_0 + iM_z H_1 e^{-i\omega t}\right) - \frac{M_+}{\tau_2}$$

(уравнение для $M_- = M_+^*$ комплексно сопряжено этому уравнению). Полагая $M_+(t) = m_+ \cdot e^{-i\omega t}$, получаем алгебраическое линейное уравнение для амплитуды $m_+$, решив которое, получаем

$$M_+ = \frac{\gamma H_1 M_z}{\omega_0 - \omega - i\tau_2^{-1}} e^{-i\omega t} = \frac{\gamma M_z H_1}{\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/\tau_2)^2}} e^{-i(\omega t - \varphi)},$$

где сдвиг фазы стационарного колебания величин $M_x$ и $M_y$ удовлетворяет соотношению

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\tau_2(\omega_0 - \omega)}.$$

С помощью полученного выражения можно получить

$$M_x = \operatorname{Re} M_+, \quad M_y = \operatorname{Im} M_+$$

и рассчитать величину

$$M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t) = \frac{\gamma H_1 M_z}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/\tau_2)^2} \cdot \frac{1}{\tau_2},$$

стоящую в правой части уравнения для $M_z$. После указанной подстановки уравнение для $M_z$ становится замкнутым линейным уравнением явно релаксационного типа. На характере этой релаксации мы остановимся в следующей задаче, сейчас же, интересуясь стационарным решением, положим $\partial M_z/\partial t = 0$, тогда измеряемая в стационарном режиме величина магнитного момента $M_z$ (т.е. намагничения системы) будет равна

$$(M_z)_{\text{стац}} = M_0 \frac{(\omega_0 - \omega)^2 \tau_2^2 + 1}{(\omega_0 - \omega)^2 \tau_2^2 + 1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}.$$

Остается только технически «доработать» полученный результат. Заметим, что в этой формуле $\omega$ и $H_1$ — две регулируемые на эксперименте величины, а параметры $\tau_1$ и $\tau_2$ — это то, что хотелось бы определить.

Введем в соответствие с § 3 гл. 4 динамическую восприимчивость $\chi(\omega)$:

$$M_+(\omega) = \chi(\omega)H_+(\omega) = \frac{\gamma M_z}{\sqrt{(\omega_0-\omega)^2 + (1/\tau_2)^2}} e^{i\varphi} \cdot H_+$$

и выделим в ней действительную и мнимую части, $\chi = \chi' + i\chi''$,

$$\chi' = \frac{\gamma M_0(\omega_0-\omega)\tau_2^2}{(\omega_0-\omega)^2\tau_2^2 + 1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1\tau_2}, \quad \chi'' = \frac{\gamma M_0 \tau_2}{(\omega_0-\omega)^2\tau_2^2 + 1 + \gamma^2 H_1^2\tau_1\tau_2}.$$

Напомним, как часть $\chi''(\omega)$ связана с диссипативными потерями в системе. Напишем первое начало термодинамики для 1 см$^3$ системы в форме

$$\delta Q = d\mathcal{E}_H - \mathrm{M}\, d\mathrm{H}.$$

Интегрируя обе части равенства по времени, получим для средней за период $T = 2\pi/\omega$ скорости выделения тепла в 1 см$^3$ системы

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{1}{T}\oint \delta Q = -\frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega} (M_x\, dH_x + M_y\, dH_y) = -\frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega} \mathrm{Re}\,(M_+^*\, dH_+).$$

Учитывая, что

$$dH_+ = -i\omega H_+\, dt, \quad M_+^* = (\chi' - i\chi'')H_+^*, \quad H_+^* H_+ = H_1^2,$$

получим

$$\mathcal{N}(\omega) = \omega H_1^2 \chi''.$$

Полагая

$$M_0 = \chi_0 H_0, \quad \omega_0 = \gamma H_0 \quad \text{и} \quad M_0 = \frac{\chi_0\omega_0}{\gamma},$$

получаем окончательно для мощности тепловых потерь

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{1}{T}\oint \delta Q = \omega_0\chi_0 H_1^2 \frac{\omega\tau_2}{(\omega-\omega_0)^2\tau_2^2 + 1 + \gamma^2 H_1^2\tau_1\tau_2}.$$

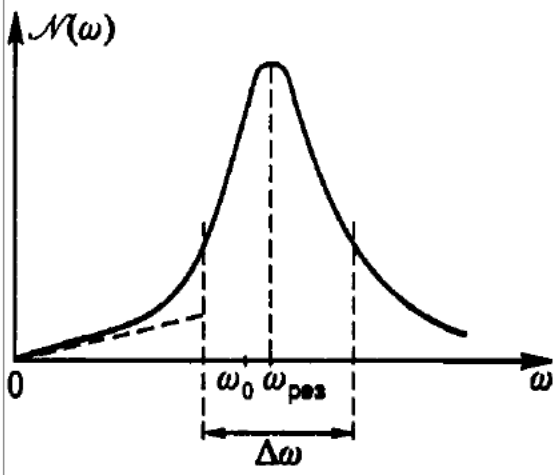



**Рис. 233.** График зависимости от частоты внешнего полл мощности тепловых потерь при ЯМР

Резонансная частота (рис. 233) оказывается относительно $\omega_0$ несколько сдвинутой:

$$\omega_{рез}^2 = \omega_0^2 + \frac{1 + \gamma^2 H_1^2\tau_1\tau_2}{\tau_2^2},$$

а ширина резонансного максимума имеет порядок

$$\Delta\omega \cong \sqrt{\frac{1}{\tau_2^2} + \gamma^2 H_1^2 \frac{\tau_1}{\tau_2}}.$$

В случае слабого возбуждающего поля $H_1$, такого, что $\gamma^2 H_1^2\tau_1\tau_2 \ll 1$, ширина $\Delta\omega$ непосредственно выражается через время релаксации $\tau_2$:

$$\Delta\omega \cong \frac{1}{\tau_2}.$$

Порядок этой величины оказывается равным $\Delta\omega \sim 10^5\ \mathrm{с}^{-1}$ ($\tau_2 \sim 10^{-5}$ с), резонансная же частота имеет порядок $\omega_0 \sim \gamma H \sim 10^{-24}\cdot 10^4/10^{-27} = 10^7\ \mathrm{с}^{-1}$, амплитудный множитель в $\mathcal{N}(\omega)$ $\tau_2\omega_0 \sim 10^2 \gg 1$, т. е. максимум поглощения $\mathcal{N}(\omega)$ очень узкий и высокий.

В случае более сильных полей, таких, что $10^4 \gg \gamma^2 H_1^2\tau_1\tau_2 \gg 1$, максимум $\mathcal{N}(\omega)$ значительно расширяется в зависимости от величины $\tau_1$,

$$\Delta\omega \sim \gamma H_1 \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \gg \frac{1}{\tau_2}.$$

Так как время $\tau_1$, связанное с релаксацией среднего намагничения $M_z$ к значению $M_0$, является характеристикой взаимодействия «газа» ядерных моментов с термостатом (с тепловым движением, например, кристаллической решетки), то значительное отличие $\tau_1$ от $\tau_2$ ($\tau_1$ превышает $\tau_2$ на несколько порядков) указывает на возможность установления в короткий по сравнению с $\tau_1$ срок равновесия в системе ядерных спинов отдельно (т. е. без установления их равновесия с решеткой). Получаются как бы две пространственно совмещенные, но «изолированные» в термодинамическом смысле друг от друга квазиравновесные системы, характеризуемые разными температурами, и т. д. На возможность введения спиновой температуры, отличной от температуры решетки, указал в 1948 г. упомянутый нами выше Э. Парселл, он же в 1951 г. методом накачки энергии в спиновую систему достиг состояний с отрицательной спиновой температурой. ▷

**Задача 22.** Записать уравнение для матрицы плотности двухуровневой системы с релаксационным членом, включающим только два параметра, характеризующих релаксацию диагональных и недиагональных элементов матрицы $\rho$, в форме уравнения Блоха и исследовать общий характер эволюции системы.

*Решение.* Если два уровня связаны со спиновыми состояниями ядер, то эта задача в физическом отношении эквивалентна предыдущей (только та была классической). Однако мы не будем на этот раз конкретизировать систему, тем самым придавая задаче более общий характер (хотя и только «двухуровневый»).

Пусть гамильтониан изолированной системы $H_0$ имеет собственные функции $\psi_1$ и $\psi_2$ и собственные значения $E_1$ и $E_2$. Взаимодействие этой системы с другими, приводящее к переходам $1 \leftrightarrow 2$ с уровня на уровень, будем характеризовать недиагональным оператором $H_1$. В матричном представлении ($\psi_1$ и $\psi_2$ используются как базисные функции) имеем

$$H_{11} = (\psi_1^*, H\psi_1) = (\psi_1^*, H_0\psi_1) = E_1,$$
$$H_{22} = (\psi_2^*, H\psi_2) = (\psi_2^*, H_0\psi_2) = E_2 = E_1 + \hbar\Omega_0,$$
$$H_{12} = (\psi_1^*, H\psi_2) = (\psi_1^*, H_1\psi_2) = (\psi_2^*, H_1\psi_1)^* = \frac{1}{2}\hbar\gamma.$$

Уравнение с релаксационным членом для матрицы $\rho$ (см. замечание к § 3) имеет вид

$$\dot{\rho} = \frac{i}{\hbar}[H, \rho]_- - \Gamma(\rho - \rho_0), \quad \operatorname{Sp}\rho = \rho_{11} + \rho_{22} = 1,$$

где равновесная матрица плотности в случае $H_{12} = 0$

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} \rho_{11}^{(0)} & 0 \\ 0 & \rho_{22}^{(0)} \end{pmatrix}, \quad \rho_{11}^{(0)} = \frac{1}{1 + e^{-\hbar\Omega_0/\theta}}, \quad \rho_{22}^{(0)} = 1 - \rho_{11}^{(0)} = \frac{1}{1 + e^{\hbar\Omega_0/\theta}},$$

а релаксационный член согласно условию включает только два параметра $\Gamma_1 = 1/\tau_1$ и $\Gamma_2 = 1/\tau_2$:

$$\Gamma(\rho - \rho_0) = \begin{pmatrix} \Gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}) & \Gamma_2\rho_{12} \\ \Gamma_2\rho_{21} & \Gamma_1(\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)}) \end{pmatrix}.$$

Перемножая двухрядные матрицы $H$ и $\rho$ при вычислении их коммутатора, получаем уравнение движения для каждой из компонент матрицы $\rho$:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{1}{2}\gamma \cdot i(\rho_{21} - \rho_{12}) - \Gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}), \qquad \dot{\rho}_{22} = \frac{1}{2}\gamma \cdot i(\rho_{12} - \rho_{21}) - \Gamma_1(\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)}),$$

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{1}{2}\gamma \cdot i(\rho_{22} - \rho_{11}) - (i\Omega_0 + \Gamma_2)\rho_{12}, \qquad \dot{\rho}_{21} = \frac{1}{2}\gamma \cdot i(\rho_{11} - \rho_{22}) - (-i\Omega_0 + \Gamma_2)\rho_{21}.$$

Введем новые неизвестные функции

$$u = \rho_{12} + \rho_{21}, \quad v = i(\rho_{12} - \rho_{21}), \quad w = \rho_{22} - \rho_{11},$$

или обратно

$$\rho_{12} = \frac{1}{2}(u - iv), \quad \rho_{21} = \frac{1}{2}(u + iv), \quad \rho_{22} = \frac{1}{2}(1 + w), \quad \rho_{11} = 1 - \rho_{22} = \frac{1}{2}(1 - w).$$

Тогда система из трех уравнений

$$\dot{u} = -\Omega_0 v - \Gamma_2 u, \quad \dot{v} = -\gamma w + \Omega_0 u - \Gamma_2 v, \quad \dot{w} = \gamma v - \Gamma_1(w - w_0),$$

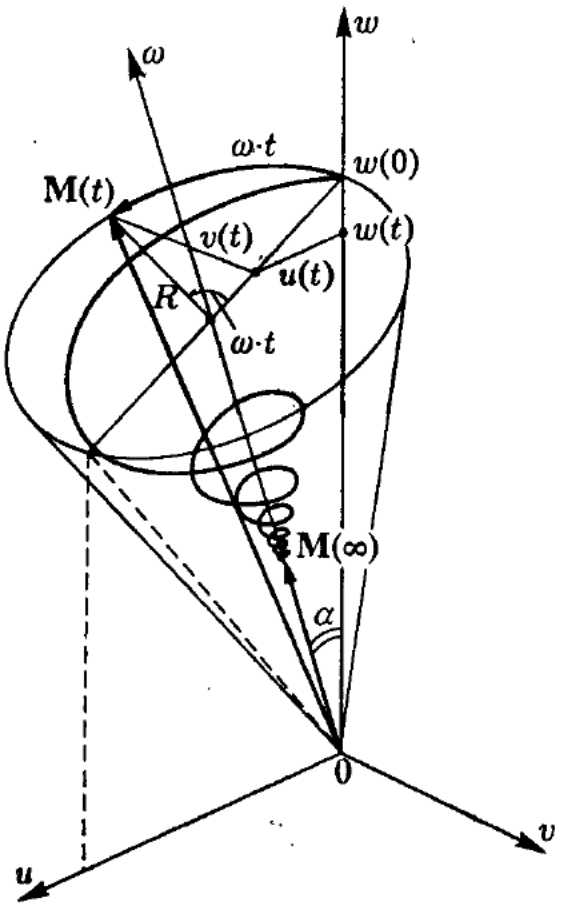



**Рис. 234.** Траектория конца вектора $\mathbf{M}(t)$ в пространстве $(u, v, w)$ в случае $\Gamma = 0$ (движение по окружности с угловой скоростью $\omega$) и в случае $\Gamma \neq 0$ (движение по скручивающейся к точке $\mathbf{M}(\infty)$ спирали)

если ввести для фигурирующих здесь величин векторные обозначения $\mathbf{M} = (u, v, w)$; $\mathbf{M}_0 = (0, 0, w_0)$; $\boldsymbol{\omega} = (\gamma, 0, \Omega_0)$, запишется в виде уравнения

$$\dot{\mathbf{M}} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} - \Gamma(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0),$$

где

$$\Gamma(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0) = (\Gamma_2 u, \Gamma_2 v, \Gamma_1(w - w_0)),$$

которое по форме полностью совпадает с тем уравнением Блоха, которое мы рассматривали в предыдущей задаче. Появление совершенно «классической» формы в чисто квантовой задаче воспринимается как счастливая случайность, которой, естественно, надо воспользоваться (основа этой «случайности» была заложена в матрице $\rho$, имеющей только три независимых элемента, из которых в конечном счете и был скомпонован вектор $\mathbf{M}$; для 3-уровневой системы этого бы уже не получилось). Наглядность блоховской задачи с ее прецессиями вектора $\mathbf{M}$ и т. д. позволяет сразу выяснить общий характер эволюции элементов матрицы $\rho$.

Рассмотрим сначала случай $\Gamma = 0$. Тогда модуль вектора $\mathbf{M}$ не меняется во времени:

$$\dot{M} = \omega M \sin\alpha = \text{const},$$

где

$$\omega = |\boldsymbol{\omega}| = \sqrt{\Omega_0^2 + \gamma^2}, \quad \sin\alpha = \frac{\gamma}{\omega},$$

а сам вектор $\mathbf{M}(t)$ описывает конус (рис. 234), ось которого $\boldsymbol{\omega}$ лежит в плоскости $(w, u)$, а образующая касается оси $w$. Если начальное условие задано,

$$w(0) \neq 0, \quad v(0) = u(0) = 0,$$

то радиус окружности, прочерчиваемой концом вектора $\mathbf{M}(t)$, равен

$$R = w(0)\sin\alpha = \frac{\gamma}{\omega} w(0).$$

С помощью геометрических построений, выполненных на рис. 234, сразу получаем

$$u(t) = R(1 - \cos(\omega t)) \cdot \cos\alpha = w(0)\frac{\gamma\Omega_0}{\omega^2}(1 - \cos(\omega t)),$$

$$v(t) = -R\sin(\omega t) = -w(0)\frac{\gamma}{\omega}\sin(\omega t),$$

$$w(t) = w(0) - R(1 - \cos(\omega t)) \cdot \sin\alpha = w(0)\left(1 - \frac{\gamma^2}{\omega^2}(1 - \cos(\omega t))\right).$$

Мы не будем выписывать элементы $\rho_{11}$, $\rho_{22} = 1 - \rho_{11}$ и $\rho_{12} = \rho_{21}^*$ матрицы $\rho$, предоставив это читателю, но заметим, что мы, по существу, получили решение известной квантовомеханической задачи: под действием $H_1$ $(\gamma \neq 0)$ периодически меняются квантовомеханические

вероятности $\psi_1^*\psi_1 = \rho_{11}$ и $\psi_2^*\psi_2 = 1 - \rho_{11}$ обнаружить систему в состояниях 1 и 2, причем частота, амплитуда и другие характеристики этих колебаний получены не в результате решения соответствующего уравнения Шредингера, а с помощью геометрического рассмотрения. В случае $\gamma = 0$ этого колебательного процесса вообще не будет (вектор $\omega$ лежит на оси $w$), при $\Omega_0 = 0$ (двукратно вырожденный уровень) угол $\alpha = \pi/2$, вектор $\mathbf{M}$ описывает окружность в плоскости $(v, w)$, и система целиком переходит из состояния 1 в 2 и обратно.

Если включить $\Gamma$, то характер движения существенно изменяется, приобретая релаксационный характер: траектория конца вектора $\mathbf{M}(t)$ (см. рис. 234) будет представлять собой спираль, скручивающуюся вдоль экспоненциальной «воронки» к предельной точке $\mathbf{M}(\infty)$. Координаты этой точки, соответствующей стационарному состоянию, мы рассчитаем в следующей задаче. К сожалению, уравнение движения для вектора $\mathbf{M}(t)$ в случае $\Gamma_1 \neq \Gamma_2$, представляющем физический интерес, аналитически не решаются точно. Мы рассмотрим частный случай такого решения в задаче 24. ▷

**Задача 23.** Найти предельное при $t \to \infty$ решение уравнения Блоха для вектора $\mathbf{M} = (u, v, w)$ в приближении двух аремен релаксации.

*Решение.* Считая, что релаксационные процессы завершились, т. е. $t \gg 1/\Gamma_1$ и $t \gg 1/\Gamma_2$, положим $\dot{u} = \dot{v} = \dot{w} = 0$. Тогда, обозначив компоненты предельного вектора $\mathbf{M}(\infty) = (U, V, W)$, имеем

$$0 = -\Omega_0 V - \Gamma_2 U,$$

$$0 = -\gamma W + \Omega_0 U - \Gamma_2 V,$$

$$0 = \gamma V - \Gamma_1 (W - w_0).$$

Решение этой системы алгебраических уравнений элементарно,

$$U = \frac{\gamma\Omega_0}{\Omega_0^2 + \Gamma_2^2 + \gamma^2\Gamma_2/\Gamma_1} \cdot w_0, \quad V = -\frac{\gamma\Gamma_2}{\Omega_0^2 + \Gamma_2^2 + \gamma^2\Gamma_2/\Gamma_1} \cdot w_0, \quad W = \frac{\Omega_0^2 + \Gamma_2^2}{\Omega_0^2 + \Gamma_2^2 + \gamma^2\Gamma_2/\Gamma_1} \cdot w_0.$$

В случае $\gamma = 0$ (т. е. при отсутствии возмущения $H_1 = 0$) это решение соответствует выписанному в задаче 22 выражению для равновесной матрицы $\rho_0$. При $\gamma \neq 0$ полученные выражения для $U$, $V$, $W$ соответствуют равновесному состоянию двухуровневой системы, характеризуемой полным гамильтонианом $H_0 + H_1$ (точное решение равновесной задачи). В случае $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$ решения несколько упростятся:

$$U = \frac{\gamma\Omega_0}{\omega^2 + \Gamma^2} \cdot w_0, \quad V = -\frac{\gamma\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \cdot w_0, \quad W = \frac{\Omega_0^2 + \Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \cdot w_0.$$

Заметим еще, что в случае $\Gamma \to 0$ предельный вектор $\mathbf{M}(\infty)$ располагается вдоль вектора $\omega$:

$$V\big|_{\Gamma\to 0} \to 0, \quad \left.\frac{U}{W}\right|_{\Gamma\to 0} \to \frac{\gamma}{\omega} = \sin\alpha.$$ ▷

**Задача 24.** Решить релаксационное уравнение Блоха в частном случае $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$, считая начальные значения компонент вектора $\mathbf{M}(0)$ заданными.

*Решение.* Введем величину $\widetilde{\mathbf{M}} = \mathbf{M} - \mathbf{M}(\infty)$, характеризующую отклонение вектора $\mathbf{M}(t)$ от своего предельного значения. Так как в рассматриваемом частном случае релаксационный процесс характеризуется одним параметром $\Gamma$ для всех компонент этого вектора, то, положив

$$\widetilde{\mathbf{M}}(t) = e^{-\Gamma t}\mathbf{r}(t),$$

получаем для компонент вектора $\mathbf{r}$ согласно уравнению Блоха (см. задачу 22)

$$\dot{x} = -\Omega_0 y, \quad \dot{y} = -\gamma z + \Omega_0 x, \quad \dot{z} = \gamma y.$$

Эти уравнения совпадают с уравнениями незатухающей прецессии вектора $\mathbf{M}(t)$ ($\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$), которые мы рассматривали в задаче 22 с определенными начальными условиями.

Несложно получить и общее их решение

$$x(t) = -A\frac{\Omega_0}{\omega}\sin(\omega t) + B\frac{\Omega_0}{\omega}\cos(\omega t) + \frac{\gamma}{\omega}C,$$

$$y(t) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t),$$

$$z(t) = A\frac{\gamma}{\omega}\sin(\omega t) - B\frac{\gamma}{\omega}\cos(\omega t) + \frac{\Omega_0}{\omega}C,$$

где $\omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \gamma^2}$, а константы $A$, $B$, $C$ определяются с помощью начального условия

$$\mathbf{M}(0) = \mathbf{r}(0) + \mathbf{M}(\infty) = (u(0), v(0), w(0)),$$

которое дает

$$A = v(0) - V, \quad B = \frac{\omega}{\Omega}(u(0) - U) - \frac{\gamma}{\omega}(w(0) - W), \quad C = \frac{\gamma}{\omega}(u(0) - U) + \frac{\Omega}{\omega}(w(0) - W).$$

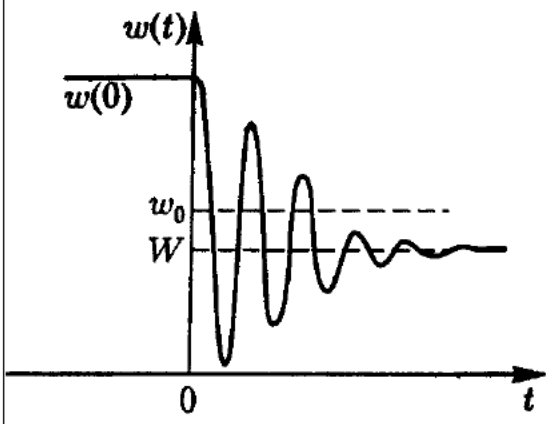



**Рис. 235.** Релаксация разности заселенностей $w(t)$ в задаче с начальным условием

Полученное решение определяет ту скручивающуюся спираль, изображенную на рис. 234, по которой движется конец вектора $\mathbf{M}(t)$. Чтобы сделать полученное решение более наглядным, положим $\gamma \ll \Omega_0$, $\omega \sim \Omega_0$, $W \cong w_0$, $U \cong 0$, $V \cong 0$, а начальные условия выберем, как в задаче 22, $u(0) = v(0) = 0$, $w(0) \neq 0$. Тогда

$$u = e^{-\Gamma t}\frac{\Omega_0\gamma}{\omega^2}(1 - \cos(\omega t))(w(0) - W) + U,$$

$$v = e^{-\Gamma t}\left(-\frac{\gamma}{\omega}\sin(\omega t)\right)(w(0) - W) + V,$$

$$w = e^{-\Gamma t}\left(1 - \frac{\gamma^2}{\omega^2}(1 - \cos(\omega t))\right)(w(0) - W) + W.$$

На рис. 235 изображен график величины $w(t) = \rho_{22} - \rho_{11}$, характеризующей разность заселенностей уровней (графики для $u(t)$ и $v(t)$ аналогичны) с характерными всплесками, при резком изменении в момент $t = 0$ приготовленного при $t < 0$ стационарного состояния $\mathbf{M}(0)$ на предельное $\mathbf{M}(\infty)$. Возможность приготовить состояние $\mathbf{M}(0)$ будет обсуждена в задаче 26. ▷

**Задача 25.** Рассмотреть релаксационный процесс, происходящий в системе, в которой состояния 1 и 2 вырождены по энергии (случай $\Omega_0 = 0$).

*Решение.* В случае $\Omega_0 = 0$ система уравнений для компонент $\mathbf{M}(t)$ распадается на независимое уравнение для $u(t)$ и систему уравнений для $v(t)$ и $w(t)$:

$$\dot{u} = -\Gamma_2 u, \quad \begin{cases} \dot{v} = -\gamma w - \Gamma_2 v, \\ \dot{w} = \gamma v - \Gamma_1(w - w_0). \end{cases}$$

Исключая $v$ с помощью последнего уравнения, получаем для $w(t)$ стандартное уравнение теории колебаний

$$\ddot{w} + (\Gamma_1 + \Gamma_2)\dot{w} + (\gamma^2 + \Gamma_1\Gamma_2)w - \Gamma_1\Gamma_2 w_0 = 0.$$

Общее решение исходной системы уравнений имеет вид

$$u(t) = A\exp\{-\Gamma_2 t\},$$

$$v(t) = \exp\left\{-\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}t\right\}\left[\left(\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2\gamma}C - \frac{\omega}{\gamma}B\right)\sin(\omega t) + \left(\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2\gamma}B - \frac{\omega}{\gamma}C\right)\cos(\omega t)\right] + V,$$

$$w(t) = \exp\left\{-\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}t\right\}(B\cos(\omega t) + C\sin(\omega t)) + W,$$

где

$$\omega = \sqrt{\gamma^2 - \left(\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2}\right)^2}, \quad V = v(\infty) = -\frac{\Gamma_1 \gamma}{\Gamma_1 \Gamma_2 + \gamma^2} \cdot w_0,$$

$$W = w(\infty) = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 \Gamma_2 + \gamma^2} \cdot w_0.$$

Накладывая начальное условие $\mathbf{M}(0) = (u(0), v(0), w(0))$, получаем

$$A = u(0), \quad B = w(0) - W,$$

$$C = \frac{\gamma}{\omega}\left[v(0) - V - \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2\gamma}(w(0) - W)\right].$$

На рис. 236 представлеио решение, когда компоненты $v$ и $w$ вектора $\mathbf{M}(t)$ осциллируют (компонента $u$ всегда релаксирует по экспоненте). В зависимости от величин $\Gamma_1$ и $\Gamma_2$ возможна и целиком апериодическая релаксация, когда $\gamma < |(\Gamma_1 - \Gamma_2)/2|$. ▷

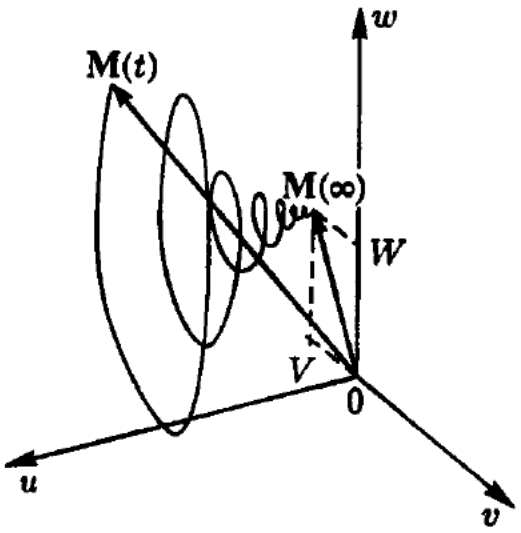



**Рис. 236.** Релаксационный процесс в системе с вырожденным уровнем энергии

**Задача 26.** Записать уравнение движения для матрицы плотности двухуровневой системы, рассмотренной в задаче 22, с учетом иакачки со стороиы виешнего периодического поля и исследовать характер релаксациоииых процессов в системе.

*Решение.* При рассмотрении системы двухуровневых молекул, взаимодействующих с внешним периодическим полем (в частности, с лазерным излучением) возникает ряд дополнительных проблем: падающее излучение (длина волны порядка $10^3$ Å) возбуждает молекулы не одновременно, эффекты запаздываиия достаточно ощутимы; излучение взаимодействует с молекулами, двигающимися с определенными скоростями, по которым нужио произвести усреднение (с помощью, например, максвелловского распределения) и определить допплеровское расширение линий, и т. д. Эти эффекты на эксперименте прослеживаются достаточно четко, техника их учета разработана, но для нас они все же будут являться побочными (тем более, что все это требует развития соответствующих приближенных методов), и мы, как и в предыдущих задачах, будет рассматривать как бы одну неподвижную молекулу системы.

Представим падающее на двухуровиевую молекулу электромагнитное излучение как

$$E_{\text{пад}} = E_0 \cos(\Omega t - kx) = E_0 \cos(\Omega t).$$

Его взаимодействие с дипольным моментом молекулы добавляет в гамильтониан системы член $\tilde{H}_1 = -\mu \mathbf{E}$, недиагональный матричный элемент которого мы обозначим как

$$\tilde{\gamma} \equiv \tilde{H}_{12} = -\mu_{12}\frac{E_0}{\hbar}.$$

Как правило, интенсивность виешиего воздействия настолько велика, что $|\tilde{\gamma}| \gg |\gamma|$, и в присутствии внешнего поля члены, пропорциональные $\gamma$, оказываются поправочными.

Уравнения, полученные в задаче 22, в связи с появлением $\tilde{H}_1$ получают добавку (мы выпишем только два основных уравнения)

$$\dot{\rho}_{11} = i\left(\frac{\gamma}{2} + \tilde{\gamma}\cos(\Omega t)\right)(\rho_{21} - \rho_{12}) - \Gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}),$$

$$\dot{\rho}_{12} = i\frac{\gamma}{2}(\rho_{22} - \rho_{11}) + i\tilde{\gamma}(\rho_{22} - \rho_{11})\cos(\Omega t) - (i\Omega_0 + \Gamma_2)\rho_{12}.$$

Они, конечно, точно не решаются. Чтобы как-то упростить их, постараемся избавиться от членов с $\cos(\Omega t)$. Для этого преобразуем элемент $\rho_{12}$

$$\rho_{12} = \tilde{\rho}_{12} e^{-i\Omega t}, \quad \dot{\rho}_{12} = \dot{\tilde{\rho}}_{12} e^{-i\Omega t} - i\Omega \tilde{\rho}_{12} e^{-i\Omega t}.$$

Тогда

$$\dot{\rho}_{11} = i\frac{\gamma}{2}\left(\tilde{\rho}_{21} e^{i\Omega t} - \tilde{\rho}_{12} e^{-i\Omega t}\right) + i\frac{\tilde{\gamma}}{2}\left(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21} e^{i2\Omega t} - \tilde{\rho}_{12} e^{-i2\Omega t}\right) - \Gamma_1\left(\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}\right),$$

$$\dot{\rho}_{12} = i\frac{\gamma}{2}(\rho_{22} - \rho_{11}) e^{i\Omega t} + i\frac{\tilde{\gamma}}{2}(\rho_{22} - \rho_{11})(1 + e^{-i2\Omega t}) - (i(\Omega_0 - \Omega) + \Gamma_2)\tilde{\rho}_{12}.$$

Если в этом уравнении пренебречь «быстрыми осцилляциями» (т. е. опустить члены $\sim e^{\pm i\Omega t}$), иными словами, перейти к более грубой шкале времени, усреднив по периоду внешнего поля, то получим (ценой полной потери изначальной $\gamma$)

$$\dot{\rho}_{11} = i\frac{\tilde{\gamma}}{2}(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) - \Gamma\left(\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}\right),$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12} = i\frac{\tilde{\gamma}}{2}(\rho_{22} - \rho_{11}) - (i\tilde{\Omega} + \Gamma_2)\tilde{\rho}_{12},$$

где $\tilde{\Omega} = \Omega_0 - \Omega$. Эти уравнения с точностью до обозначений $\Omega$ и $\gamma$ полностью совпадают с уравнениями, которые мы записывали в форме уравнения Блоха и рассматривали в частных случаях в задачах 22–25. Повторять эти исследования нет необходимости.

Отметим, что включение внешнего поля изменяет предельные значения для компонент вектора $\mathbf{M}$, для получения которых в формулах, полученных в задаче 23, надо сделать замену $\Omega \to \tilde{\Omega}$, $\gamma \to \tilde{\gamma}$, так что с помощью накачки можно «приготовить» состояние $\tilde{\mathbf{M}}(\infty)$, которое будет исходным $\mathbf{M}(0)$ для свободной системы.

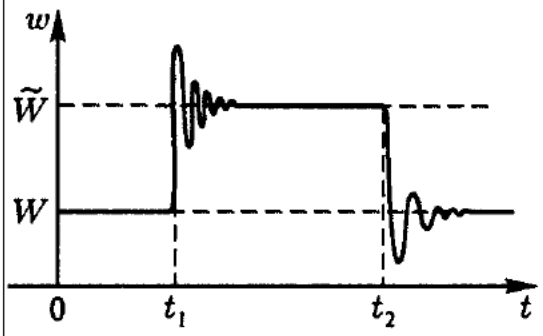



**Рис. 237.** Реакция системы на мгновенное включение ($t = t_1$) и выключение ($t = t_2$) внешнего периодического поля

Если частота внешнего поля совпадает с частотой $\Omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$, $\Omega \cong \Omega_0$, то реализуется случай $\tilde{\Omega} = 0$, рассмотренный в задаче 25, и включение накачивающего поля (на рис. 237 в момент $t = t_1$) приводит к появлению в решении осциллирующего с частотой

$$\tilde{\omega} = \sqrt{\tilde{\gamma}^2 - \left(\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2}\right)^2} \sim \tilde{\gamma}$$

экспоненциального хвоста, а выключение его (момент $t = t_2$) — к осцилляциям с частотой, близкой к $\Omega_0$.

Рассмотрение случаев, когда $\tilde{\gamma}$ соизмеримо с $\gamma$, поле включается не мгновенно, параметры $\Gamma_1$, $\Gamma_2$ и другие имеют произвольные значения и т. д., аналитически провести не удается. ▷

**Задача 27.** В системе ядерных моментов, рассмотренной в задаче 21, исследовать динамику реализации явления «спиновое эхо».

*Решение.* В рассматриваемой нами системе, когда время спин-решеточной релаксации $\tau_1$ (оно же — время релаксации продольной составляющей вектора намагничения $M_z$ к равновесному значению $M_z = \chi H_z$) значительно превышает время спин-спиновой релаксации $\tau_2$ (время релаксации поперечных составляющих намагничения $M_x$ и $M_y$ к нулю), на временах $t \ll \tau_1$ помимо возможности при $t \gg \tau_2$ введения «спиновой температуры», которая может заметно отличаться от температуры решетки (или термостата) и даже принимать отрицательные значения (см. т. 2, задачи к гл. 2, § 9), наблюдается еще один специфический для данной системы эффект, который получил название «спиновое эхо».

Смысл этого явления в упрощенной схематической интерпретации можно пояснить следующим образом. Предположим, что система магнитных моментов помещена в сильное

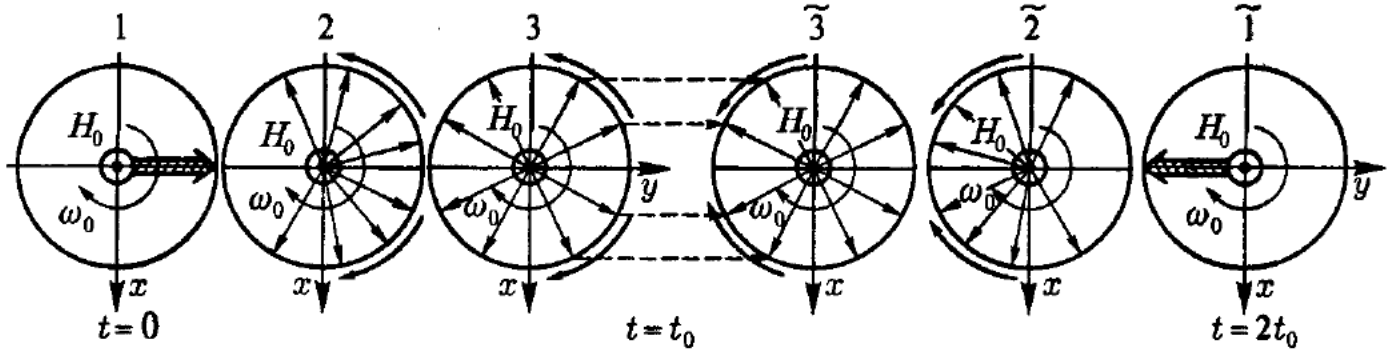



**Рис. 238.** (1–2–3) — процесс релаксации поперечного магнитного момента $M_\perp = M_y$, заданного при $t = 0$, к нулевому суммарному значению; (3–$\widetilde{3}$) — момент $t = t_0$ — отражение $y$-компонент всех ядерных магнитных моментов системы; ($\widetilde{3}$–$\widetilde{2}$–$\widetilde{1}$) — процесс обратной релаксации с образованием к моменту $t = 2t_0$ «спинового эха» — первоначальной величины поперечной намагниченности

постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$, направленное по оси $z$, и что в момент $t = 0$ все эти моменты были направлены вдоль оси $y$, образуя в сумме поперечное намагничение $M_\perp$ (как создать такое начальное состояние системы, мы расскажем несколько позже). Все эти моменты принадлежат разным ядрам, расположенным, например, по узлам кристаллической решетки. На рис. 238-1 начала всех векторов магнитных моментов совмещены в точке 0, а их сумма изображена жирной стрелкой. В поле $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ этот суммарный момент будет прецессировать в плоскости $(x, y)$ с угловой скоростью $\omega_0 = \gamma H_0$ (см. задачу 21). Однако вследствие спин-спинового взаимодействия время жизни этого упорядоченного состояния магнитных моментов имеет порядок $\tau_2$. Процесс разрушения этого состояния представлен на рис. 238-2 и 238-3: в результате взаимодействия друг с другом часть ядерных спинов начнет прецессировать с угловой скоростью, большей $\omega_0$, часть — с меньшей $\omega_0$. В системе координат, вращающейся точно с угловой скоростью $\omega_0$, концы векторов первых из этих моментов будут сползать в нижнюю часть окружности, вторые, отставая, — в верхнюю, так что их геометрическая сумма будет все время уменьшаться (в положении 238-3 она практически равна нулю, $M_\perp \cong 0$).

Заметим, что так как мы рассматриваем процесс в течение отрезка времени $t \ll \tau_1$, то релаксация намагничения в $z$-направлении незначительна, и ей можно пренебречь: первоначальный вектор $\mathbf{M}_\perp$ с течением времени раскрывается как веер в плоскости $(x, y)$ без образования $z$-компонент.

Если в некоторый момент времени $t_0$ (величина $t_0 \ll \tau_1$, но по отношению к $\tau_2$ может быть любой, $t_0 \gtrless \tau_2$) мгновенно отразить у всех ядерных моментов $y$-компоненты (как это практически осуществляется, мы укажем несколько позже), то получится картинка 238-$\widetilde{3}$, зеркальная по отношению к 238-3 (отражение в плоскости $y = 0$), на которой концы опережающих $\omega_0$ моментов будут расположены по-прежнему в нижней полуокружности, а отстающих — в верхней. Но теперь они будут двигаться уже навстречу друг другу, зеркально повторяя все промежуточные состояния 238-$\widetilde{2}$, пока в момент времени $2t_0$ веер этих векторов полностью не сложится, образуя первоначальную величину поперечного магнитного момента $M_\perp$ (во вращающейся системе он направлен как бы против оси $y$). Этот магнитный отклик системы, воспроизводящий (после операции «отражения» в момент $t_0$) в первоначальной своей величине перед тем практически уже исчезнувший магнитный момент системы, получил название *спиновое эхо*.

Дальнейшая при $t > 2t_0$ релаксация этого воссоздавшегося импульса упорядочения происходит (если не делать еще дополнительных переключений) нормальным путем к значению $M_\perp = 0$. Описанное выше явление магнитного отклика было экспериментально открыто в 1950 году и стало называться эффектом Е. Хана (E. L. Hahn) или спиновым эхом.

Теперь рассмотрим более подробно, как описанная выше в «теоретическом» плане ситуация реализуется практически. Так как сам процесс формирования эха распадается на ряд динамических этапов, связанных с изменением пространственной ориентации магнитных моментов, то целесообразно представить их в виде соответствующей последовательности рисунков с пояснениями.

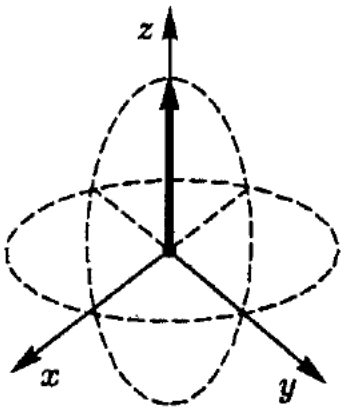



**Рис. 239-1.** $t < 0$. Сильное магнитное поле $\mathbf{H_0} = (0, 0, H_0)$ за время, превышающее $\tau_1$, приводит систему в состояние максимальной намагниченности: спины всех ядер направлены вдоль оси $z$. Их сумма изображена жирной стрелкой

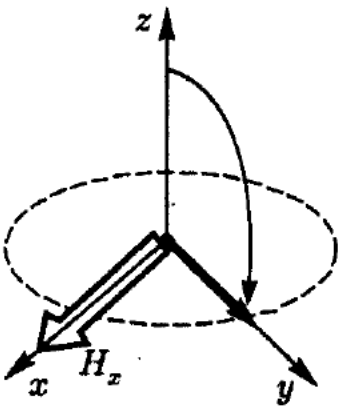



**Рис. 239-2.** $t = 0$. Очень короткий импульс магнитного поля $H_x$ (пренебрежимо малой длительности $T_x/4 = \pi/(2\omega_x) = \pi/(2\gamma H_x) \ll \tau_2$) поворачивает все магнитные моменты ядер на 90°: создается полностью упорядоченное состояние поперечного намагничения, соответствующее исходному 238-1 в нашем предварительном рассмотрении

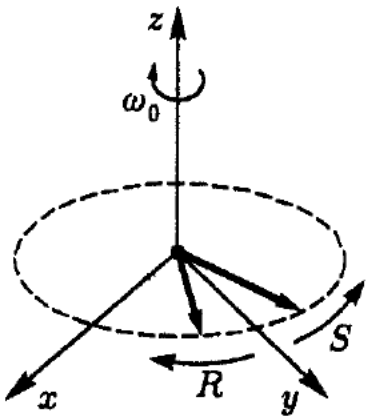



**Рис. 239-3.** $0 < t < t_1$. Все дальнейшее рассмотрение, как и в схеме, приведенной на рис. 238, производится во вращающейся с угловой скоростью $\omega_0 = \gamma H_0$ системе координат. Поперечное намагничение релаксирует в соответствии с рис. 238-2 и 238-3. Из веера магнитных моментов на рис. 239-3 изображены один «быстрый» ($R$), вращающийся с угловой скоростью $\omega_R > \omega_0$, и один «медленный» ($S$) со скоростью $\omega_S < \omega_0$

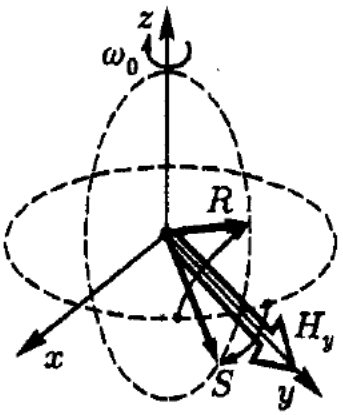



**Рис. 239-4.** $t = t_1$ ($t_1 \gtrsim \tau_2$, но $t_1 \ll \tau_1$). Очень короткий импульс магнитного поля $H_y$ (длительностью $\pi/(2\gamma H_y) \ll \tau_2$) поворачивает все магнитные моменты ядер на 90°: весь веер векторов оказывается в плоскости $(y, z)$, быстрые — сверху, медленные — снизу

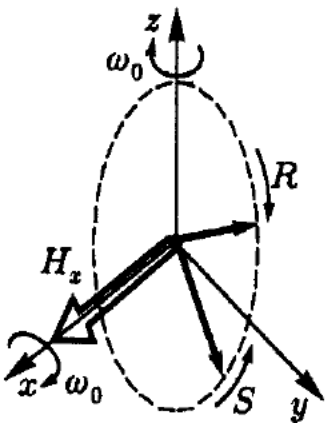



**Рис. 239-5.** В момент времени $t = t_1$ включается до момента $t = 3t_1$ постоянное магнитное поле $H_x$ (тоже вращающееся вокруг оси $z$ с угловой скоростью $\omega_0$), в котором магнитные моменты $R$ и $S$, прецессируя по часовой стрелке вокруг оси $x$, начинают сближаться друг с другом

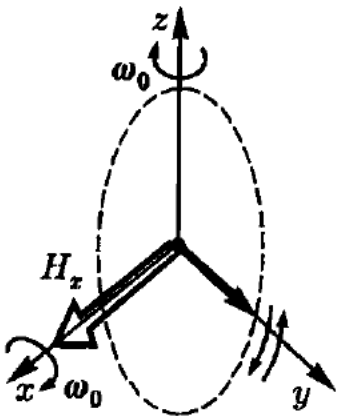



**Рис. 239-6.** $t = 2t_1$. Быстрые $(R)$ и медленные $(S)$ моменты сходятся вместе, их веер складывается, и возникает промежуточное упорядоченное по спинам «дважды» вращающееся эхо

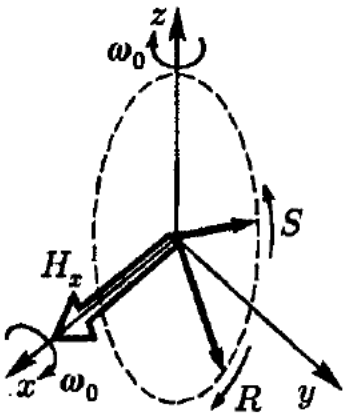



**Рис. 239-7.** $2t_1 < t < 3t_1$. Векторы $R$ и $S$ снова расходятся, образуя в дважды вращающейся плоскости $(y, z)$ раскрывающийся веер

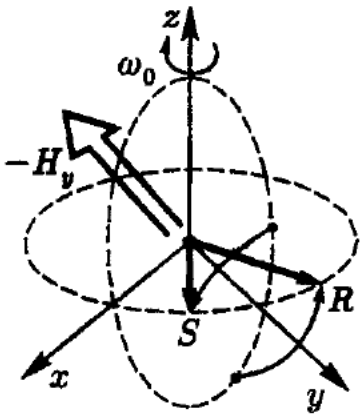



**Рис. 239-8.** $t = 3t_1$. Очень короткий импульс магнитного поля $-H_y$, направленный против оси $y$ (длительностью $\pi/(2\gamma H_y) \ll \tau_2$), поворачивает весь веер моментов на 90°, возвращая его в плоскость $(x, y)$, но так, что быстрые моменты $(R)$ оказываются сзади медленных $(S)$

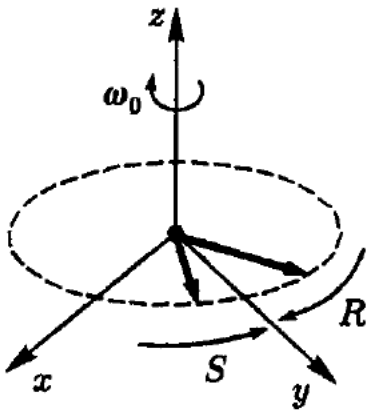



**Рис. 239-9.** $t > 3t_1$. $R$- и $S$-векторы начинают сходиться вместе

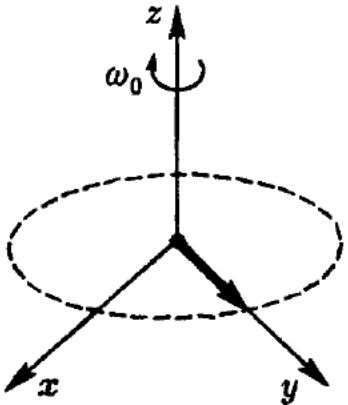



**Рис. 239-10.** $t = 4t_1$. Веер магнитных моментов ядер полностью сложился: образовалось упорядоченное состояние спинов, соответствующее максимальному значению поперечной намагниченности и повторяющее начальное состояние системы при $t = 0$

Заметим, что совокупность совершенных в интервале $t_1 < t < 3t_1$ этапов 239-4–239-8 эквивалентна переворачиванию на 180° веера моментов на плоскости $(x, y)$ из положения 239-3 в положение 239-8, что в предварительной схеме соответствует переходу в момент $t_0$ из положения системы 238-3 в «зеркальное» состояние $238\text{-}\bar{3}$.

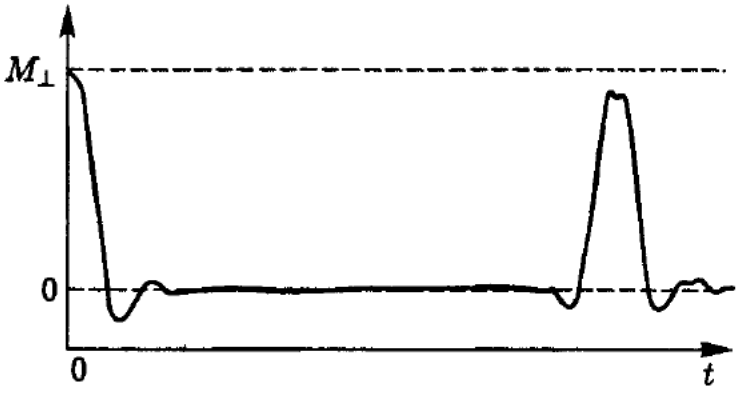



**Рис. 240.** Спиновое эхо, полученное в работе Рима—Пайнса—Ванга

Приведенная на рис. 239-1–239-10 схема была экспериментально реализована в качестве одного из возможных вариантов спинового эха в 1971 г. американскими физиками У. Римом, А. Пайнсом и Дж. Вангом (W. Rhim, A. Pines, J. Wang). Результат измерения магнитного момента системы приведен на рис. 240. Время $t_1$ было выбрано равным $t_1 = 88$ мкс (на целый порядок больше времени спин-спиновой релаксации $\tau_2$). Воспроизведение импульса намагничения, произошедшее через 350 мкс $\cong 4t_1$, оказалось достаточно убедительным (небольшое снижение пика возникает за счет неучтенных в идеализированной динамической схеме, представленной на рис. 239, всех частностей релаксационного процесса). Помимо этого «простого» варианта эха указанные авторы осуществили и более сложные: двугорбые, обращенные, многократные и т. д.

Обсудим некоторые интересные особенности эффекта Хана. Прежде всего, обращает на себя внимание, что в рассматриваемой системе, когда $\tau_1$ порядка десятков минут, а $\tau_2 \sim 10^{-5}$ с, он реализуется в широком диапазоне значений $t_1$ (лишь бы $t_1 \ll \tau_1$). Примечательно, что даже при $t_1 \gg \tau_2$ (см. рис. 240), когда поперечная намагниченность полностью срелаксировала до нуля, сама система в целом все еще «помнит» свою историю и сохраняет информацию о своем начальном неравновесном поперечном состоянии вплоть до времени полной релаксации $\tau_1$. Это сохранение «памяти» является чисто динамическим эффектом, связанным с тем обстоятельством, что на временах $t \ll \tau_1$ спин-спиновая релаксация происходит практически без передачи энергии в термостат (используя расхожую терминологию — «без диссипации»), т. е. без энергетического обмена с ним, вносящего необратимый хаотизационный фактор в эволюционный процесс статистической системы.

Вопрос об интерпретации явления Хана не совсем прост. Можно отнестись к нему как к чисто динамическому эффекту типа: если скатывающиеся с горки санки на полпути толкнуть обратно, поменяв направление их скорости, то они снова вкатятся на первоначальную высоту.

Конечно, система большого числа магнитных моментов — это статистическая система, а не какие-то «санки», но объяснение спинового эха на основе продемонстрированного выше динамического подхода полностью уподобило бы его парадоксу Лошмидта (см. гл. 5, § 6-е)). Напомним, что в системе из нейтральных частиц типа газа Лошмидт предложил в момент $t = t_0$ мгновенно поменять скорости всех $N$ частиц газа, $\mathbf{v}_i \to -\mathbf{v}_i$, $i = 1, \ldots, N$. Тогда в соответствии с законами механики к моменту $t = 2t_0$ система возвратится в свое начальное (при $t = 0$) состояние, сколь далеким от равновесного оно бы ни было заранее (при $t < 0$) приготовлено. Так как реально эту операцию переключения скоростей произвести невозможно, то для ее хотя бы мысленной реализации необходимо воспользоваться услугами демона Максвелла. Этот хитрый демон был придуман для того, чтобы путем создания вечного двигателя второго рода опровергнуть II начало термодинамики: не совершая физической работы и не потребляя никакой энергии, он способен сортировать частицы равновесного классического газа по скоростям, пропуская через вóвремя открывающуюся дверцу в отдельный контейнер только быстрые. Таким образом, без энергетических затрат возникает подсистема с более высокой температурой, которую уже можно было бы использовать как нагреватель для обычной тепловой машины.

Обратим теперь внимание на то, что обращение динамики системы с электромагнитным взаимодействием связано не только с обращением скоростей $\mathbf{v}_i \to -\mathbf{v}_i$, но и электрических токов и соответственно магнитных полей (с этим обстоятельством мы уже сталкивались в гл. 4, § 1). И если теперь в момент времени $t = t_0$ (см. 238-3) заме-

нить $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ на $-\mathbf{H}_0 = (0, 0, -H_0)$, то прецессия моментов будет происходить с угловой скоростью $\omega_0 = \gamma H_0$, но уже против часовой стрелки (это чисто теоретическое переключение не только «мгновенно», но и полностью лишено переходных явлений). В системе координат, вращающейся с этой скоростью, «быстрые» моменты ($\omega_R > \omega_0$), располагающиеся по-прежнему в нижней полуокружности 238-3, и «медленные» ($\omega_S < \omega_0$), — в верхней, начнут обратное свое движение, складывая веер моментов и проходя все промежуточные положения 238-2 (с обрашенными направлениями угловых скоростей), пока в момент $t = 2t_0$ не воспроизведется исходное состояние 238-1. Описанный процесс воспроизведения начального состояния системы после произведенного в момент $t_0$ гипотетического (с помощью демона Максвелла) «переключения» скоростей представляет собой в чистом виде парадокс Лошмидта, переведенный на систему магнитных моментов. Как мы только что выяснили, эффект Хана, внешнее проявление которого (спиновое «эхо») идентично лошмидтовскому возврату к начальному состоянию, имеет иное физическое содержание, к одной из возможных интерпретаций которого мы сейчас переходим.

С этой целью удобно воспользоваться квантовомеханическим шредингеровским формализмом, так как в данном случае он намного компактнее лиувиллиевского. Предположим, что в полном гамильтониане системы $\widehat{H}$ выделена часть $\widehat{H}_1$, описывающая спин-спиновое взаимодействие и связанная с релаксацией поперечного намагничения системы,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1.$$

В принятых нами ограничениях на время $t \ll \tau_1$ и $\tau_2 \ll \tau_1$ эффекты, связанные с некоммутативностью $\widehat{H}_0$ и $\widehat{H}_1$, могут быть отнесены к малым поправкам. Тогда эволюция системы может быть представлена волновой функцией (см. гл. 5, § 1)

$$\Psi(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(\widehat{H}_0 + \widehat{H}_1)t\right\}\Psi(0) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right\}\Psi_1(t),$$

где волновая функция в квантовомеханическом представлении взаимодействия (т. е. та ее часть, которая в нашем случае характеризует поперечную релаксацию) в сделанных предположениях запишется как

$$\Psi_1(t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t\right\}\Psi(0) \cong \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_1 t\right\}\Psi(0),$$

тогда как оператор эволюции $\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right\}$ в нашей схеме соответствует прецессии вокруг оси $z$ с угловой скоростью $\omega_0 = \gamma H_0$. В соответствии со схемой эффекта Хана, представленной на рис. 238, эта прецессия сохраняется на всем протяжении времени $t$ (от $t = 0$ до $t = 2t_0$ и далее). Процесс же «обратной» релаксации спинов (сворачивание их веера), начавшийся в момент $t_0$, с точки зрения последней формулы естественно интерпретировать не как изменение знака времени $t$ (что вообще невозможно, так как в нашем мире оно всегда течет в одном направлении), а как изменение в момент $t = t_0$ знака спин-спинового взаимодействия $\widehat{H}_1$. Придерживаясь «демонической» терминологии, «дух», способный по распоряжению экспериментатора мгновенно переключить знак взаимодействия магнитных моментов, был назван «демоном Лошмидта». Так как рассматриваемое нами взаимодействие пропорционально либо квадрату магнетона Бора $e\hbar/(2mc)$, либо обменному интегралу, то в любом случае оно пропорционально квадрату заряда электрона $e$, и задача демона Лошмидта, состоящая в замене $e^2 \to -e^2$ оказывается настолько необычной (замена заряда $e$ на мнимую величину $ie$), что даже привыкшему «работать» только в действительном пространстве демону Максвелла она должна показаться достаточно фантастичной. ▷

## § 5. Система уравнений для неравновесных функций распределения

**Задача 28.** Для классической системы $N$ частиц с парным взаимодействием написать цепочку уравнений Боголюбова для функций распределения $F_s$. Записать первые два уравнения этой цепочки, выделив корреляционные части в функциях $F_2$ и $F_3$.

*Решение.* Гамильтониан системы запишем в несколько условном виде как

$$H = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} H(i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(i, j),$$

где

$$H(i) = \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i), \quad \Phi(i, j) = \Phi(j, i) = \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Если ввести операторы

$$L(i) = -\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \quad \text{и} \quad L(i, j) = \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \frac{\partial \Phi(i, j)}{\partial \mathbf{r}_i},$$

то уравнение Лиувилля можно записать как

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} = L_N w_N, \quad L_N = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} L(i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} L(i, j).$$

Обозначая $x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, запишем определение функции $F_s$:

$$F_s(t, x_1, \ldots, x_s) = V^s \int w_N \, dx_{s+1} \ldots dx_N.$$

Умножим уравнение Лиувилля на $V^s$ и проинтегрируем по всем $x_i$, начиная с $i = s + 1$. Тогда, учитывая, что члены, в которых дифференцирование и интегрирование производятся по одной и той же переменной $x_i$ (т. е. для $i = s + 1, \ldots, N$), обращаются в нуль, получим, полагая в статистическом предельном случае $(N - s)/V = 1/v$,

$$\frac{\partial F_s(t, x_1, \ldots, x_s)}{\partial t} - \left( \sum_{1 \leqslant i \leqslant s} L(i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant s} L(i, j) \right) F_s = \frac{1}{v} \sum_{1 \leqslant i \leqslant s} \int dx_{s+1} \, L(i, s+1) F_{s+1}(t, x_1, \ldots, x_s, x_{s+1}).$$

Выписывая это уравнение для случаев $s = 1, 2, 3, \ldots$, получим цепочку уравнений Боголюбова (см. § 4 гл. 5).

Выделение корреляционных частей в функции $F_s$ связано с идеей ослабления корреляций между частицами или группами частиц при раздвижении их в координатном пространстве на достаточно большое расстояние:

$$F_{s+k}(t, x_1, \ldots, x_s, x_{s+1}, \ldots, x_{s+k}) \to F_s(t, x_1, \ldots, x_s) F_k(t, x_{s+1}, \ldots, x_{s+k}),$$

$$\left| (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) - (\mathbf{r}_{s+1}, \ldots, \mathbf{r}_{s+k}) \right| \to \infty.$$

Если бы состояние частицы 2 не зависело от состояния частицы 1, то в соответствии с вероятностным смыслом функций $F_2$ и $F_1$

$$F_2(t, x_1, x_2) = F_1(t, x_1) F_1(t, x_2).$$

Одиако реально эта независимость имеет место не при всех значениях $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, а только при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg R_{\text{корр}}$, поэтому в общем случае в функциях $F_2$, $F_3$ и т. д. можно выделить эти корреляционные части, существеиные в области $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < R_{\text{корр}}$ и равные нулю вне ее:

$$F_2(t, x_1, x_2) = F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) + G_2(t, x_1, x_2),$$

$$F_3(t, x_1, x_2, x_3) = F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) F_1(t, x_3) + F_1(t, x_1) G_2(t, x_2, x_3) + F_1(t, x_2) G_2(t, x_1, x_3) + F_1(t, x_3) G_2(t, x_1, x_2) + G_3(t, x_1, x_2, x_3)$$

и т. д., причем

$$G_2(t, x_1, x_2) \to 0, \quad \text{если} \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \to \infty.$$

$$G_3(t, x_1, x_2, x_3) \to 0, \quad \text{если любое из} \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|, |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| \to \infty.$$

Первые два уравнения цепочки Боголюбова при подстановке в них выписанных выше конструкций приобретают вид нелинейных относительно $F_1$, $G_2$ и т. д. интегральных уравнений:

$$\frac{\partial F_1(t,x_1)}{\partial t} = L(1)F_1(t,x_1) + \frac{1}{v}\int L(1,2)\left[F_1(t,x_1)F_1(t,x_2) + G_2(t,x_1,x_2)\right]dx_2,$$

$$\frac{\partial G_2(t,x_1,x_2)}{\partial t} = \big(L(1)+L(2)+L(1,2)\big)G_2(t,x_1,x_2) + L(1,2)F_1(t,x_1)F_1(t,x_2) +$$

$$+\frac{1}{v}\int dx_3\, L(1,3)\left[F_1(t,x_1)G_2(t,x_2,x_3) + F_1(t,x_3)G_2(t,x_1,x_2) + G_3(t,x_1,x_2,x_3)\right] +$$

$$+\frac{1}{v}\int dx_3\, L(2,3)\left[F_1(t,x_2)G_2(t,x_1,x_3) + F_1(t,x_3)G_2(t,x_1,x_2) + G_3(t,x_1,x_2,x_3)\right]. \quad \triangleright$$

**Задача 29.** Написать систему уравнений, позволяющую рассчитать одночастичную функцию распределения $F_1$ с точностью до первой поправки включительно по параметру низкой плотности.

*Решение.* Пусть потенциал взаимодействия частиц друг с другом соответствует случаю нейтральных частиц: на расстояниях $R \sim 2r_0$ — интенсивное отталкивание (типа твердых сфер), при увеличении $R$ — быстрое спадание взаимодействия до нуля при значении $R = R_0$, называемом радиусом взаимодействия. Низкая плотность (или «короткодействие») — это условие малости $R_0$ по сравнению со средним расстоянием между частицами, или

$$\frac{R_0^3}{v} \ll 1.$$

Потенциал $\Phi(R)$ входит в оператор $L(i,j)$, который, находясь под знаком интеграла, вырезает область интегрирования порядка $R_0^3$, что вместе с множителем $1/v$, стоящим перед интегралом, образует этот малый параметр. Поэтому, если мы представим искомую функцию $F_1$ в виде разложения по этому параметру (т. е. по степеням плотности $n = 1/v$ — так называемое вириальное разложение)

$$F_1 = F_1^{(0)} + \frac{1}{v}F_1^{(1)} + \dots,$$

то в интегральный член правой части первого уравнения цепочки достаточно подставить нулевое приближение для функции $G_2$, уравнение для которого получится из второго уравнения цепочки, если опустить в нем интегральные члены:

$$\frac{\partial F_1(t,x_1)}{\partial t} = L(1)F_1(t,x_1) + \frac{1}{v}\int L(1,2)\left[F_1(t,x_1)F_1(t,x_2) + G_2(t,x_1,x_2)\right]dx_2,$$

$$\frac{\partial G_2(t,x_1,x_2)}{\partial t} = \big(L(1)+L(2)+L(1,2)\big)G_2(t,x_1,x_2) + L(1,2)F_1(t,x_1)F_1(t,x_2).$$

Для получения уравнений, гарантирующих и вторую поправку по $R_0^3/v$, необходимо привлекать уже уравнение для корреляционной функции $G_3$ (хотя и в нулевом порядке). $\triangleright$

**Задача 30.** Выделить малый параметр для системы с кулоновским взаимодействием и написать систему уравнений, позволяющую рассчитывать одночастичную функцию $F_1$ с точностью до первой поправки по этому параметру.

*Решение.* Ради упрощения будем, как и в § 5, считать, что классический электронный газ движется на фоне однородного положительного компенсирующего заряда. Кулоновское взаимодействие $\Phi(r) = e^2/r$ имеет бесконечный радиус действия $R_0$, однако эффективная экранировка его на дебаевском радиусе (см. § 5 гл. 5) позволяет ввести безразмерный параметр «высокой плотности» в виде

$$\frac{v}{r_D^3} \ll 1, \quad \frac{1}{r_D^2} = \varkappa^2 = 4\pi\frac{e^2}{\theta v}.$$

Заметим, что кулоновский потенциал в безразмерных переменных $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r_D$ пропорционален этому параметру:

$$\frac{1}{\theta}\Phi(r) = \frac{1}{4\pi}\frac{v}{r_D^3}\cdot\frac{1}{\tilde{r}},$$

поэтому, входя через оператор $L(i,j)$ в подынтегральное выражение, этот потенциал нейтрализует обратную величину малого параметра при этом интеграле:

$$\frac{1}{v}\int \ldots d\mathbf{r} = \frac{1}{v}\cdot\frac{v}{r_D^3}\cdot r_D^3\int \ldots d\tilde{\mathbf{r}},$$

превращая его в член уравнения, содержащий нулевой порядок и выше. Малый параметр $v/r_D^3$ сохранится лишь в членах с $L(i,j)$, которые стоят вне интегралов. Полагая, что разложение функции $F_1$ начинается с нулевого порядка, корреляционной к ней поправки $G_2$ — с первого и т. д., получаем из цепочки, полученной в задаче 28, замкнутую систему уравнений

$$\frac{\partial F_1(t,x_1)}{\partial t} = L(1)F_1(t,x_1) + \frac{1}{v}\int L(1,2)\left[F_1(t,x_1)F_1(t,x_2) + G_2(t,x_1,x_2)\right]dx_2,$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial G_2(t,x_1,x_2)}{\partial t} &= (L(1)+L(2))G_2(t,x_1,x_2) + L(1,2)F_1(t,x_1)F_1(t,x_2) + \\ &+ \frac{1}{v}\int dx_3\, L(1,3)\left[F_1(t,x_1)G_2(t,x_2,x_3) + F_1(t,x_3)G_2(t,x_1,x_2)\right] + \\ &+ \frac{1}{v}\int dx_3\, L(2,3)\left[F_1(t,x_2)G_2(t,x_1,x_3) + F_1(t,x_3)G_2(t,x_1,x_2)\right],\end{aligned}$$

определяющую функцию $F_1$ с точностью до первого порядка по $v/r_D^3$. В нулевом порядке первое из этих уравнений, в котором надо опустить $G_2$, соответствует кинетическому уравнению Власова. ▷

**Задача 31.** Показать, что «частицеподобные» выражения для функций $F_1$ и $F_2$, полученные на основе удовлетворяющей уравнению Лиувилля микроскопической функции $w_N$

$$w_N = \prod_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(t,x_0))\delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i(t,x_0))$$

(см. задачу 1), удовлетворяют первому уравнению цепочки Боголюбова.

*Решение.* Так как $w_N$, представленная в условии, удовлетворяет уравнению Лиувилля, если только $\mathbf{r}_i(t,x_0)$ и $\mathbf{p}_i(t,x_0)$ удовлетворяют уравнениям Гамильтона $\dot{\mathbf{p}}_i = -\partial H/\partial\mathbf{r}_i$ и $\dot{\mathbf{r}}_i = \partial H/\partial\mathbf{p}_i$ с начальным условием $x(0) = x_0$, функции $F_1$ и $F_2$ получаются из $w_N$, а уравнения для них — из уравнения для $w_N$, то утверждение, содержащееся в условии задачи, вполне очевидно.

Сделаем, однако, некоторые уточнения. В гл. 5 мы полагали, что функции $F_1$, $F_2$ и т. д. имеют физический смысл функций распределения, в частности величина $\frac{N}{V}\cdot F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ определяла число частиц (причем любых из $N$ частиц системы), находящихся в области $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ в момент времени $t$. Полученная же с помощью микроскопической $w_N$ величина

$$\frac{1}{V}F_i(t,\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i) = \int w_N\,dx_1\ldots dx_{i-1}\,dx_{i+1}\ldots dx_N = \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(t,x_0))\cdot\delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i(t,x_0))$$

представляет плотность вероятности обнаружить не какую-нибудь из $N$, а именно $i$-ю частицу в окрестности точки $x_i = (\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i)$ в момент $t$. Чтобы вернуть этой функции привычный смысл, просуммируем по всем $i$, сохраняя принятую нормировку:

$$F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{1}{N}\sum_{1\leqslant i\leqslant N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i)F_i(t,\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i) = \frac{V}{N}\sum_{1\leqslant i\leqslant N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t,x_0))\cdot\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i(t,x_0)).$$

Это и есть «частицеподобное» выражение для $F_1$. Естественно, что как $w_N$, так и эта функция имеют чисто академический интерес, так как для их построения необходимо располагать точным решением механической задачи о движении всех $N$ частиц системы.

На рис. 241 эта конструкция изображена в условном «одномерном» пространстве $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ как столбики (с течением времени они двигаются в этом пространстве в соответствии с уравнениями механики), изображающие $\delta(x - x_i(t, x_0))$. Пунктирной линией изображена одночастичная функция, соответствующая статистической функции распределения. Выражения

$$\frac{N}{V}\int\limits_{(\Delta x)} F(t, x)\,dx \quad \text{или} \quad \frac{N}{V}F(t, x)\Delta x,$$

построенные с помощью этих функций, определяют число частиц, находящихся в момент $t$ в 6-мерном объеме $\Delta x$ (точное, соответствующее числу точек $x_i(t, x_0)$ в интервале $\Delta x$, или среднее статистическое).

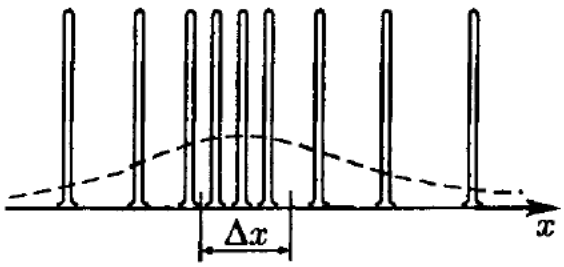



**Рис. 241.** Условное изображение «частицеподобной» функции $F_1(t, x)$ в пространстве $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$

Для двухчастичной функции — все аналогично. Имеем для «частицеподобной» функции

$$F_2(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}') = \frac{V^2}{N(N-1)}\sum_{i\neq j}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, x_0))\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t, x_0))\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t, x_0))\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}_j(t, x_0)).$$

Проверим с помощью непосредственной подстановки, что эти функции удовлетворяют первому уравнению цепочки Боголюбова. Имеем, учитывая выражения для $\dot{\mathbf{r}}_i$ и $\dot{\mathbf{p}}_i$ в случае системы с парным центральным взаимодействием

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = \frac{V}{N}\sum_i \left(\delta'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)(-\dot{\mathbf{r}}_i) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta'(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)(-\dot{\mathbf{p}}_i)\right) =$$

$$= \frac{V}{N}\sum_i \left[-\frac{\mathbf{p}_i}{m}\delta'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) + \left(\frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_j \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i}\right)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta'(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)\right] =$$

$$= -\frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}} + \frac{V}{N}\sum_{i\neq j}\frac{\partial \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta'(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i).$$

Первые два слагаемых последней строчки нам хорошо знакомы, поэтому остается сопоставить третье слагаемое (сумма, содержащая градиент потенциала $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$) с интегральной частью $\Phi(F_2)$ первого уравнения цепочки Боголюбова. Подставляя в $\Phi(F_2)$ «микроскопическую» конструкцию из $\Delta$-функций для $F_2$ и интегрируя по переменным $\mathbf{r}'$ и $\mathbf{p}'$:

$$\Phi(F_2) = \frac{N}{V}\int \frac{\partial \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}}\cdot\frac{V^2}{N(N-1)}\sum_{i\neq j}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta'(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j)\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}_j)\,d\mathbf{r}'\,d\mathbf{p}',$$

убеждаемся в полном совпадении этих выражений, и таким образом мы приходим к выводу, что первое уравнение цепочки (аналогично и следующие) удовлетворяется функциями $F_1$ и $F_2$, описывающими механическое движение частиц системы.

Относительно $\Delta$-функций, служащих строительным материалом для частицеподобных $F_1$ и $F_2$ (а также и $w_N$), следует сделать одно замечание. С физической точки зрения в нашем случае — это до чрезвычайности острососредоточенная функция распределения, поэтому в математическом выражении ее целесообразно представлять как допредельную $\Delta$-функцию (как «столбики» на рис. 241). Тогда никаких вопросов по поводу взятия от них производных $\delta'(x - x_i)$, перемножения их с одинаковыми аргументами $\delta(x - x_i)\delta(x' - x_i)$ и т. д. не возникает. Но если ко взятию производной от настоящей $\Delta$-функции все уже привыкли, то ее квадрат все еще шокирует. И здесь удобно использовать следующие чисто физические соображения, вытекающие из самого механизма появления у нас $\Delta$-функций; каждая $\delta(x - x_i)$ — это не просто математический символ, это траектория частицы; $\delta(x - x_i)\delta(x' - x_j)$ — это траектория двух частиц при $i \neq j$, а при $i = j$ — это совмещение двух частиц, $\delta(x - x')\delta(x - x_i)$, что должно

быть исключено, так как частицы — это не математические, а как минимум материальные точки, совмещение которых невозможно (реальные частицы всегда имеют конечный радиус $r_0 \neq 0$, и вероятность полного совмещения их центров равна нулю), поэтому произведения двух и более $\Delta$-функций с одинаковыми $x_i = x_i(t, x_0)$ мы должны полагать равными нулю.

Чтобы более не возвращаться к «частицеподобным» решениям для функций распределения, остановимся еще на одной их особенности: в пределе $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$ они автоматически удовлетворяют принципу «ослабления корреляций». Действительно, учитывая оговорку, сделанную относительно понимания в нашем контексте $\delta(x - x_i(t, x_0))$, имеем в пределе $N \to \infty$

$$F_2(t, x, x') = \frac{V^2}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \delta(x - x_i(t, x_0))\delta(x' - x_j(t, x_0)) =$$

$$= \frac{V}{N} \sum_i \delta(x - x_i(t, x_0)) \cdot \frac{V}{N} \sum_j \delta(x' - x_j(t, x_0)) -$$

$$- \frac{V^2}{N^2} \sum_i \delta(x - x_i(t, x_0))\delta(x' - x_i(t, x_0)) \overset{\text{as}}{=} F_1(t, x) \cdot F_1(t, x').$$

Мы поставили кавычки не случайно, так как приведенное выше мультипликативное соотношение заложено в мультипликативной структуре используемой функции $w_N$ и, в отличие от статистического принципа ослабления корреляций, являющегося дополнительным требованием к выбору типа решения кинетического уравнения, выполняется при всех $x$, $x'$ и $t$ и независимости движений частиц не означает: они связаны решениями задачи механики $x_i = x_i\left(t, x_1^{(0)}, \ldots, x_N^{(0)}\right)$, которые все $(i = 1, \ldots, N)$ входят в определения частицеподобных функций $F_1$, $F_2$ и т. д.

Отсюда следует одно очень интересное (с теоретической точки зрения) свойство некоторых кинетических уравнений. Как мы видели в § 5, подстановка $F_2 = F_1 \cdot F_1$ приводит первое уравнение цепочки Боголюбова к кинетическому уравнению Власова. На основании сказанного выше это уравнение содержит не только те представляющие интерес решения, которые мы обсуждали в § 5 и которым посвящен следующий параграф раздела задач, но и частицеподобное решение, описывающее движение всех частиц системы в соответствии с их механическими траекториями (это было замечено самим Власовым в 1950 г.). Если при выводе какого-либо более сложного уравнения из цепочки уравнений Боголюбова мы используем помимо принципа ослабления корреляций еще и операторы сдвига во времени $S_\tau$ (сдвига вдоль траекторий механического движения системы), который, естественно, не нарушает частицеподобных конструкций, то полученное таким образом уравнение тоже будет иметь помимо статистических также и решения, воспроизводящие механическое движение частиц системы. По отношению к уравнению Больцмана (при выводе которого как раз и используется оператор $S_\tau$) эту теорему доказал Боголюбов в 1975 г. (мы не будем вновь отдельно воспроизводить все детали ее доказательства, ограничившись сделанным выше общим заключением). ▷

**Задача 32.** На примере двух первых уравнений цепочки Боголюбова показать, что эти уравнения при подстановке

$$F_s(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_s) = w(\mathbf{p}_1) \ldots w(\mathbf{p}_s)\widetilde{F}_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s),$$

т. е. в предположении, что распределение по импульсам частиц является максвелловским, а функция $\widetilde{F}_s$ не зависит от времени, переходят в цепочку уравнений Боголюбова для равновесных функций распределения

$$\widetilde{F}_s = V^s \int \frac{1}{Q} e^{-H_1/\theta}\, d\mathbf{r}_{s+1} \ldots d\mathbf{r}_N,$$

где

$$H_1 = H_1(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} U(\mathbf{r}_i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

*Решение.* Выпишем подробно первые два уравнения цепочки:

$$\frac{\partial F_1(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1)}{\partial t}+\frac{\mathbf{p}_1}{m}\cdot\frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1}-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1}\cdot\frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}_1}-\frac{1}{v}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1}\cdot\frac{\partial F_2(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{p}_2)}{\partial \mathbf{p}_1}d\mathbf{r}_2\,d\mathbf{p}_2=0,$$

$$\frac{\partial F_2(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{p}_2)}{\partial t}+\frac{\mathbf{p}_1}{m}\cdot\frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_1}+\frac{\mathbf{p}_2}{m}\cdot\frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_2}-\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1}+\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1}\right)\frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_1}-\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_2}+\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_2}\right)\frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_2}-$$

$$-\frac{1}{v}\int\left(\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_1}\cdot\frac{\partial F_3}{\partial \mathbf{p}_1}+\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_2}\cdot\frac{\partial F_3}{\partial \mathbf{p}_2}\right)d\mathbf{r}_3\,d\mathbf{p}_3=0.$$

Подставим в них

$$F_1=w(\mathbf{p}_1)\widetilde{F}_1(\mathbf{r}_1),\quad F_2=w(\mathbf{p}_1)w(\mathbf{p}_2)\widetilde{F}_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2),\quad F_3=w(\mathbf{p}_1)w(\mathbf{p}_2)w(\mathbf{p}_3)\widetilde{F}_3(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3),$$

и выполним указанные операции дифференцирования, учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}w(\mathbf{p})=-\frac{\mathbf{p}}{m\theta}w(\mathbf{p}).$$

Тогда, интегрируя по импульсу в интеграле столкновений ($w(\mathbf{p})$ нормировано на единицу) и сокращая на оставшиеся в каждом слагаемом распределения $w(\mathbf{p}_i)$, получаем

$$\frac{\partial\widetilde{F}_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1}+\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1}\cdot\widetilde{F}_1+\frac{1}{\theta v}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1}\widetilde{F}_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_2=0,\quad \mathbf{p}_1\mathbf{U}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\mathbf{p}_2\mathbf{U}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)=0,$$

где

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{\partial\widetilde{F}_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1}+\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1}\widetilde{F}_2+\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1}\widetilde{F}_2+\frac{1}{\theta v}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_1}\widetilde{F}_3\,d\mathbf{r}_3.$$

Так как второе соотношение выполняется при любых $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$, то отсюда следует, что функция $\mathbf{U}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=0$. В полученных уравнениях для $\widetilde{F}_1$ и $\widetilde{F}_2$ сразу узнаются цепочки Боголюбова для равновесных функций распределения (1946), которые можно получить, если продифференцировать определения $\widetilde{F}_1(\mathbf{r}_1)$ и $\widetilde{F}_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, приведенные в условии задачи, по $r_1^\alpha$ ($\alpha=x,y,z$) и, учитывая конкретный вид функции $H_1(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)$, произвести соответствующие интегрирования (см. т. 2, гл. 3, § 1-в)).

Таким образом, формализм кинетических функций распределения на том этапе, когда они перестают зависеть от времени, а распределение по импульсам становится максвелловским, автоматически переходит в формализм равновесных корреляционных функций $\widetilde{F}_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)$, построенных на основе гиббсовской $N$-частичной функции распределения для классической системы

$$\widetilde{w}_N(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)=\frac{1}{Q}e^{-H_1/\theta}.$$

Результаты, полученные в задачах 31, 32, можно подытожить с несколько иной точки зрения: мы показали, что уравнения цепочки Боголюбова для функций $F_s$ (как и вытекающие из них кинетические уравнения) содержат решения, которые в каждый момент времени соответствуют чисто механическому состоянию всех частиц системы, и в то же время их решениями являются функции распределения $\widetilde{F}_s$, соответствующие равновесной статистической механике Гиббса, описывающей предельное смешанное состояние равновесной статистической системы. ▷

## § 6. Линеаризованное кинетическое уравнение в приближении самосогласованного поля

Темы некоторых из предлагаемых задач этого параграфа связаны с воспоминаниями об организованных профессором А. А. Власовым публичных теоретических дискуссиях, проходивших, кстати, в острой форме в Большой физической аудитории

им. П. Н. Лебедева (этой уникальной, можно сказать исторической аудитории теперь, к сожалению, не существует) старого здания Физического факультета на Моховой 50 лет назад, посвященных вопросам использования приближения самосогласованного поля и идеям Власова в объяснении целого ряда специфических для систем многих тел явлений.

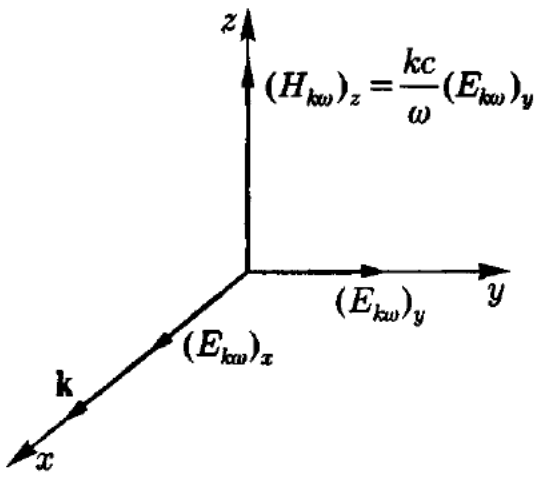



**Рис. 242.** Расположение компонент векторов электромагнитного поля при волновом возмущении, распространяющемся вдоль оси $x$

**Задача 33.** Для классического электронного газа, двигающегося на фоне положительного компенсирующего заряда, написать полную систему линеаризованных уравнений для функции $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ совместно с уравнениями Максвелла.

*Решение.* Так как плотности заряда $\rho$ и тока $\mathbf{j}$ выражаются через нескомпенсированную плотность числа частиц как

$$\rho = -en \int f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v}, \quad \mathbf{j} = -en \int \mathbf{v} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v},$$

то, дополняя поле $\mathbf{E}$ силой Лоренца, имеем

$$\frac{\partial f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{m}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{H}]\right)\frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}} = -\varepsilon f;$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -4\pi en \int f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v}, \qquad \operatorname{div} \mathbf{H} = 0,$$

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathbf{H} + \frac{4\pi e}{c} n \int \mathbf{v} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v}, \qquad \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \mathbf{E}.$$

Чтобы написать эту систему относительно фурье-амплитуд, положим

$$f = f_{k\omega}(\mathbf{v}) e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}, \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_{k\omega} e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_{k\omega} e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}$$

и выберем ось $x$ так, чтобы $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$, тогда $(\mathbf{H}_{k\omega})_x = 0$; ось $z$ — так, чтобы $\mathbf{H}_{k\omega} = (0, 0, H_{k\omega})$, тогда $(\mathbf{E}_{k\omega})_z = 0$ (рис. 242). Учитывая, что при переходе к фурье-представлению операция rot переходит в векторное произведение, получим в выбранной системе координат следующую систему уравнений:

$$-i\omega f_{k\omega} + ikv_x f_{k\omega} + \frac{e}{\theta}\left[v_x\left((E_{k\omega})_x + \frac{v_y}{c}(H_{k\omega})_z\right) + v_y\left((E_{k\omega})_y - \frac{v_x}{c}(H_{k\omega})_z\right)\right] \cdot F_0 = -\varepsilon f_{k\omega};$$

$$ik(E_{k\omega})_x = -4\pi en \int f_{k\omega}(\mathbf{v})\, d\mathbf{v}, \quad i\frac{\omega}{c}(E_{k\omega})_x = -\frac{4\pi en}{c} \int v_x f_{k\omega}(\mathbf{v})\, d\mathbf{v},$$

$$-i\frac{\omega}{c}(E_{k\omega})_y = -ik(H_{k\omega})_z + \frac{4\pi en}{c} \int v_y f_{k\omega}(\mathbf{v})\, d\mathbf{v}, \quad -i\frac{\omega}{c}(H_{k\omega})_z = -ik(E_{k\omega})_y. \qquad \triangleright$$

**Задача 34.** Получить из уравнений, выписанных в предыдущей задаче, уравнения, определяющие колебания вектора $E_x$ (продольные колебания электростатического вектора $\mathbf{E}$) и определить дисперсионную зависимость $\omega = \omega(k)$ и затухание малых колебаний в системе.

*Решение.* Введем величину

$$\bar{f}_{k\omega}(v_x) = \int f_{k\omega}(\mathbf{v})\, dv_y\, dv_z.$$

Проинтегрировав уравнение Власова по $v_y$ и $v_z$ и обозначив $F_0(v_x)$ одномерное нормированное распределение Максвелла, получим

$$-i\omega\tilde{f}_{k\omega}(v_x)+ikv_x\tilde{f}_{k\omega}(v_x)+\frac{e}{\theta}(E_{k\omega})_x v_x F_0(v_x)=-\varepsilon\tilde{f}_{k\omega}(v_x),$$

$$ik(E_{k\omega})_x=-4\pi en\int\tilde{f}_{k\omega}(v_x)\,dv_x,$$

$$i\frac{\omega}{c}(E_{k\omega})_x=-\frac{4\pi en}{c}\int v_x\tilde{f}(v_x)\,dv_x.$$

Выразив величину $\tilde{f}_{k\omega}$ с помощью первого уравнения через $(E_{k\omega})_x$ и исключив ее из второго, получим, сократив на амплитуду поля $(E_{k\omega})_x\neq 0$, известное нам уравнение (§ 5-б))

$$1=-\frac{\varkappa^2}{k^2}\sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{v_x\exp\left\{-\dfrac{mv_x^2}{2\theta}\right\}}{v_x-\dfrac{\omega}{k}+i\dfrac{\varepsilon}{k}}\,dv_x,\quad \varkappa^2=\frac{4\pi e^2n}{\theta}$$

(третье уравнение оказывается следствием этого), решение которого в случае $\omega=\Omega-i\gamma$, $\gamma\ll\Omega$ было получено в § 5,

$$\Omega^2=\omega_0^2+3\frac{\theta}{m}k^2+\ldots,\quad \omega_0^2=\frac{4\pi e^2n}{m},\quad \gamma=\omega_0\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\varkappa}{k}\cdot e^{-\varkappa^2/(2k^2)}.$$ ▷

**Задача 35.** С помощью уравнений задачи 33 исследовать поперечные колебания вектора $\mathbf{E}$ и определить частоту $\omega=\omega(k)$ и затухание этих колебаний.

*Решение.* Введем величину

$$\tilde{\tilde{f}}_{k\omega}(v_x)=\int v_y f_{k\omega}(\mathbf{v})\,dv_y\,dv_z.$$

Умножая уравнение для $f_{k\omega}(\mathbf{v})$ на $v_y$ и интегрируя по $v_y$ и $v_z$, получим

$$-i\omega\tilde{\tilde{f}}_{k\omega}(v_x)+ikv_x\tilde{\tilde{f}}_{k\omega}(v_x)+\frac{e}{m}(E_{k\omega})_yF_0(v_x)=-\varepsilon\tilde{\tilde{f}}_{k\omega}(v_x),$$

$$-i(E_{k\omega})_y=-i\frac{k^2c^2}{\omega^2}(E_{k\omega})_y+\frac{4\pi en}{\omega}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\tilde{\tilde{f}}_{k\omega}(v_x)\,dv_x.$$

Выразив величину $\tilde{\tilde{f}}_{k\omega}(v_x)$ из первого уравнения и подставив ее во второе, получим уже новое дисперсионное уравнение:

$$\omega^2=k^2c^2+\omega_0^2\cdot\omega\sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\exp\left\{-\dfrac{mv_x^2}{2\theta}\right\}}{\omega-v_xk+i\varepsilon}\,dv_x.$$

Рассчитывая интеграл по методу, разработанному в § 5-б), получим чисто формально в случае малых значений вектора $k$

$$\omega^2=c^2k^2+\omega_0^2\left[1+\frac{\theta}{m}\cdot\frac{k^2}{\omega^2}+3\left(\frac{\theta}{m}\right)^2\frac{k^4}{\omega^4}+\ldots\right]-i\pi\omega_0^2\cdot\frac{\omega}{k}\sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}}\exp\left\{-\frac{m\omega^2}{2\theta k^2}\right\}.$$

Однако формальный подход в данном случае приводит к превышению точности рассмотрения. Действительно, наша задача существенно нерелятивистская, а последнее слагаемое в правой части было получено при подстановке в максвелловскую экспоненту величины $v_x=\omega/k$, которая согласно полученному уравнению превышает скорость света $c$. Поэтому полученную формально мнимую часть интеграла необходимо просто опустить (в релятивистском варианте

задачи она даже не возникает). Таким образом, для поперечных колебаний вектора E в плазме имеем

$$\Omega^2 = c^2k^2 + \omega_0^2\left(1 + \frac{\theta}{m}\frac{k^2}{\Omega^2} + \dots\right), \quad \gamma = 0.$$

Заметим, что в пределе $n = 0$ (т. е. $\omega_0 = 0$) мы получим из этой формулы $\Omega = kc$ — закон дисперсии для поперечной электромагнитной волны в вакууме. ▷

**Задача 36.** Написать уравнение для продольных колебаний в электронно-ионной системе и определить частоту собственных ее колебаний и их затухание.

*Решение.* Будем считать для простоты, что ионы однозарядны, т. е. $q_e = -e$, $q_i = +e$ и $n_e = n_i = n$. Общее поле $\widetilde{U}$ формируется частицами обоих сортов, поэтому, обозначая их массы как $m$ и $M$ и буквами $F_e$ и $F_i$ соответствующие максвелловские распределения, имеем уже в линеаризованном варианте

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f_e}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{m}\mathbf{E}\frac{\partial F_e}{\partial \mathbf{v}} = -\varepsilon f_e,$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{M}\mathbf{E}\frac{\partial F_i}{\partial \mathbf{v}} = -\varepsilon f_i,$$

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = -4\pi e n\int (f_e - f_i)\,d\mathbf{v},$$

или по отношению к отдельной фурье-гармонике для случая продольного колебания вектора E

$$-i\omega f_{k\omega}^{(e)}(v_x) + ikv_x f_{k\omega}^{(e)}(v_x) + \frac{e}{\theta}v_x F_e(v_x) = -\varepsilon f_{k\omega}^{(e)}(v_x),$$

$$-i\omega f_{k\omega}^{(i)}(v_x) + ikv_x f_{k\omega}^{(i)}(v_x) - \frac{e}{\theta}v_x F_i(v_x) = -\varepsilon f_{k\omega}^{(i)}(v_x),$$

$$ikE_{k\omega} = -4\pi e n\int \left(f_{k\omega}^{(e)}(v_x) - f_{k\omega}^{(i)}(v_x)\right)dv_x.$$

Величина $(f^{(e)} - f^{(i)})_{k\omega}$ выражается из первых двух уравнений без труда, исключая эту разность из третьего уравнения и сокращая на $E_{k\omega}$, получаем дисперсионное уравнение

$$1 - \frac{1}{k}\cdot\frac{4\pi e^2 n}{\theta}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{v_x F_e(v_x)\,dv_x}{\omega + i\varepsilon - v_x k} - \frac{1}{k}\cdot\frac{4\pi e^2 n}{\theta}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{v_x F_i(v_x)\,dv_x}{\omega + i\varepsilon - v_x k} = 0.$$

Рассмотрим случай, когда $M \gg m$ и

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m} \gg \Omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 n}{M} = \frac{m}{M}\omega_0^2.$$

Если искать решение уравнения в области частот $\omega \sim \omega_0$, то, обрабатывая каждый из интегралов по методу, изложенному в § 5, получим

$$1 - \frac{\omega_0^2}{\Omega^2}\left(1 + \frac{3\theta}{m\Omega^2}k^2 + \dots\right) + i\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\omega_0^2\Omega m^{3/2}}{k^3\theta^{3/2}}\exp\left\{-\frac{m\Omega^2}{2k^2\theta}\right\} -$$

$$-\frac{\Omega_0^2}{\Omega^2}\left(1 + \frac{3\theta}{M\Omega^2}k^2 + \dots\right) + i\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\Omega_0^2\Omega M^{3/2}}{k^3\theta^{3/2}}\exp\left\{-\frac{M\Omega^2}{2k^2\theta}\right\} = 0.$$

Последние два слагаемых в случае $m \ll M$ являются поправочными (последнее же вообще можно опустить), и мы получаем, что частота колебаний $\Omega$ и их затухание $\gamma$ определяются электронной ленгмюровской частотой $\omega_0$ и стандартной формулой Ландау для $\gamma$,

$$\Omega^2 = \omega_0^2\left[\left(1 + \frac{m}{M} + \dots\right) + \frac{3\theta}{m}k^2\left(1 - \frac{m}{M} + \dots\right) + \dots\right], \quad \gamma \cong \omega_0\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\varkappa}{k}\exp\left\{-\frac{\varkappa^2}{2k^2}\right\}.$$

Однако рассматриваемое дисперсионное уравнение имеет решение и в области значений $\omega \ll \omega_0$. Проведем оценки более аккуратно. Пусть

$$\frac{\omega}{k} \ll \sqrt{\frac{\theta}{m}} = \sqrt{\overline{(v_x)_e^2}}, \quad \text{но} \quad \frac{\omega}{k} \gg \sqrt{\frac{\theta}{M}} = \sqrt{\overline{(v_x)_i^2}}$$

(для усиления этих неравенств помимо условия $m \ll M$ еще дополнительно иногда предполагают, что температура электронного газа $\theta_e = m\overline{v_e^2}/3$ значительно выше ионной температуры $\theta_i$). Оценка ионного интеграла остается прежней, а электронный необходимо рассмотреть заново специально в области $\omega \cong 0$. Имеем, сохраняя по $\omega$ только нулевой член,

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{4\pi e^2 n}{\theta} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{v_x F_e(v_x)\, dv_x}{\omega + i\varepsilon - v_x k}\bigg|_{\omega \cong 0} = -\frac{\omega_0^2 m}{k^2\theta}(1 + \ldots) - i\sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\omega_0^2 m}{k^2\theta} \cdot \frac{\omega}{k}\sqrt{\frac{m}{\theta}} \exp\left\{-\frac{m\omega^2}{2k^2\theta}\right\}.$$

Так как показатель экспоненты в последнем слагаемом мал по сравнению с единицей, затухание определяется только стоящим перед ней множителем, и мы получим, опуская экспоненциально малую мнимую часть ионного интеграла:

$$1 + \frac{\omega_0^2 m}{k^2\theta}(1 + \ldots) + i\sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\omega_0^2 m}{k^2\theta} \cdot \frac{\omega}{k}\sqrt{\frac{m}{\theta}} - \frac{\Omega_0^2}{\omega^2}(1 + \ldots) = 0.$$

Полагая $\omega = \Omega - i\gamma$ и приравнивая нулю действительно часть уравнения, получим чисто акустическую ветвь для $\Omega(k)$:

$$\Omega = k\sqrt{\frac{\theta}{M}}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{k^2}{\varkappa^2} + \ldots\right),$$

приравнивая нулю мнимую часть — затухание этих колебаний:

$$\gamma \cong \Omega\sqrt{\frac{\pi m}{8M}}.$$

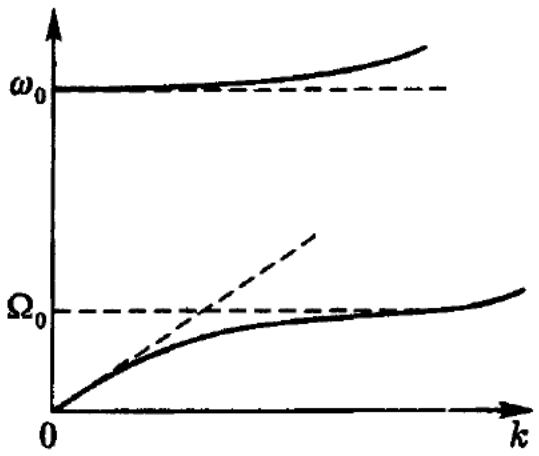



**Рис. 243.** Структура коллективных возбуждений в электронно-ионной плазме: ионный звук и плазменные колебания

Выявленный нами колебательный процесс в двухкомпонентной плазме называется *ионным звуком*. В отличие от обычного звука в системах из нейтральных частиц в механизме образования ионно-звуковой волны существенным является электрическое поле, возникающее вследствие движения электронов и ионов, а не столкновения частиц друг с другом, приводящие к возникновению локального давления, двигающего волну плотности. Над ионным звуком (рис. 243) расположена плазменная ветвь с небольшими поправками на $m/M$, так что однокомпонентная модель «желе», использованная в § 5 для получения основных результатов, оказалась не такой уж плохой, хотя в ней и нет ионного звука. ▷

**Задача 37.** С помощью кинетического уравнения в приближении самосогласованного поля получить уравнение для массовой плотности $\rho = m \cdot n(t, \mathbf{r})$ и гидродинамической скорости $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ и рассмотреть с их помощью проблему малых колебаний в системе. Оценить возможность существования таких колебаний в однородной системе гравитирующих частиц (критерий Джинса).

*Решение.* Запишем уравнение Власова в виде

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a}\frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}} = 0,$$

где $\mathbf{a} = -\partial(U + \bar{U})/\partial \mathbf{r}$ — величина типа эффективного ускорения, и получим с его помощью уравнение движения для величин $\varphi(t, \mathbf{r})$, введенных в § 2, представляющих собой свертку

по импульсам функции $F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ с некоторой функцией $\Phi(\mathbf{p})$. Для этого умножим почленно уравнение на $\Phi(\mathbf{p})$ и проинтегрируем по $\mathbf{p}$. Учитывая, что при взятии по частям

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\mathbf{p}) \frac{\partial F_1}{\partial p_\alpha}\, dp_\alpha = -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Phi(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha} F_1\, dp_\alpha, \quad \alpha = (x, y, z),$$

получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \Phi(\mathbf{p}) F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\mathbf{p} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\int \frac{\mathbf{p}}{m}\Phi F_1\, d\mathbf{p} = \int \frac{\partial \Phi(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{a} F_1\, d\mathbf{p}.$$

Рассмотрим две возможности выбора $\Phi(\mathbf{p})$: $nm$ и $np_\alpha = nmv_\alpha$. Соответствующие средние будут представлять массовую плотность $\rho(t, \mathbf{r})$ и величину $\rho u_\alpha(t, \mathbf{r})$, где $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ — гидродинамическая скорость. Первому выбору соответствует уравнение непрерывности (первое уравнение гидродинамики)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_\beta \frac{\partial}{\partial r_\beta}\rho u_\beta = 0,$$

второму — уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho u_\alpha + \sum_\beta \frac{\partial}{\partial r_\beta} n \int p_\alpha p_\beta F_1\, d\mathbf{p} = n\int a_\alpha F_1\, d\mathbf{p}.$$

Преобразуем второе слагаемое левой части, введя относительную скорость $\mathbf{c} = \mathbf{p}/m - \mathbf{u}(t, \mathbf{r})$, и учтем, что величина

$$n \int\limits_{(v_x>0)} 2mc_x \cdot c_x F_1\, d\mathbf{p} = n\int c_x^2 F_1\, d\mathbf{p} = P_x$$

выражает статическое давление частиц на стенку, перпендикулярную оси $x$. Будем считать, что система изотропна, $\bar{c}_x = \bar{c}_y = \bar{c}_z = 0$, $P_x = P_y = P_z = P$. Тогда, расписывая первое слагаемое в виде двух, учитывая уравнение непрерывности для $\partial\rho/\partial t$ и замечая, что в правой части стоит плотность объемной силы $\mathbf{F}$, получим после несложных алгебраических действий

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \operatorname{grad} P = \mathbf{F}.$$

Это — уравнение Эйлера (второе уравнение гидродинамики). Уравнение баланса энергии (последнее гидродинамическое уравнение) можно получить, положив $\Phi(\mathbf{p}) = p^2/(2m)$.

Рассмотрим теперь в системе типа плазмы на однородном фоне $\rho_0 = \text{const}$ малое возмущение плотности $\rho_1 = \rho(t, \mathbf{r}) - \rho_0 \ll \rho_0$. Так как $\mathbf{u}_0 = 0$, то гидродинамическая скорость $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1(t, \mathbf{r})$ также является возмущением. Выражая градиент давления $P$ через $\rho_1$ (считается, что уравнение состояния $P = P(\rho, \theta)$ в принципе существует), получим

$$\nabla P = \frac{\partial P}{\partial \rho}\nabla\rho = c^2 \nabla \rho_1,$$

где $c^2$ — положительная величина,

$$c^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial P}{\partial n} = \frac{v^2}{m}\left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right) > 0,$$

в силу условия термодинамической устойчивости системы $\partial p/\partial v < 0$ (для системы нейтральных частиц величина $c$ — стандартное выражение для скорости звука). Сохраняя в уравнениях гидродинамики только линейные члены по возмущениям, имеем, учитывая электростатическую природу силы $\mathbf{F}$,

$$\dot{\rho}_1 + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{u}_1 = 0,$$

$$\rho_0 \dot{\mathbf{u}}_1 + c^2 \nabla \rho_1 = \rho_0 \frac{e}{m}\mathbf{E}_1,$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = 4\pi\rho_1 \frac{e}{m}.$$

Исключая $\mathbf{E}_1$ из второго, $\mathbf{u}_1$ из первого уравнений, получаем

$$\ddot{\rho}_1 - c^2\nabla^2\rho_1 + 4\pi\rho_0\frac{e^2}{m^2}\rho_1 = 0.$$

Если искать решение этого уравнения в виде распространяющейся волны $\rho_1 = \rho_{k\omega}\cdot e^{-i\omega t+ikr}$, то, положив $\rho_0 = mn$, сразу получим дисперсионную формулу

$$\omega^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m} + c^2k^2,$$

структура которой нам уже известна, и предпринятое здесь рассмотрение может служить лишь иллюстрацией к § 5-б).

Рассмотрим теперь систему гравитирующих частиц. Закон Кулона заменяется законом тяготения Ньютона (всегда только притяжение),

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \to -\frac{Gm^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}.$$

Всюду однородным по плотности $\rho$ облако гравитирующих частиц, конечно, быть не может, но где-то в районе его центра можно положить $\rho = \rho_0$ и самосогласованное поле $(\mathbf{E})_0 = 0$ и на этом фоне рассмотреть возмущение $\rho_1$ и соответственно $\mathbf{u}_1$ и $\mathbf{E}_1$. Будет все то же самое, только мы получим другое дисперсионное уравнение $(e^2 \to -Gm^2;\ \omega_0^2 \to -4\pi G\rho_0)$ (рис. 244)

$$\omega^2 = -4\pi G\rho_0 + c^2k^2.$$

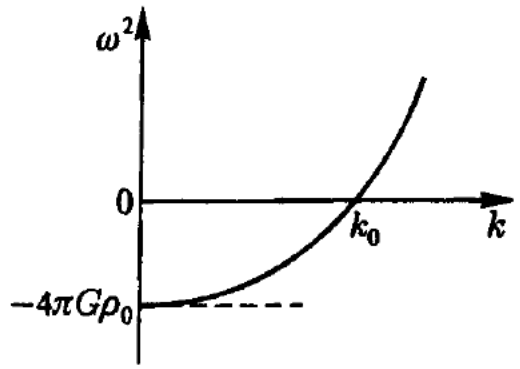



**Рис. 244.** Зависимость квадрата частоты колебаний от величины волнового вектора в системе гравитирующих частиц Джинса

Обозначая

$$k_0^2 = \frac{4\pi G\rho_0}{c^2} \cong 4\pi G\rho_0\frac{m}{\theta},$$

получим, что при $k < k_0$ колебания плотности неустойчивы (чисто мнимая частота $\omega$), при $k > k_0$ — возможны устойчивые колебания плотности. Эта неустойчивость системы гравитирующих частиц по отношению к возникновению возмущений ее плотности была отмечена уже Джинсом (J. Jeans, 1902, 1929). Определяя максимальную длину волны, при которой колебания еще устойчивы, как

$$\lambda_J = \frac{1}{2}\cdot\frac{2\pi}{k_0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi c^2}{G\rho_0}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi\theta}{Gm\rho_0}},$$

полагая, что средний молекулярный вес межзвездной среды имеет величину $\sim 1{,}5$, вводя кельвиновскую температуру $T$ и плотность числа частиц $n = N/V$, имеем

$$\lambda_J \cong 5{,}206\sqrt{\frac{T}{n}} \text{ парсек},$$

(1 парсек $\approx 3{,}26$ световых года $= 3{,}08\cdot 10^{13}$ км). Подставляя сюда разумную величину для $n$ (от 0,1 до 10 частиц в 1 см$^3$) и температуру ($1$–$10^3$ К), получаем для $\lambda_J$ величину, неожиданно соответствующую наблюдаемым толщинам дисков галактик ($10^2$–$10^3$ парсек). Это совпадение тем более удивительно, что галактики существенно неоднородны, и идеализированная модель Джинса (да еще в ньютоновском приближении), конечно, никогда не реализуется. В следующей задаче, приведя анализ дисперсионного уравнения, полученного для частоты колебаний плотности с помощью кинетического уравнения в приближении самосогласованного поля, мы увидим, что в случае гравитирующих частиц оно вообще не имеет решений, соответствующих устойчивым колебаниям плотности. ▷

**Задача 38.** Исследовать решения дисперсионного уравнения для частоты колебаний в однородной системе с взаимодействием частиц, пропорциональным $1/r$.

*Решение.* Основная формальная трудность, с которой мы встретились в § 5-6), — это расчет интеграла, входящего в дисперсионное уравнение. Вообще говоря, этот интеграл достаточно хорошо обсчитан, установлена его связь с другими интегралами, в частности, с интегралом вероятности, имеются подробные таблицы и диаграммы уровней его реальной и мнимой частей в толстых справочниках, но такие таблицы — это же не таблицы умножения, которые выучиваются наизусть, поэтому мы постараемся провести не очень сложное аналитическое его исследование. Обозначим

$$x^2 = \frac{mv_x^2}{\theta}, \quad \alpha^2 = \frac{m}{\theta} \cdot \frac{\omega^2}{k^2},$$

тогда

$$\sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{v_x \exp\left\{-\dfrac{mv_x^2}{2\theta}\right\} dv_x}{v_x - \dfrac{\omega}{k} - i\dfrac{\varepsilon}{k}} = J(\alpha) + iI(\alpha),$$

где

$$J(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{x}{x-\alpha} e^{-x^2/2}\, dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{x^2-\alpha^2} e^{-x^2/2}\, dx, \quad I(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \alpha e^{-\alpha^2/2}$$

(вторая форма интеграла $J(\alpha)$ получается из первой при умножении числителя и знаменателя подынтегральной функции на $x+\alpha$ и сохранении ее симметричной по $x$ части). В случае $\alpha \gg 1$ интеграл $J(\alpha)$ был уже нами рассчитан в § 5 (там рассматривался случай $\omega \sim \omega_0$, $\theta k^2/(m\omega_0) \ll 1$, и мы несколько позже воспользуемся этим результатом). Для оценки этого же интеграла в случае $\alpha \ll 1$ воспользуемся следующим приемом: положим в $J(\alpha)$ (первый вариант интеграла) $x - \alpha = u$ и разложим подынтегральную функцию в ряд по $\alpha$,

$$J(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} du\, e^{-u^2/2} \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \left(1 - u\alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{2}u^2\alpha^2 + \frac{1}{2}u\alpha^3 + \frac{1}{8}\alpha^4 - \frac{1}{6}u^3\alpha^3 + \ldots\right).$$

Остается только перемножить скобки и учесть, что

$$\overline{(1/u)} = \overline{u} = \overline{u^3} = 0, \quad \overline{u^2} = 1 \quad \text{и т. д.}$$

В итоге получаем (с привлечением результата § 5)

$$J(\alpha) = \begin{cases} 1 - \alpha^2 + \dfrac{5}{24}\alpha^4 - \ldots & \text{при} \quad \alpha^2 \ll 1, \\ -\dfrac{1}{\alpha^2}\left(1 + 3\dfrac{1}{\alpha^2} + 15\dfrac{1}{\alpha^4} + \ldots\right) & \text{при} \quad \alpha^2 \gg 1. \end{cases}$$

График этой функции, а также $I(\alpha)$ приведен на рис. 245.

Рассмотрим теперь конкретные случаи.

а) Гравитирующая система, рассмотренная в задаче 37. Обозначая $k_0^2 = 4\pi G\rho_0 m/\theta$, имеем, заменяя в дисперсионном уравнении § 5 величину $\omega_0^2$ на $-4\pi G\rho_0$,

$$\frac{k^2}{k_0^2} = \frac{m}{\theta} \cdot \frac{\omega^2}{k_0^2} \cdot \frac{1}{\alpha^2} = J(\alpha) + iI(\alpha).$$

Левая часть этого трансцендентного уравнения также изображена на рис. 245. Ситуация получается довольно сложная ввиду относительно больших значений $I(\alpha)$. Исследуя решение в области $k \sim k_0$, $\alpha^2 \ll 1$, имеем чисто формально

$$\frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} = 1 - J(\alpha) - iI(\alpha) \cong \alpha^2 - i\sqrt{\frac{\pi}{2}}\alpha.$$

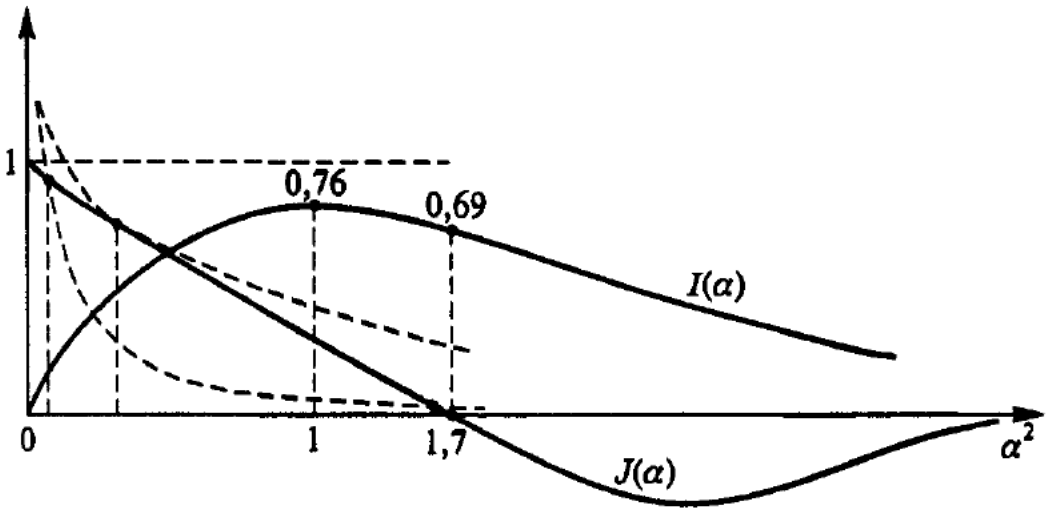



**Рис. 245.** Графики действительной $J(\alpha)$ и мнимой $I(\alpha)$ частей дисперсионного интеграла, а также функции $m\omega^2/(\theta k_0^2\alpha^2)$ (пунктирные линии) для случаев двух точек пересечения с $J(\alpha)$ и одной точки касания, опредеяющей $\omega^2_{max}$

Полагая $\omega = \Omega - i\gamma$, получаем грубую оценку

$$\frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} \cong \frac{m}{\theta}\cdot\frac{\Omega^2}{k_0^2} - i\frac{m}{\theta}\cdot 2\frac{\Omega\gamma}{k_0^2} - i\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{m}{\theta}}\cdot\frac{\Omega}{k_0},$$

откуда

$$\Omega \cong \sqrt{\frac{\theta}{m}}\sqrt{k_0^2 - k^2}, \quad \gamma \cong -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{\theta}{m}}\,k_0.$$

Результаты неутешительные; мало того, что $\gamma < 0$ (т. е. возмущение не затухает, а развивается как $e^{-\gamma t}$), еще и

$$\left|\frac{\gamma}{\Omega}\right| \cong \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{k_0^2}{k_0^2 - k^2}} > 1,$$

т. е. никаких (даже «возрастающих») колебаний просто нет. Это отношение становится меньшим единицы только при $k < k^*$, где

$$\frac{k_0 - k^*}{k_0} = \frac{\pi}{16} \cong 0{,}2.$$

Эта область, в которой еще как-то можно надеяться на существование раскачивающихся колебаний плотности, обозначена на рис. 246 сплошной линией.

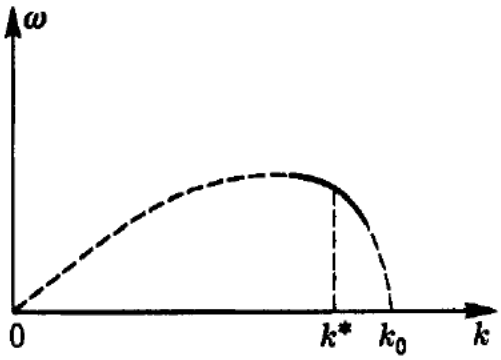



**Рис. 246.** Характер зависимости «частоты» $\omega$ от волнового вектора для гравитирующей системы. Пунктиром обозначены области, в которых декремент затухания $\gamma > \omega$

Вторая точка пересечения (см. рис. 245) находится в области $\alpha^2 \cong \alpha_0^2 = 1{,}7$. Это случай $k \ll k_0$. Имеем сразу для частоты

$$\omega \cong \alpha_0\sqrt{\frac{\theta}{m}}\,k,$$

но мнимая часть $I(\alpha_0) \cong 0{,}7$, а действительная часть $J(\alpha) \ll 1$, т. е. и здесь тоже никаких колебаний не происходит. В области $k > k_0$ «действительных» решений для $\omega$ нет вообще.

Рассмотрим теперь чисто формально случай $\omega^2 < 0$. Полюса подынтегральной функции находятся на мнимой оси, и никакой $\varepsilon$-процедуры уже не нужно. Имеем, обозначая $\beta^2 = -m\omega^2/(\theta k^2) > 0$,

$$\frac{k^2}{k_0^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{x^2 e^{-x^2/2}}{x^2 + \beta^2}\,dx = 1 - \beta^2\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-x^2/2}\,dx}{x^2 + \beta^2} = \tilde{J}(\beta).$$

Как видно из этого уравнения, в области $k \sim k_0$ величина $\beta \ll 1$. Вспоминая (см. § 5 гл. 3), что

$$\left.\frac{\beta/\pi}{x^2+\beta^2}\right|_{\beta\to 0} \to \delta(x),$$

получаем при малых $\beta$

$$\tilde{J}(\beta) \cong 1 - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\beta,$$

откуда сразу следует, что

$$\omega^2 \cong -\frac{8}{\pi}\cdot\frac{\theta}{k_0}(k_0-k)^2.$$

В случае же $k \ll k_0$, когда $\beta \gg 1$, имеем совсем другое разложение

$$\frac{k^2}{k_0^2} = \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{1+x^2/\beta^2}\,e^{-x^2/2}\,x^2\,dx \cong \frac{1}{\beta^2}\left(\overline{x^2}+\frac{1}{\beta^2}\overline{x^4}\right).$$

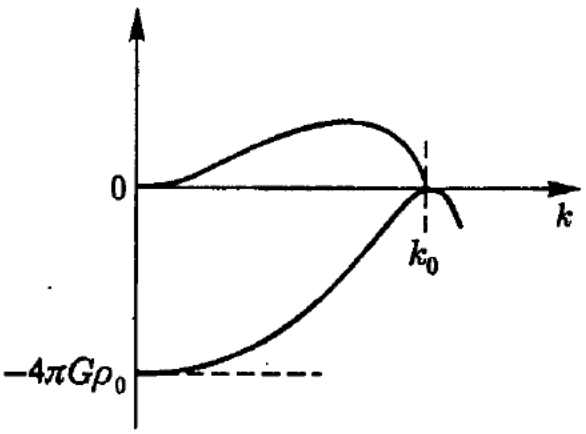



**Рис. 247.** Зависимость квадрата частоты $\omega^2$ от волнового вектора $k$, получающаяся в результате решения дисперсионного уравнения для системы гравитирующих частиц

Подставляя сюда $k_0^2$ и средние $\overline{x^2} = 1$; $\overline{x^4} = 3$, получаем «власовоподобное» решение

$$\omega^2 = -4\pi G\rho_0 + 3\frac{\theta}{m}k^2,$$

которое в задаче 37 было без всяких к тому оснований экстраполировано на область $k \sim k_0$ и даже $k > k_0$. Графики зависимости $\omega^2$ от $k$, приведенные на рис. 247 (на котором изображен также результат $\omega^2 > 0$, соответствующий рис. 246), показывают, что ничего похожего на зависимость, изображенную на рис. 244, на самом деле нет.

б) Случай электронной плазмы. Дисперсионное уравнение в наших обозначениях имеет вид трансцендентного уравнения

$$-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\cdot\frac{1}{\alpha^2} = J(\alpha) + iI(\alpha),$$

отдельные части которого изображены на рис. 248, из которого ясно, что если опустить член $iI(\alpha)$, то уравнение имеет от нуля до двух решений.

В области $\omega \ll \omega_0$ точка пересечения $A_1$, определяющая корень уравнения $\omega(k)$, соответствует величине $\alpha^2 \gtrsim \alpha_0^2 = 1{,}7$ $(J(\alpha_0) = 0)$, поэтому сразу имеем

$$\omega \cong \alpha_0\sqrt{\frac{\theta}{m}}k \cong 1{,}3\sqrt{\frac{\theta}{m}}k,$$

однако $I(\alpha_0) \cong 0{,}69$, и эта «акустическая» ветвь возбуждений не реализуется вследствие огромного декремента затухания.

При $\omega^2 \gtrsim \omega_0^2$ могут существовать два решения: плазменные колебания, соответствующие случаю $1/\alpha^2 \ll 1$ и знакомые нам по § 5 (точка $P$ на рис. 248)

$$\omega^2 = \omega_0^2 + 3\frac{\theta}{m}k^2 + \ldots, \quad I(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{\varkappa}{k}\exp\left\{-\frac{1}{2}\cdot\frac{\varkappa^2}{k^2}\right\} \ll 1,$$

и сильно затухающий (практически не возбуждаемый) звук (точка $A_2$). График решения дисперсионного уравнения без мнимой части $iI(\alpha)$ приведен на рис. 249, на котором пунктиром обозначены те частоты гипотетических колебаний, которые не могут возникнуть вследствие значительно превышающего их частоту затухания. ▷

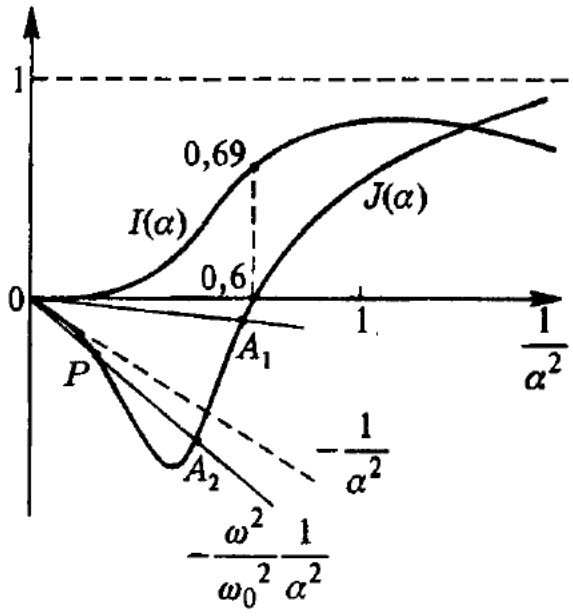



**Рис. 248.** К решению трансцендентного уравнения для частоты колебаний плотности в электронной классической плазме

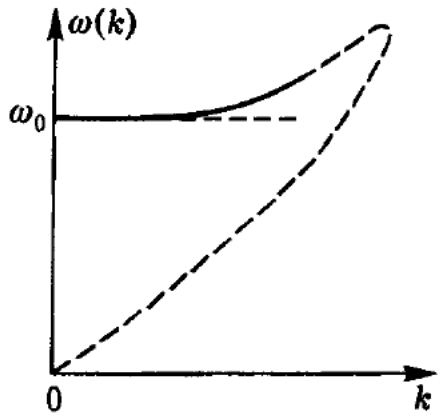



**Рис. 249.** Решение дисперсионного уравнения без мнимой части. Пунктиром обозначены не реализующиеся вследствие большого затухания колебания

## § 7. Приближение двухчастичных взаимодействий

**Задача 39.** Показать, что принцип ослабления корреляций Боголюбова при использовании в качестве $F_1$ равновесного максвелловского распределения $w(\mathbf{p})$ автоматически приводит к выражению для нулевого приближения для равновесной парной корреляционной функции $\widetilde{F}_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$.

*Решение.* Так как в пространственно однородном случае $S_\tau^{(1)}(i) = 1$, то

$$F_2(x_1, x_2 \mid F_1) = \lim_{\tau\to\infty} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2)F_1(t, x_1)F_1(t, x_2).$$

Подставляя сюда равновесное распределение

$$F_1(t, x_i) = w(\mathbf{p}_i) = \left(\frac{1}{2\pi m\theta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta}\right\},$$

мы получим, что после действия оператора $S_{-\tau}$, разводящего частицы за пределы их радиуса действия, в экспоненте будет стоять сумма кинетических энергий разведенных частиц, которая как равная энергии двух частиц сохраняется и прн меньших расстояниях:

$$\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}\right)\Big|_{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|\to\infty} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Поэтому мы сразу получаем известный (см. т. 2, гл. 3, § 1-г)) результат нулевого приближения

$$F_2^{(0)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = w(\mathbf{p}_1)w(\mathbf{p}_2)\exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\theta}\right\} = w(\mathbf{p}_1)w(\mathbf{p}_2)\widetilde{F}_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Для $s$-частичной функции совершенно аналогично

$$F_s^{(0)}(x_1, \ldots, x_s \mid w(\mathbf{p})) = \prod_{i=1}^{s} w(\mathbf{p}_i)\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{1\leqslant i<j\leqslant s}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right\}.$$

Для получения первой вириальной поправки для $\widetilde{F}_2$ необходимо подставить $F_1(t, x_i) = w(\mathbf{p}_i)$ в формулу для $F_2^{(1)}(x_1, x_2 \mid F_1)$, которую в основном тексте мы не получали. ▷

**Задача 40.** Показать, что полученное в предыдущей задаче выражение для $F_2^{(0)}$ обращает в нуль правую часть $\Phi(F_2)$ первого уравнения цепочки Боголюбова.

*Решение.* Так как интеграл по $\mathbf{p}_2$ в силу нормированности функции $w(\mathbf{p}_2)$ равен единице, то, взяв производную от $w(\mathbf{p}_1)$ по $\mathbf{p}_1$, получаем

$$\Phi(F_2) = \frac{1}{v}\int \frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\partial\mathbf{r}_1}\left(-\frac{\mathbf{p}_1}{m\theta}\right)w(\mathbf{p}_1)\exp\left\{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)}{\theta}\right\}d\mathbf{r}_2 =$$

$$= -\frac{\mathbf{p}_1}{m\theta}w(\mathbf{p}_1)\int d\mathbf{R}\,\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}\exp\left\{-\frac{\Phi(R)}{\theta}\right\} = 0. \quad \triangleright$$

**Задача 41.** Показать, что локальное распределение Максвелла в случае термически однородной ($\theta(\mathbf{r}) = \theta$) покоящейся ($\mathbf{p}_0 = 0$) системы удовлетворяет стационарному уравнению Больцмана, и получить координатную часть этого решения.

*Решение.* При подстановке указанного распределения в уравнение интеграл столкновений обращается в нуль, производная по времени тоже, и мы получаем

$$\frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial n}{\partial\mathbf{r}}\cdot\frac{1}{n}F - \frac{\partial U}{\partial\mathbf{r}}\left(-\frac{\mathbf{p}}{m\theta}\right)F = 0,$$

откуда сразу следует больцмановское распределение

$$n(\mathbf{r}) = \text{const}\cdot e^{-U(\mathbf{r})/\theta} \quad \text{и} \quad F(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \text{const}\cdot w(\mathbf{p})e^{-U(\mathbf{r})/\theta}. \quad \triangleright$$

**Задача 42.** Исходя из кинетического уравнения Больцмана получить уравнение движения для плотности $\mathscr{H}$-функции Больцмана

$$h(t,\mathbf{r}) = \int \mathscr{F}(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\ln\mathscr{F}(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

*Решение.* Умножим уравиение Больцмана

$$\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial\mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial\mathbf{r}}\cdot\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial\mathbf{p}} = \int(\mathscr{F}'\mathscr{F}'_1 - \mathscr{F}\mathscr{F}_1)\frac{u\,d\omega\,d\mathbf{p}_1}{(2\pi\hbar)^3}$$

на $1+\ln\mathscr{F}$ и учтем, что

$$(1+\ln\mathscr{F})\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial\xi} = \frac{\partial}{\partial\xi}(\mathscr{F}\ln\mathscr{F}),$$

где величиной $\xi$ может быть $t$, $\mathbf{r}$ или $\mathbf{p}$. При интегрировании по $\mathbf{p}$ слагаемое, соответствующее $\xi = \mathbf{p}$, обращается в нуль, и мы, вводя плотность потока величины $h$

$$\mathbf{j}_h(t,\mathbf{r}) = \int\frac{\mathbf{p}}{m}\mathscr{F}\ln\mathscr{F}\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3},$$

получаем, используя для правой части лемму Больцмана,

$$\frac{\partial h(t,\mathbf{r})}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{j}_h(t,\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\int\ln\frac{\mathscr{F}'\mathscr{F}'_1}{\mathscr{F}\mathscr{F}_1}\cdot(\mathscr{F}'\mathscr{F}'_1 - \mathscr{F}\mathscr{F}_1)\frac{u\,d\omega\,d\mathbf{p}\,d\mathbf{p}_1}{(2\pi\hbar)^6} \leqslant 0.$$

$\mathscr{H}$-теорема, установленная в § 5-в), следует отсюда после проведения почленного интегрирования по $\mathbf{r}$. $\triangleright$

**Задача 43.** Показать, что для системы с заданными термодинамическими параметрами $\mathscr{E}$, $V$, $N$ (адиабатически изолированная система) функция

$$\mathscr{H} = \int w(q,p)\ln w(q,p)\,dq\,dp$$

достигает своего минимального значения в случае, когда распределение $w(q,p)$ является гиббсовским.

*Решение.* Необходимо рассмотреть следующую вариационную задачу:

$$\mathscr{H} = \int w(q,p) \ln w(q,p)\, dq\, dp = \min,$$

$$1 = \int w(q,p)\, dq\, dp, \quad \mathscr{E} = \int H(q,p) w(q,p),\, dq\, dp,$$

где $H(q,p)$ — функция Гамильтона. Введем вспомогательный функционал

$$\widetilde{\mathscr{H}} = \int dq\, dp \left\{ w \ln w - \alpha(1-w) - \beta(\mathscr{E} - Hw) \right\} = \min$$

и рассмотрим задачу уже на безусловный экстремум по отношеиию к виду распределения $w$ и множителям Эйлера $\alpha$ и $\beta$. Имеем для первой вариации по $\delta w$

$$\delta\widetilde{\mathscr{H}} = \int (\ln w + 1 + \alpha + \beta H)\delta w\, dq\, dp = 0,$$

откуда следует, что

$$w = e^{-1-\alpha} \cdot e^{-\beta H}.$$

Условие $\partial\widetilde{\mathscr{H}}/\partial\alpha = 0$ определяет величину $\alpha$, и распределение $w$ принимает вид

$$w(q,p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H},$$

где обозначено

$$Z = \int e^{-\beta H(q,p)}\, dq\, dp = Z(\beta, V, N).$$

Наконец, условие $\partial\widetilde{\mathscr{H}}/\partial\beta = 0$ дает уравнение для расчета величины $\beta = \beta(\mathscr{E}, V, N)$,

$$\mathscr{E} = \int H e^{-\beta H}\, dq\, dp \Big/ \int e^{-\beta H}\, dq\, dp = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

То, что полученное решение соответствует минимуму функционала $\mathscr{H}$, проверяется сразу: так как $w > 0$, то

$$\delta^2 \mathscr{H} = \int \frac{1}{w} (\delta w)^2\, dq\, dp > 0.$$

Чтобы убедиться, что между величиной $-\mathscr{H}$ и $\beta$ существуют те же соотношения, что и между термодинамической энтропией $S$ и обратной температурой,

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_{VN},$$

подставим полученное решение для $w(q,p)$ в функционал $\mathscr{H}$. Тогда, учитывая, что производная от нормировочного интеграла равна нулю,

$$-\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \beta} = \int (-\ln w - 1)\frac{\partial w}{\partial \beta}\, dq\, dp =$$

$$= \int \left\{ \beta H \frac{\partial w}{\partial \beta} + (\ln Z - 1)\frac{\partial w}{\partial \beta} \right\} dq\, dp = \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \int H w\, dq\, dp = \beta \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial(-\mathscr{H})}{\partial \mathscr{E}}\right)_{VN} = \frac{\partial(-\mathscr{H})}{\partial \beta} \Big/ \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \beta} = \beta,$$

что окончательно убеждает нас в том, что минимизирующее функционал $\mathscr{H}$ распределение $w(q,p)$ является распределением Гиббса. ▷

**Задача 44.** На основе интеграла столкновений в форме Больцмана учесть в пространственно однородной системе с кулоновским взаимодействием рассеяние частиц друг на друге и получить кинетическое уравнение Ландау.

*Решение.* Рассмотрим систему частиц с кулоновским взаимодействием (без необходимости пока не будем его подправлять) в пространственно однородном случае $n(t, \mathbf{r}) = n = N/V$, когда $F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = F_1(t, \mathbf{p})$. Потенциал самосогласованного поля в этом случае равен нулю, и кинетика функции $F_1(t, \mathbf{p})$ определяется уже не полем $\mathbf{E}$, а столкновениями частиц друг с другом. С точки зрения цепочки уравнений Боголюбова нулевой порядок по параметру $v/r_D^3$ отсутствует (в § 4 он был основным), и необходимо рассмотреть уже следующее приближение, т. е. систему уравнений, приведенную в задаче 30. С математической точки зрения это очень сложная система интегральных уравнений, второе из которых необходимо решить относительно корреляционной функции $G_2$, чтобы затем подставить ее в первое и получить кинетическое уравнение для $F_1$ с учетом взаимодействия ионов друг с другом. Эту программу удалось провести к настоящему времени только в очень частных случаях. Таким образом, построение больцмановского интеграла столкновений в плазме остается одной из сложнейших проблем кинетической теории.

Между тем с физической точки зрения (т. е. с точки зрения качественного подхода) ситуация не представляется столь безысходной. Классическая задача двух тел с кулоновским (или гравитационным) взаимодействием решена давным-давно, а учет столкновений, если его производить на качественном уровне, предложенном в § 5-а), приведет к больцмановскому интегралу, в котором в соответствующем месте (т. е. в выражении $d\omega = a\,da\,d\varphi = \sigma(\psi, u)\sin\psi\,d\psi\,d\varphi$) подставить в качестве сечения известную формулу Резерфорда:

$$\sigma(\psi, u) = \left(\frac{e^2}{mu^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\psi/2)}.$$

Однако на самом деле столь скорый на руку качественный подход оборачивается осложнениями, связанными с тем, что мы, по существу, поломали всю идейную программу, заложенную в интеграле Больцмана: короткодействие, пренебрежение временем взаимодействия по сравнению с временем свободного пробега и т. д. — ничего этого в нашей системе нет.

В сложившейся ситуации, когда, с одной стороны, просматривается достаточно прямой путь построения кинетического уравнения, с другой — обнаруживается изначальная внутренняя противоречивость этого прямого подхода, мы не будем особенно уточнять детали (введение нескольких сортов ионов, приведенных масс, точных коэффициентов и т. п.), ограничиваясь чисто качественным (ознакомительным) уровнем рассмотрения.

Ввиду формально бесконечного радиуса взаимодействия кулоновского потенциала в задаче рассеяния существенно возрастает роль больших прицельных расстояний, которые характерны для основной массы подлетающих с импульсом $\mathbf{p}_1$ частиц к частице $\mathbf{p}$. Эти частицы будут рассеиваться на малые углы $\psi$, т. е.

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}, \quad \mathbf{p}'_1 = \mathbf{p}_1 - \mathbf{q}, \quad |\mathbf{q}| \cong 2p\sin\frac{\psi}{2} \ll |\mathbf{p}| \sim |\mathbf{p}_1|.$$

Отдавая себе отчет, что, ограничиваясь случаем малых $q$, мы тем самым теряем информацию о реальных вкладах в интеграл столкновений, происходящих от области малых значений прицельного расстояния, запишем функциональную конструкцию больцмановского интеграла в виде разложения (индексы $\alpha$ и $\beta$ пробегают значения $x, y, z$)

$$f'f'_1 - ff_1 = F_1(t, \mathbf{p}+\mathbf{q})F_1(t, \mathbf{p}_1 - \mathbf{q}) - F_1(t, \mathbf{p})F_1(t, \mathbf{p}_1) =$$

$$= \sum_\alpha q_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}}\right) f \cdot f_1 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta \left(\frac{\partial}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}}\right)\left(\frac{\partial}{\partial p_\beta} - \frac{\partial}{\partial p_{1\beta}}\right) f f_1 + \ldots.$$

Вместо того, чтобы интегрировать по углам $\psi$ и $\varphi$, выражая через них компоненты $q_\alpha$ и $q_\beta$, будем интегрировать по $\mathbf{q}$ (тройной интеграл) с учетом того, что при малых его значениях вектор $\mathbf{q}$ почти перпендикулярен вектору относительной скорости $\mathbf{u}$, т. е. снимая один из интегралов с помощью одномерной $\Delta$-функции

$$\sin\psi\,d\psi\,d\varphi \to \frac{1}{m^2 u}\delta(\mathbf{uq})\,d\mathbf{q} = \frac{1}{(mu)^2 q}\,\delta(\cos\vartheta)\,d\mathbf{q}.$$

Тогда интеграл от первого слагаемого, пропорционального $q_\alpha$, обратится в нуль, так как сечение рассеяния зависит от четной степени модуля $q$ ($\sigma \sim q^{-4}$), а во втором слагаемом будем иметь после перехода к сферическим координатам с осью $z$, направленной вдоль вектора $\mathbf{u} = (0, 0, u)$ и подстановки в формулу Резерфорда $\sin(\psi/2) \cong |\mathbf{q}|/(2p) \sim q/(mu)$

$$\int \frac{1}{2} q_\alpha q_\beta u \sigma(\psi, u) \sin\psi \, d\psi \, d\varphi \to \int 2C \frac{q_\alpha q_\beta}{q^4} \delta(\mathbf{uq}) \, d\mathbf{q} =$$

$$= 2C \int \frac{q_\alpha(\vartheta, \varphi) q_\beta(\vartheta, \varphi)}{q^4} \cdot \frac{1}{uq} \delta(\cos\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, q^2 \, dq =$$

$$= \frac{1}{u}\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{u_\alpha u_\beta}{u^2}\right) C \int \frac{dq}{q} = \frac{\delta_{\alpha\beta} u^2 - u_\alpha u_\beta}{u^3} Q.$$

Мы не будем утруждать себя уточнением величины $C$, которая включает в себя $e^4$ и численный коэффициент, который в конце концов все равно окажется подгоночным. Множитель $\delta_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta/u^2$, равный, как в этом можно непосредственно убедиться, интегрируя по углам $\vartheta$ и $\varphi$ (см. рис. 250), в случаях $(\alpha, \beta) = (x, x)$ и $(y, y)$ единице и нулю во всех остальных случаях сочетаний индексов компонент, обеспечивает выполнение принятого выше условия приближенной поперечности $\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$. Оставшийся не взятым интеграл $Q$ расходится и на нижнем, и на верхнем пределах. Это наследство, с одной стороны, формулы Резерфорда (рассеяние на голом заряде, а у нас в системе многих тел — поле заряда экранируется плазмой на расстоянии порядка $r_D$), с другой — ограничение низшим членом разложения по степеням $q$. Начинаются полуфеноменологические включения в теорию, в какой-то мере спасающие ситуацию. Чтобы интеграл не расходился в области $q \sim 0$, введём обрезание кулоновского взаимодействия на расстоянии порядка дебаевского радиуса $r_D = (\theta/(4\pi e^2 n))^{1/2}$. Ограничение верхнего предела связано с учетом только малых углов рассеяния. А они действительно малы, если энергия кулоновского взаимодействия на подлете частицы к рассеивающему центру будет значительно меньше его кинетической энергии. Принимая этот качественный критерий в среднем, имеем для оценки минимального прицельного расстояния

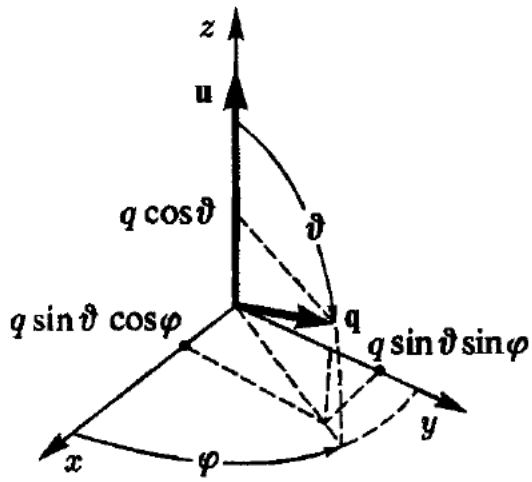



**Рис. 250.** К расчету интегралов по углам и определению фактора поперечности $\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$

$$\frac{e^2}{r_{\min}} = \frac{3}{2}\theta.$$

Таким образом, ограничивая область интегрирования по модулю $q$ значениями $1/r_D < q/\hbar < 1/r_{\min}$, получаем

$$Q = C \ln \frac{q_{\max}}{q_{\min}} = C \ln \frac{r_D}{r_{\min}} = C \ln\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\theta^{3/2}}{e^3\sqrt{4\pi n}}\right).$$

Таким образом, оставшийся после разложения по $\mathbf{q}$ член интеграла столкновений

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} \cong \frac{1}{v} \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{p}_1 \left(\frac{\partial}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}}\right) \int u\sigma(\psi, u) \sin\psi \, d\psi \, d\varphi \frac{q_\alpha q_\beta}{2} \times$$

$$\times \left(\frac{\partial}{\partial p_\beta} - \frac{\partial}{\partial p_{1\beta}}\right) f(t, \mathbf{p}) f(t, \mathbf{p}_1),$$

в котором можно опустить член с $-\partial/\partial p_{1\alpha}$ (так как интегрирование по $\partial p_{1\alpha}$ все равно обратит его в нуль), становится вполне осмысленным, и кинетическое уравнение приобретает

достаточно компактную структуру:

$$\frac{\partial f(t,\mathbf{p})}{\partial t}=\frac{1}{v}\sum_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial p_\alpha}Q\int d\mathbf{p}_1\frac{u^2\delta_{\alpha\beta}-u_\alpha u_\beta}{u^3}\cdot\left(\frac{\partial f(t,\mathbf{p})}{\partial p_\beta}f(t,\mathbf{p}_1)-f(t,\mathbf{p})\frac{\partial f(t,\mathbf{p}_1)}{\partial p_{1\beta}}\right).$$

Это уравнение было получено Л. Д. Ландау в 1937 г. Оно используется в целом ряде исследований плазмы «со столкновениями» для решения задач, в которых принятые при его выводе ограничения можно считать законными. Величина $\ln(r_D/r_{\min})$, являясь, по существу, подгоночной, варьируется в разных задачах в пределах 6–20. В ряде дальнейших исследований это уравнение модифицировалось, сохраняя характерную конструкцию из одночастичных функций распределения, в которой вследствие прямого использования решения задачи двух тел в частном случае относительно малых значений импульса передачи $q\ll p\sim p_1$ (т. е. малых углов рассеяния $\psi$) уже не содержится импульсных аргументов со штрихами.

Мы намеренно так подробно остановились на обсуждении физической ситуации, так как она вообще характерна в задачах, связанных с учетом кулоновского взаимодействия частиц. Мы показали, что те расходимости, которые возникли на определенном этапе рассмотрения, не являются пороком теории, а были обусловлены теми «упрощениями», к которым мы прибегли с целью получения несложной структуры для интеграла столкновений. ▷

**Задача 45.** В приближении одного времени релаксации $\tau'$ определить, как меняется $\mathscr{H}$-функция Больцмана в линеаризованном варианте теории, если в момент $t=0$ в системе появился небольшой избыток частиц с импульсами $(\mathbf{p}_0,\mathbf{p}_0+\Delta\mathbf{p}_0)$, где $|\Delta\mathbf{p}_0|\ll|\mathbf{p}_0|$, и такой же их недостаток в симметричной области $(-\mathbf{p}_0,-\mathbf{p}_0-\Delta\mathbf{p}_0)$.

*Решение.* Введем функцию

$$\Delta(\mathbf{p}\mp\mathbf{p}_0)=\begin{cases}1, & \text{если } \mathbf{p} \text{ в области } (\pm\mathbf{p}_0,\pm\mathbf{p}_0\pm\Delta\mathbf{p}_0),\\ 0, & \text{если } \mathbf{p} \text{ вне этой области.}\end{cases}$$

Тогда начальное распределение запишется как

$$F(0,\mathbf{p})=\widetilde{F}(\mathbf{p})\big(1+a\Delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)-a\Delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_0)\big),$$

где $a\ll 1$. Полагая в соответствии с § 6-г) основного текста данной главы (см. с. 325)

$$F(t,\mathbf{p})=\widetilde{F}(\mathbf{p})\big(1+e^{-\nu t}h(\mathbf{p})\big),$$

имеем

$$\ln\frac{F'F_1'}{FF_1}\cong e^{-\nu t}(h'+h_1'-h-h_1),$$

поэтому в соответствии с леммой Больцмана и структурой линеаризованного интеграла столкновений получаем

$$\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial t}=-\frac{1}{4}\int e^{-2\nu t}(h'+h_1'-h-h_1)^2\widetilde{F}\cdot\widetilde{F}_1u\,d\omega\,d\mathbf{p}\,d\mathbf{p}_1\,d\mathbf{r}=-\nu e^{-2\nu t}\int h^2\widetilde{F}\,d\mathbf{p}\,d\mathbf{r},$$

откуда

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_0+e^{-2\nu t}\cdot\frac{1}{2}\int h^2(\mathbf{p})\widetilde{F}(\mathbf{p})\,d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}.$$

Так как в нашем случае квадрат относительного возмущения распределения $\widetilde{F}(\mathbf{p})$ равен

$$\big(a\Delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)-a\Delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_0)\big)^2=a^2\big(\Delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)+\Delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_0)\big),$$

то, подставляя функцию $\widetilde{F}(\mathbf{p})$, получаем

$$\mathscr{H}(t)=-S_0+e^{-2\nu t}\cdot Na^2\Delta\mathbf{p}_0\cdot\left(\frac{1}{2\pi m\theta}\right)^{3/2}e^{-p_0^2/(2m\theta)}.$$ ▷

**Задача 46.** Выяснить условия экспоненциальной релаксации функции распределения $F(t,\mathbf{p})$ к максвелловской, полагая, что спектр значений $\nu$ выше минимального значения $\nu_1=1/\tau$ (а) дискретен, (б) непрерывен, (в) непрерывен в узкой полосе.

*Решение.* Представим решение линеаризованного уравнения Больцмана $\chi(t, \mathbf{p})$ в виде разложения его по собственным функциям оператора столкновений:

$$\chi(t, \mathbf{p}) = \int_0^\infty e^{-\nu t} C(\nu) h_\nu(\mathbf{p})\, d\nu, \quad \chi(0, \mathbf{p}) = \int_0^\infty C(\nu) h_\nu(\mathbf{p})\, d\nu \ll 1.$$

В случае дискретного спектра

$$h_\nu(\mathbf{p}) = \sum_n h_n(\mathbf{p}) \delta(\nu - \nu_n).$$

Обозначая $C(\nu) h_\nu(\mathbf{p}) = \tilde{h}(\nu)$, сдвинем переменную интегрирования, положив $\nu = \nu_1 + \lambda$. Тогда

$$\chi(t, \mathbf{p}) = e^{-\nu_1 t} \int_0^\infty e^{-\lambda t} \tilde{h}(\nu_1 + \lambda)\, d\lambda.$$

а) Случай дискретного спектра (рис. 251). Имеем сразу

$$\chi(t) = e^{-\nu_1 t} \tilde{h}_1 \left(1 + \frac{\tilde{h}_2}{\tilde{h}_1} e^{-(\nu_2 - \nu_1)t} + \dots\right).$$

Условие $t > 1/\nu_1 = \tau$ обеспечивает $\chi(t) \ll 1$, условие

$$t \gg \frac{1}{(\nu_2 - \nu_1)} = \frac{1}{\Delta\nu}$$

позволяет пренебречь вторым слагаемым в скобках ($\nu_2 t \gg \nu_1 t > 1$).

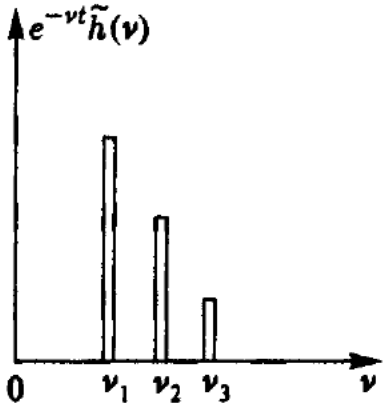



**Рис. 251.** Случай дискретного спектра собственных значений оператора столкновений

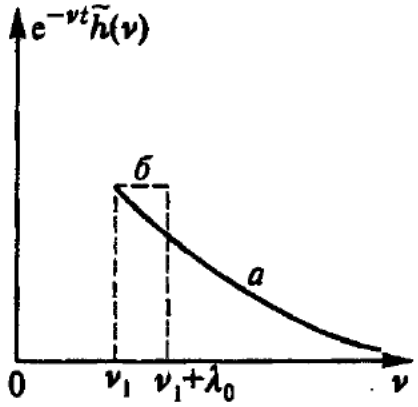



**Рис. 252.** Непрерывный спектр со щелью: *а* — протяженный, *б* — ограниченный узкой полосой (пунктир)

б) Случай непрерывного спектра (рис. 252 *а*). Разлагая функцию $\tilde{h}(\nu_1 + \lambda)$ в степенной ряд по $\lambda$, имеем

$$\chi(t) = e^{-\nu_1 t} \sum_{n=0}^\infty \int_0^\infty e^{-\lambda t} \frac{\lambda^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n \tilde{h}(\nu_1)}{\partial \nu_1^n}\, d\lambda.$$

Взяв интеграл по $\lambda$ и сократив на $n!$, получаем

$$\chi(t) = e^{-\nu_1 t} \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{t} \left(\frac{1}{t} \cdot \frac{\partial}{\partial \nu_1}\right)^n \tilde{h}(\nu_1) = e^{-\nu_1 t} \frac{1}{t} \left(1 - \frac{1}{t} \cdot \frac{\partial}{\partial \nu_1}\right)^{-1} \tilde{h}(\nu_1).$$

Логарифмируя обе части равенства, получим

$$\ln \chi(t) = -\nu_1 t\left(1 + \frac{1}{\nu_1 t}\ln\frac{t}{\tilde{h}(\nu_1) + \tilde{h}'(\nu_1)/t + \ldots}\right).$$

Таким образом, экспоненциальная релаксация будет наблюдаться в случае

$$t > \frac{1}{\nu_1} = \tau, \quad t \gg \frac{1}{\nu_1}\ln\frac{t}{\tilde{h}(\nu_1)} > \frac{1}{\nu_1}\ln\frac{1}{\nu_1\tilde{h}(\nu_1)}.$$

Если же щель в спектре $\nu$ отсутствует, т. е. $\nu_1 = 0$, то релаксация уже экспоненциальной не будет:

$$\chi(t)|_{\nu_1=0} = \frac{\tilde{h}(0)}{t} + \frac{\tilde{h}'(0)}{t^2} + \ldots .$$

в) Непрерывный спектр, ограниченный узкой полосой (рис. 252 *б*). Полагая для простоты функцию $\tilde{h}(\nu)$ в полосе $\nu_1 < \nu < \nu_1 + \lambda_0$ константой, имеем

$$\chi(t) = e^{-\nu_1 t}\frac{\tilde{h}(\nu_1)}{t}\left(1 - e^{-\lambda_0 t}\right).$$

При $\lambda_0 t \gg 1$ этот случай был рассмотрен в п. б). Если же $\lambda_0 t \ll 1$, то будем иметь чистую экспоненту

$$\chi(t) \cong e^{-\nu_1 t}\lambda_0\tilde{h}(\nu_1),$$

которая реализуется при $1/\lambda_0 \gg t > 1/\nu_1 = \tau$.

Рассмотрим еще один гипотетический случай, когда полоса непрерывного спектра примыкает к нулевому значению ($\nu_1 = 0$), а выше ее границы имеются дискретные уровни (хотя бы один $\nu_2$). Тогда

$$\chi(t) = \frac{\tilde{h}(0)}{t}\left(1 - e^{-\lambda_0 t}\right) + \tilde{h}_2 e^{-\nu_2 t},$$

и мы обнаруживаем наличие двух совершенно различных стадий релаксаций: при $\lambda_0 t \ll 1$ релаксация является экспоненциальной, а при $t > 1/\nu_2$ она переходит в значительно более медленную, $\chi(t) \sim \tilde{h}(0)/t$.

Рассматривая эти модельные примеры, мы выяснили, что наличие хотя бы небольшого участка непрерывного спектра величины $\nu$ сразу меняет характер экспоненциальной релаксации: появляются предэкспоненциальные зависящие от $t$ конструкции, а в случае, когда непрерывный спектр примыкает к нулевому значению, появляется уже совсем другой тип релаксации — степенной.

Характер спектра $\nu$ на самом деле, конечно, не задается извне, он появляется «изнутри» при решении задачи с определенным типом взаимодействия частиц друг с другом. В математическом отношении исследование этих проблем далеки до завершения. Удалось выяснить, однако, что если сила взаимодействия между частицами с ростом $R$ спадает как $R^{-5}$ или быстрее (так называемое «жесткое» взаимодействие), то $\nu_1 \neq 0$ и экспоиенциальная релаксация в каком-то из вариантов все же присутствует, а если слабее («мягкое» взаимодействие), то не исключено $\nu_1 = 0$. ▷

**Задача 47.** Используя метод рассмотрения линеаризоваиного уравнения Больцмана в § 6, вывести вариационный принцип для оценки минимального собственного значения линеаризованного оператора интеграла столкновений.

*Решение.* Обозначим баланс относительных отклонений от максвелловских распределений

$$[h] = h + h_1 - h' \sim h'_1.$$

Тогда уравнение на собственные значения $\nu$ линеаризованного интеграла столкновений примет вид

$$\nu_n h_n = \int \tilde{F}_1[h_n]u\, d\omega\, d\mathbf{p}_1.$$

Определим «скалярное произведение» как

$$(h_n, \Phi) = \int \widetilde{F} h_n \Phi \, d\mathbf{p}.$$

Тогда имеем

$$(h_m, h_n) = (h_n, h_m), \quad (h_n, h_n) \geqslant 0.$$

Обозначим свертку собственной функции с интегралом столкновений квадратными скобками:

$$[h_m, h_n] = \left(h_m, \int \widetilde{F}_1 [h_n] u \, d\omega \, d\mathbf{p}_1\right).$$

Согласно лемме Больцмана

$$[h_m, h_n] = \frac{1}{4} \int \widetilde{F}\widetilde{F}_1 [h_m] \cdot [h_n] u \, d\omega \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{p}_1 = [h_n, h_m]$$

и

$$[h_n, h_n] \geqslant 0.$$

Умножим теперь «скалярно» линеаризованное уравнение Больцмана на $h_m$ слева и справа, тогда получим

$$\nu_n (h_m, h_n) = [h_m, h_n],$$

откуда, во-первых, для всех $\nu_n$ следует уже полученное в § 6 неравенство

$$\nu_n = \frac{[h_n, h_n]}{(h_n, h_n)} \geqslant 0$$

и, во-вторых,

$$(\nu_m - \nu_n)(h_m, h_n) = 0,$$

т. е. свойство ортогональности собственных функций

$$(h_m, h_n) = \Delta(m - n)(h_m, h_m).$$

Используем теперь идею квантовомеханического метода Ритца для оценки минимального собственного значения $\nu_1$. Пусть $h$ — некоторая «пробная» функция, которую мы можем представить в виде разложения

$$h = \sum_m C_m h_m.$$

Используя свойство ортогональности функций $h_m$, имеем

$$(h, h) = \sum_{mn} C_m C_n (h_m, h_n) = \sum_m C_m^2 (h_m, h_m),$$

$$[h, h] = \sum_{mn} C_m C_n [h_m, h_n] = \sum_m \nu_m C_m^2 (h_m, h_m).$$

Пусть $\nu_1$ — минимальное из всех ненулевых значений $\nu_m$. Тогда

$$[h, h] \geqslant \nu_1 \sum_m C_m^2 (h_m, h_m)$$

или

$$\nu_1 \leqslant \frac{[h, h]}{(h, h)}.$$

Это и есть основная формула вариационного принципа для оценки величины $\nu_1$, в котором вариационными параметрами являются коэффициенты разложения пробной функции по системе функций $\{h_m\}$.

Таким образом, основная проблема сводится к отысканию удобной системы функций $\{h_m\}$. Так как оператор столкновений изотропен в пространстве импульсов, то эти функции

можно представить как произведение функций, зависящих от модуля импульса (т. е. от $p^2$), на сферические функции

$$h_n(\mathbf{p}) = h_n(p^2)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

(т. е. уровни $\nu_n$ по крайней мере $2l+1$ кратно вырождены) и исследовать проблему уже по отношению к функциям $h_n(p^2)$. В нашем дальнейшем рассмотрении мы вообще пренебрежем несферичностью функций (т. е. рассмотрим случай $l = 0$). Но и в этом случае отыскание системы функций $\{h_n(p^2)\}$ оказывается очень непростым делом. Математики обнаружили, что если сила взаимодействия частиц друг с другом ведем себя как $1/R^5$ (так называемая максвелловская модель), то уравнение для $h(p^2)$ имеет точное решение в виде присоединенных полиномов Лягерра полуцелого индекса (в кинетической теории они обычно называются полиномами Сонина). Несмотря на то что взаимодействие типа $1/R^5$ в физических задачах не встречается, построенную на его основе полную систему функций $\{h_n(p^2)\}$ можно использовать в вариационной технике для оценок величин в задачах с реалистическим взаимодействием частиц друг с другом.

Полиномы Лягерра (или Сонина) достаточно хорошо изучены: в математических справочниках можно найти не только их самих в различных вариантах, но и необходимые для проведения оценок уже сосчитанные свертки $(S_n, S_n)$ и $[S_n, S_m]$. Так что с помощью математического справочника вариационная оценка превращается уже в чисто техническую операцию по свертке нормировочных коэффициентов и обозначений. ▷

**Задача 48.** С помощью вариационного принципа, введенного в предыдущей задаче, оценить минимальное собственное значение $\nu_1$ линеаризованного уравнения Больцмана, если частицы взаимодействуют как упругие твердые сферы заданного радиуса.

*Решение.* Рассмотрим случай $l = 0$ и $h = h(p^2)$. Введем безразмерные импульсы, такие, что $p^2/(2m\theta) = \eta^2$, $d\mathbf{p} = (2m\theta)^{3/2}\, d\boldsymbol{\eta}$. Тогда вместо $\widetilde{F}(\mathbf{p})$ у нас будет просто гауссово распределение

$$f(\eta) = n\frac{1}{\pi^{3/2}}e^{-\eta^2}.$$

Выпишем значения гауссовых интегралов (т. е. средних по максвелловскому распределению), которые нам будут нужны:

$$\frac{1}{n}(1, 1) = \overline{1} = 1,$$

$$\frac{1}{n}(1, \eta^2) = \overline{\eta^2} = \frac{3}{2},$$

$$\frac{1}{n}(\eta^2, \eta^2) = \frac{1}{n}(1, \eta^4) = \overline{\eta^4} = \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2^2} = \frac{15}{4},$$

$$\frac{1}{n}(\eta^2, \eta^4) = \overline{\eta^6} = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7}{2^3} = \frac{105}{8},$$

$$\frac{1}{n}(\eta^4, \eta^4) = \overline{\eta^8} = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7\cdot 9}{2^4} = \frac{945}{16}.$$

Построим теперь систему ортонормированных полиномов по степеням $\eta^2$. Полагая $S_0 = a$, из условия $(S_0, S_0) = 1$ имеем

$$S_0 = 1,$$

полагая далее $S_1 = a + b\eta^2$, из условий $(S_1, S_0) = 0$, $(S_1, S_1) = 1$ определим константы $a$ и $b$. Получим с помощью приведенных выше значений гауссовых интегралов, что

$$S_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{3}{2} - \eta^2\right).$$

Поступая совершенно аналогично, получим

$$S_2 = \sqrt{\frac{8}{15}}\left(\frac{15}{8} - \frac{5}{2}\eta^2 + \frac{1}{2}\eta^4\right), \quad S_3 = \sqrt{\frac{16}{35}}\left(\frac{35}{16} - \frac{35}{8}\eta^2 + \frac{7}{4}\eta^4 - \frac{1}{6}\eta^6\right).$$

Для построения пробной функции $h$, которая в состоянии дать оценку величины $\nu_1$ (над $\nu_0 = 0$), надо начинать с тех степеней $m$, которые соответствуют ненулевому решению для $\nu$, т. е. $m = 2, 3, \ldots$ ($m = 0$ и $m = 1$ соответствуют функции $h = A + B\eta^2$, собственное значение которой $\nu_0 = 0$). Итак, полагая в низшем приближении (только $m = 2$)

$$h^{(1)} = C_2 S_2(\eta^2),$$

получаем

$$\nu_1 \leqslant \nu_1^{(1)} = \frac{C_2^2[S_2, S_2]}{C_2^2(S_2, S_2)} = \frac{1}{n}[S_2, S_2],$$

т. е. коэффициент $C_2$ как вариационный параметр вообще сократился. В следующем приближении ($m = 2$, $m = 3$)

$$h^{(2)} = C_2\left(S_2(\eta^2) + CS_3(\eta^2)\right),$$

$$\nu_1 \leqslant \nu_1^{(2)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{[S_2, S_2] + 2C[S_2, S_3] + C^2[S_3, S_3]}{1 + C^2},$$

где коэффициент $C = C_3/C_2$ является уже вариационным параметром. Определяя его из условия $\partial\nu_1^{(2)}/\partial C = 0$, получим, выделяя в $\nu_1^{(2)}$ основную часть, соответствующую первому приближению (поправка оказывается, как мы покажем, действительно малой),

$$n\nu_1^{(2)} = [S_2, S_2] - \frac{[S_2, S_2]^2}{[S_3, S_3] \cdot [S_2, S_3]} + \ldots .$$

Остается рассчитать средние, обозначенные квадратными скобками. Введем масштабную единицу для $\nu$ (см. задачу 7)

$$\overline{\nu}_{\text{св. пр}} = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} = 4n\sigma\sqrt{\frac{\theta}{\pi m}},$$

где $\sigma = \pi d^2$, $d = 2r_0$. Тогда

$$\frac{1}{n}[S_m, S_n] = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{4}\int FF_1[S_m] \cdot [S_n] u\, d\omega\, d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}_1 = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{16}\{S_m, S_n\},$$

где

$$\{S_m, S_n\} = \frac{1}{\pi^3}\int e^{-\eta^2 - \eta_1^2}|\eta - \eta_1|[S_m] \cdot [S_n]\frac{d\omega}{\sigma}\, d\eta\, d\eta_1.$$

Учтем, что

$$[1] = [\eta^2] = 0, \quad [S_2] = \sqrt{\frac{8}{15}} \cdot \frac{1}{2}[\eta^4], \quad [S_3] = \sqrt{\frac{16}{35}}\left(\frac{7}{4}[\eta^4] - \frac{1}{6}[\eta^6]\right),$$

тогда

$$\frac{1}{n}[S_2, S_2] = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{120}\{\eta^4, \eta^4\},$$

$$\frac{1}{n}[S_2, S_3] = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{21}}\left(\frac{7}{8}\{\eta^4, \eta^4\} - \frac{1}{12}\{\eta^4, \eta^6\}\right),$$

$$\frac{1}{n}[S_3, S_3] = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{35}\left(\frac{49}{16}\{\eta^4, \eta^4\} - \frac{7}{12}\{\eta^4, \eta^6\} + \frac{1}{36}\{\eta^6, \eta^6\}\right).$$

Расчет фигурных скобок удобнее выполнить, перейдя, как и в задаче 7, к относительным координатам в пространстве $(\eta, \eta_1)$:

$$\eta = \zeta - \frac{1}{2}\xi, \quad \eta_1 = \zeta + \frac{1}{2}\xi,$$

при этом

$$\frac{1}{\pi^{3/2}} e^{-\eta^2} \cdot \frac{1}{\pi^{3/2}} e^{-\eta_1^2} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} e^{-2\zeta^2} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\xi^2/2},$$

а также

$$\zeta' = \zeta, \quad (\eta, \eta_1) = (\eta', \eta_1'), \quad |\xi| = |\xi'|.$$

Этот, по существу, арифметический пересчет дает

$$[\eta^4] = 2((\zeta\xi)^2 - (\zeta\xi')^2),$$

$$[\eta^6] = 6\left(\zeta^2 + \frac{1}{4}\xi^2\right)((\zeta\xi)^2 - (\zeta\xi')^2) = 3\left(\zeta^2 + \frac{1}{4}\xi^2\right)[\eta^4],$$

откуда

$$\{\eta^4, \eta^4\} = \frac{1}{\pi^3} \int \exp\left\{-2\zeta^2 - \frac{1}{2}\xi^2\right\} \cdot [\eta^4]^2 \xi \, d\xi \, d\zeta \, \frac{d\omega}{\sigma},$$

$$\{\eta^4, \eta^6\} = \frac{1}{\pi^3} \int \exp\left\{-2\zeta^2 - \frac{1}{2}\xi^2\right\} \cdot 3\left(\zeta^2 + \frac{1}{4}\xi^2\right)[\eta^4]^2 \xi \, d\xi \, d\zeta \, \frac{d\omega}{\sigma},$$

$$\{\eta^6, \eta^6\} = \frac{1}{\pi^3} \int \exp\left\{-2\zeta^2 - \frac{1}{2}\xi^2\right\} \cdot 9\left(\zeta^2 + \frac{1}{4}\xi^2\right)^2 [\eta^4]^2 \xi \, d\xi \, d\zeta \, \frac{d\omega}{\sigma}.$$

Таким образом, во все три интеграла входит один и тот же интеграл по угловым переменным. Рассчитаем его для модели столкновения твердых сфер. Сделаем пояснения к рис. 253, на котором изображен момент столкновения и все векторные величины, фигурирующие в этой задаче двух тел: $C$ — центр инерции и точка столкновения сфер, $d = 2r_0$ — радиус взаимодействия, $a = d\cos(\psi/2)$ — прицельное расстояние, $\Phi$ — азимутальный угол, фиксирующий плоскость рассеяния (вращение вокруг вертикальной оси $\xi$). Имеем

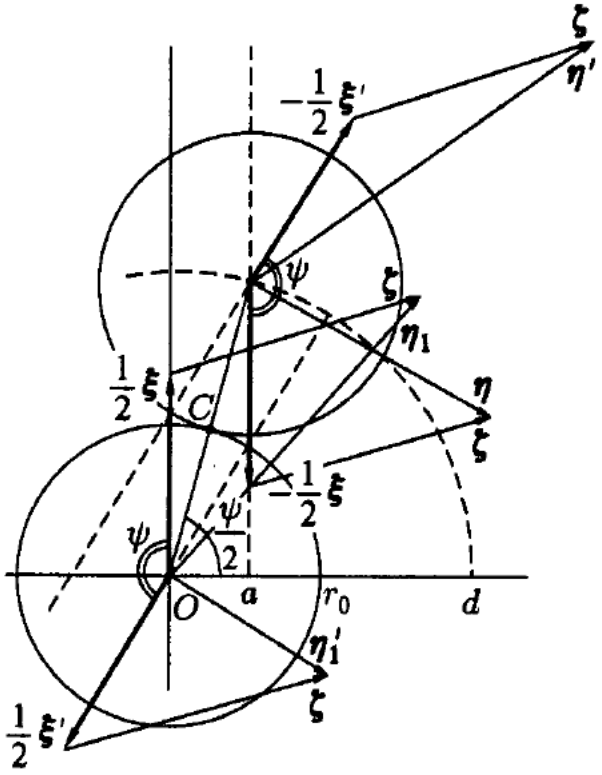



**Рис. 253.** Схема рассеяния двух одинаковых твердых сфер в плоскости рассеяния (нарисован момент удара)

$$d\omega = a \, da \, d\Phi = -d^2 \frac{1}{2} \sin\frac{\psi}{2} \cos\frac{\psi}{2} \, d\psi \, d\Phi =$$

$$= -\frac{1}{4} d^2 \sin\psi \, d\psi \, d\Phi.$$

При интегрировании по $a$ в пределах $0 < a < d$ угол рассеяния уменьшается, $\pi > \psi > 0$. Договоримся интегрировать по $\psi$ от $\psi = 0$ до $\psi = \pi$ (т. е. переворачивать интеграл по $\psi$), тогда, опуская знак минус и обозначая $\sigma = \pi d^2$, имеем

$$d\omega = \frac{\sigma}{4\pi} \sin\psi \, d\psi \, d\Phi.$$

Схема расположения в пространстве векторов

$$\xi_e = \frac{\xi}{|\xi|}, \quad \xi_e' = \frac{\xi'}{|\xi|}, \quad \zeta_e = \frac{\zeta}{|\zeta|}$$

на единичной сфере представлена на рис. 254. Соотношение между углами $\vartheta$, $\vartheta'$ и $\psi$ определяется одной из основных формул тригонометрии на сфере:

$$\cos\vartheta' = \cos\psi \cos\vartheta + \sin\psi \sin\vartheta \cos\Phi.$$

Она следует из рассмотрения прямоугольных треугольников $OCA$ и $OBA$ с углами $\psi$ и $\vartheta$ при вершинах $O$, треугольника $ABC$ с углом $\Phi$ при $A$ и $OBC$ с углом $\vartheta'$ при вершине $O$. Выражая теперь $\cos^2\vartheta - \cos^2\vartheta'$ через переменные интегрирования $\vartheta$, $\psi$ и $\Phi$, получаем после взятия элементарных интегралов и собирания слагаемых, что

$$\int (\cos^2\vartheta - \cos^2\vartheta')^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \frac{1}{4\pi} \sin\psi\, d\psi\, d\Phi = \frac{32\pi}{45},$$

и мы получаем

$$\frac{1}{n}[S_2, S_2] = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{120} \cdot 4 \cdot \frac{32\pi}{45} \cdot \frac{1}{\pi^3} \times$$

$$\times 4\pi \int_0^\infty e^{-2\zeta^2} \zeta^6\, d\zeta \int_0^\infty e^{-\xi^2/2} \xi^7\, d\xi.$$

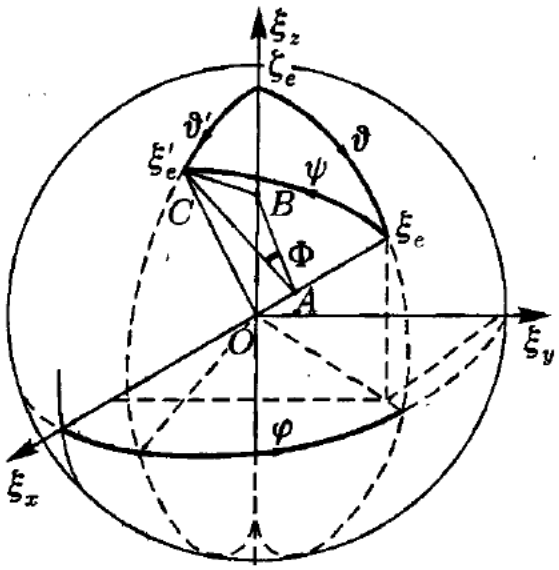



**Рис. 254.** Изображение углов между векторами $\boldsymbol{\xi}$, $\boldsymbol{\xi}'$ и $\boldsymbol{\zeta}$ на единичной сфере

Учитывая значения стандартных интегралов

$$Z_{2n} = \int_0^\infty e^{-2\zeta^2} \zeta^{2n}\, d\zeta = \frac{1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1)}{2^{2n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \qquad X_{2n+1} = \int_0^\infty e^{-\xi^2/2} \xi^{2n+1}\, d\xi = 2^n n!,$$

получаем оценку времени релаксации $\tau'$ к максвелловскому распределению в системе из твердых сфер:

$$\tau' = \frac{1}{\nu_1} \geqslant \frac{1}{\nu_1^{(1)}} = \tau^{(1)} = \frac{15}{8} \tau_{\text{св. пр}} = 1{,}875\, \tau_{\text{св. пр}},$$

практически совпадающей с той, которую мы сделали в § 6 довольно грубым способом.

Чтобы получить следующее вариационное приближение, уже ничего вычислять не надо, только подставлять и складывать. Имеем

$$\frac{1}{n}[S_2, S_3] = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{5\sqrt{21}} \left\{ \frac{1}{2}\eta^4, \frac{7}{4}\eta^4 - \frac{1}{6}\eta^6 \right\} =$$

$$= \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \frac{\sqrt{\pi}}{5\sqrt{21}} \cdot \frac{32\pi}{45} \cdot \frac{4\pi}{\pi^3} \left( \frac{7}{2} Z_6 X_7 - Z_8 X_7 - \frac{1}{4} Z_6 X_9 \right) = -\frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{4}{5\sqrt{42}},$$

$$\frac{1}{n}[S_3, S_3] = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{35} \left\{ \frac{7}{4}\eta^4 - \frac{1}{6}\eta^6, \frac{7}{4}\eta^4 - \frac{1}{6}\eta^6 \right\} =$$

$$= \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{35} \cdot \frac{32\pi}{45} \cdot \frac{4\pi}{\pi^3} \left( Z_{10} X_7 + \frac{1}{16} Z_6 X_{11} + \frac{49}{4} Z_6 X_7 + \frac{1}{2} Z_8 X_9 - 7 Z_8 X_7 - \frac{7}{4} Z_6 X_9 \right) = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{199}{35},$$

что приводит к результату второго приближения

$$\nu_1^{(2)} = \frac{1}{\tau_{\text{св. пр}}} \cdot \frac{8}{15} \left( 1 - \frac{16}{577} \right) \cong 0{,}972\, \nu_1^{(1)},$$

или

$$\tau^{(2)} \cong 1{,}921\, \tau_{\text{св. пр}},$$

т. е. поправки к первому вариационному приближению составляют менее 3 %. ▷

## § 8. Гидродинамическое приближение

**Задача 49.** Исходя из уравнения Больцмана получить систему пяти уравнений гидродинамики для величин $n(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ и $\theta(t, \mathbf{r})$.

*Решение.* Исходные моменты рассмотрения: уравнение Больцмана (по дважды встречающемуся индексу — суммирование)

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial t} = -v_\alpha \frac{\partial F}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial U}{\partial r_\alpha} \cdot \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial p_\alpha} + \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{ст}},$$

следствие леммы Больцмана

$$\int d\mathbf{v}\,(\alpha + \beta\mathbf{v} + \gamma v^2)\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = 0.$$

Величины, для которых будут составляться уравнения, — плотность числа частиц $n(t, \mathbf{r})$ (массовая плотность $\rho = m \cdot n$)

$$n(t, \mathbf{r}) = \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v},$$

гидродинамическая скорость $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$

$$u_\alpha(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{n} \int v_\alpha F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{v} = \langle v_\alpha \rangle,$$

локальная температура $\theta(t, \mathbf{r})$

$$\theta(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{n} \cdot \frac{m}{3} \int (v_\alpha - u_\alpha)(v_\alpha - u_\alpha) F\, d\mathbf{v} = \frac{2}{3}\left\langle \frac{mw^2}{2} \right\rangle,$$

где мы ввели угловые скобки для обозначения среднего по скоростям и положили

$$v_\alpha = u_\alpha(t, \mathbf{r}) + w_\alpha, \quad \langle w_\alpha \rangle = 0.$$

В уравнения войдут еще величины: тензор напряжений (или давлений)

$$P_{\alpha\beta} = mn\langle w_\alpha w_\beta \rangle,$$

плотность потока тепла

$$q_\alpha = n\left\langle \frac{mw^2}{2} w_\alpha \right\rangle,$$

тензор скорости деформаций

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha}\right).$$

Напишем сначала общее уравнение переноса для величины $\Phi = \alpha(t, \mathbf{r}) + \boldsymbol{\beta}(t, \mathbf{r})\mathbf{v} + \gamma(t, \mathbf{r})v^2$,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \Phi F\, d\mathbf{v} = \int \frac{\partial \Phi}{\partial t} F\, d\mathbf{v} + \int \Phi \frac{\partial F}{\partial t}\, d\mathbf{v}.$$

Подставляя сюда уравнение Больцмана, учитывая лемму и беря по частям интеграл с $\partial F/\partial v_\alpha$, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \Phi F\, d\mathbf{v} = \int \frac{\partial \Phi}{\partial t} F\, d\mathbf{v} + \int \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} v_\alpha F\, d\mathbf{v} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \int \Phi v_\alpha F\, d\mathbf{v} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial r_\alpha} \int \frac{\partial \Phi}{\partial v_\alpha} F\, d\mathbf{v}.$$

1. Положим $\Phi = 1$. Из выписанного выше уравнения переноса сразу следует уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r_\alpha}(n u_\alpha) \quad \text{или} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(n\mathbf{u}) = 0.$$

2. Положим $\Phi = v_\beta/n$. Учитывая, что

$$\frac{\partial\Phi}{\partial v_\alpha} = \frac{1}{n}\Delta(\alpha-\beta), \quad \frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{1}{n^2}v_\beta\frac{\partial n}{\partial t}, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial r_\alpha} = -\frac{1}{n^2}v_\beta\frac{\partial n}{\partial r_\alpha},$$

получаем, вводя вектор $w_\alpha$ и перестраивая слагаемые, три уравнения Эйлера

$$\frac{\partial u_\beta}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} = -\frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\alpha}P_{\alpha\beta} - \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial U}{\partial r_\beta}.$$

3. Положим $\Phi = \frac{m}{3}\frac{1}{n}w_\beta w_\beta$. Подставляя производные этой величины по $t$, $r_\alpha$ и $v_\alpha$ в общее уравнение переноса, после несложной перестановки слагаемых с учетом определений величин $q_\alpha$, $P_{\alpha\beta}$ и $D_{\alpha\beta}$ получаем пятое уравнение гидродинамики в виде уравнения для локальной температуры:

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial\theta}{\partial r_\alpha} = -\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{n}\left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial r_\alpha} + D_{\alpha\beta}P_{\alpha\beta}\right). \quad \triangleright$$

**Задача 50.** Полагая функцию $F$ локальным распределением Максвелла

$$F = \widetilde{F} = n\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{mw^2}{2\theta}\right\},$$

получить уравнения гидродинамики идеальной жидкости — уравнения Эйлера (L. Euler, 1755).

*Решение.* Вследствие симметрии распределения $\widetilde{F}$ по $w_\alpha$

$$q_\alpha = n\left\langle\frac{mw^2}{2}w_\alpha\right\rangle = 0, \quad P_{\alpha\beta} = \Delta(\alpha-\beta)\cdot\frac{1}{3}mn\langle w_\alpha w_\alpha\rangle = \Delta(\alpha-\beta)n\theta.$$

Вводя давление идеального газа $p = n\theta$, получаем искомую систему уравнений в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(nu_\alpha) = 0,$$

$$\frac{\partial u_\beta}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} = -\frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\beta}p - \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial U}{\partial r_\beta},$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial\theta}{\partial r_\alpha} = -\frac{2}{3}\cdot\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha}\theta.$$

Учитывая, что энтропию идеального газа можно выразить через $\theta$ и $n$ (см. т. 2, гл. 1, § 6-ж))

$$s(t,\mathbf{r}) = \ln\left(\text{const}\cdot\frac{\theta^{3/2}(t,\mathbf{r})}{n(t,\mathbf{r})}\right),$$

последнее уравнение можно записать, привлекая уравнение непрерывности, в виде условия постоянства энтропии вдоль линий тока

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial}{\partial r_\alpha}\right)s(t,\mathbf{r}) = 0. \quad \triangleright$$

**Задача 51.** Решить уравнение с релаксационным членом вместо интеграла столкновений «методом Чепмена—Энскога» (см. § 6-д) этой главы).

*Решение.* Полагая $F = \widetilde{F}\cdot(1+\varphi)$ в первом порядке по $\varphi$, имеем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial}{\partial r_\alpha} - \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial U}{\partial r_\alpha}\cdot\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\right)\widetilde{F} = -\frac{1}{\tau}\widetilde{F}\varphi.$$

Конечно, это уже решение, однако в левой части мы должны еще учесть, что зависимость $\widetilde{F}$ от $t$ осуществляется через зависимость $\widetilde{F}$ от $n$, $\mathbf{u}$ и $\theta$. Учитывая, что

$$\frac{\partial\widetilde{F}}{\partial n}=\frac{1}{n}\widetilde{F},\quad \frac{\partial\widetilde{F}}{\partial u_\beta}=\frac{mw_\beta}{\theta}\widetilde{F},\quad \frac{\partial\widetilde{F}}{\partial w_\alpha}=-\frac{mw_\alpha}{\theta}\widetilde{F},\quad \frac{\partial\widetilde{F}}{\partial\theta}=\left(\frac{mw^2}{2\theta^2}-\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\theta}\right)\widetilde{F},$$

получим после несложных алгебраических преобразований ответ для $\widetilde{F}\varphi$ в виде

$$\widetilde{F}\varphi=-\tau'\left\{\frac{1}{\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial r_\alpha}w_\alpha\left(\frac{mw^2}{2\theta}-\frac{5}{2}\right)+\frac{m}{\theta}D_{\alpha\beta}\left(w_\alpha w_\beta-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}w^2\right)\right\}\widetilde{F}.$$

Это решение должно удовлетворять следствию леммы Больцмана, приведенному в задаче 49. Непосредственная подстановка его в этот интеграл убеждает нас в том, что вследствие симметрии функции $\widetilde{F}$

$$\int\widetilde{F}\varphi\,d\mathbf{v}=\int w_\alpha\widetilde{F}\varphi\,d\mathbf{v}=\int w^2\widetilde{F}\varphi\,d\mathbf{v}=0,$$

и вся схема полученных ранее уравнений гидродинамики остается прежней несмотря на то, что вместо уравнения Больцмана использовался упрощенный его вариант. ▷

**Задача 52.** Рассчитать с помощью полученного решения коэффициенты теплопроводности и вязкого трения.

*Решение.* Так как распределение $\widetilde{F}$ симметрично по компонентам вектора $\mathbf{w}$, то в выражение для потока тепла $q_x$ войдет только первая часть функции $\widetilde{F}\varphi$, в которой останется лишь слагаемое с $\alpha=x$:

$$q_x=-\left\{\tau'\frac{m}{2\theta}\int w_x^2w^2\left(\frac{mw^2}{2\theta}-\frac{5}{2}\right)m\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{mw^2}{2\theta}\right\}d\mathbf{w}\right\}\frac{\partial\theta}{\partial x}=-\varkappa\frac{\partial\theta}{\partial x}.$$

Учитывая, что

$$\overline{w^2}=3\frac{\theta}{m},\quad \overline{w^4}=15\left(\frac{\theta}{m}\right)^2,\quad \overline{w^6}=105\left(\frac{\theta}{m}\right)^3\quad\text{и т. д.},$$

получим

$$\varkappa=\frac{5}{2}\cdot\frac{\theta n\tau'}{m}.$$

Этот результат мы уже получали в задаче 16.

Для тензора натяжений в нулевом порядке ($F=\widetilde{F}$) имеем

$$P_{\alpha\beta}^{(0)}=\delta_{\alpha\beta}m\int w_\alpha^2\widetilde{F}\,d\mathbf{w}=\delta_{\alpha\beta}n\theta=\delta_{\alpha\beta}p,$$

где $p=n\theta$ — давление идеального газа. Для расчета первого приближения нужна только вторая часть формулы для $\widetilde{F}\varphi$:

$$P_{\alpha\beta}^{(1)}=-\tau'm\cdot\frac{m}{\theta}D_{\gamma\delta}\overline{w_\alpha w_\beta\left(w_\gamma w_\delta-\frac{1}{3}\delta_{\gamma\delta}w^2\right)}\cdot n.$$

Направим вектор $\mathbf{u}$ вдоль оси $x$, т. е. $\mathbf{u}=(u_x,0,0)$. Тогда

$$P_{xz}^{(1)}=-\tau'm\cdot\frac{m}{\theta}D_{xz}\overline{2w_x^2w_z^2}\cdot n=-\tau'n\theta 2D_{xz}=-\tau'n\theta\frac{\partial u_x}{\partial z}=-\eta\frac{\partial u_x}{\partial z},$$

где коэффициент внутреннего трения

$$\eta=\tau'n\theta$$

(этот результат был получен в задаче 17), а также

$$P_{xx}^{(1)}=-\tau'm\cdot\frac{m}{\theta}D_{xx}\overline{w_x^2\left(w_x^2-\frac{1}{3}w^2\right)}\cdot n=-\tau'n\theta\cdot\frac{4}{3}\frac{\partial u_x}{\partial x}=-\frac{4}{3}\eta\frac{\partial u_x}{\partial x}.$$

В гидродинамике помимо вязкости $\eta$ вводят так называемую вторую вязкость («объемную» вязкость) по формуле

$$P_{\alpha\beta} = p\delta_{\alpha\beta} - 2\eta\left(D_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}D_{\gamma\gamma}\right) - \eta_2 D_{\alpha\alpha}\delta_{\alpha\beta}.$$

В нашем случае это дает

$$P_{zz} = -\eta\frac{\partial u_x}{\partial z}, \quad P_{xx} = p - \left(\frac{4}{3}\eta + \eta_2\right)\frac{\partial u_x}{\partial x},$$

откуда следует, что наша грубая модель с релаксационным членом вместо интеграла столкновений второй вязкости не имеет. ▷

**Задача 53.** С помощью полученного в задаче 51 решения кинетического уравнения получить уравнения гидродинамики вязкой жидкости Навье—Стокса (L. Navier, 1822; S. Poisson, 1829; G. Stokes, 1845).

*Решение.* В правых частях уравнений для $u_\alpha$ и $\theta$, полученных в задаче 49, в членах, содержащих коэффициенты $\varkappa$ и $\eta$, удержим только линейные члены по компонентам скорости $\mathbf{u}$. Для этого в уравнении для $u_\alpha$ достаточно вынести за знак производной по $r_\alpha$ коэффициент вязкости $\eta$:

$$-\frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\alpha}P_{\alpha\beta} = -\frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\beta}p + \frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\alpha}\left\{2\eta\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha}\right) - \delta_{\alpha\beta}\cdot\frac{1}{3}\cdot\frac{\partial u_\gamma}{\partial r_\gamma}\right]\right\} \cong$$

$$\cong -\frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\beta}p + \frac{\eta}{mn}\cdot\frac{\partial^2 u_\beta}{\partial r_\alpha \partial r_\alpha} + \frac{1}{3}\cdot\frac{\eta}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\beta}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha}\right).$$

В правой части уравнения для $\theta$ по той же причине не будем дифференцировать коэффициент теплопроводности $\varkappa$, а в члене $D_{\alpha\beta}P_{\alpha\beta}$ сохраним только линейные по $u_\alpha$ члены, тогда

$$-\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{n}\left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial r_\alpha} + D_{\alpha\beta}P_{\alpha\beta}\right) = \frac{2}{3}\cdot\frac{\varkappa}{n}\cdot\frac{\partial^2\theta}{\partial r_\alpha\,\partial r_\alpha} - \frac{2}{3}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha}\right)\theta,$$

и мы получаем после этого уравнения Навье—Стокса:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(nu_\alpha) = 0,$$

$$\frac{\partial u_\beta}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} = -\frac{1}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\beta}p + \frac{\eta}{mn}\cdot\frac{\partial^2 u_\beta}{\partial r_\alpha\,\partial r_\alpha} + \frac{1}{3}\cdot\frac{\eta}{mn}\cdot\frac{\partial}{\partial r_\beta}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha}\right) - \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial U}{\partial r_\beta},$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial\theta}{\partial r_\alpha} = \frac{\varkappa}{(3/2)n}\cdot\frac{\partial^2\theta}{\partial r_\alpha\,\partial r_\alpha} - \frac{1}{3/2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha}\right)\theta.$$

Заметим, что в случае $u_\alpha = 0$ из последнего уравнения автоматически следует уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\varkappa}{(3/2)n}\cdot\frac{\partial^2\theta}{\partial r_\alpha\,\partial r_\alpha} = K\nabla^2\theta,$$

где $K$ — коэффициент температуропроводности газа плотности $n$ с теплоемкостью $c_{VN} = 3/2$. ▷

**Задача 54.** С помощью уравнений Навье—Стокса рассмотреть малые колебания вязкой среды и получить формулы для их частоты и затухания.

*Решение.* Полагая $n(t,\mathbf{r}) = n + n_1(t,\mathbf{r})$; $\theta(t,\mathbf{r}) = \theta + \theta_1(t,\mathbf{r})$ (скорость $u_\beta$ является с самого начала величиной первого порядка), напишем линеаризованные уравнения Навье—Стокса:

$$\dot{n}_1 + n\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha} \cong 0,$$

$$\dot{u}_\beta = -\frac{1}{mn}\theta\frac{\partial n_1}{\partial r_\beta} - \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial\theta_1}{\partial r_\beta} + \frac{\eta}{mn}\cdot\frac{\partial^2 u_\beta}{\partial r_\alpha\,\partial r_\alpha} + \frac{\eta}{3mn}\cdot\frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial r_\alpha\,\partial r_\beta},$$

$$\dot{\theta}_1 = \frac{2\varkappa}{3\eta}\cdot\frac{\partial^2\theta_1}{\partial r_\alpha\,\partial r_\alpha} - \frac{2}{3}\theta\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha}.$$

Переходя к фурье-представлению

$$n_1 = \nu e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}, \quad u_\beta = \xi_\beta e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}, \quad \theta_1 = \vartheta e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}},$$

получаем однородную систему уравнений для $\nu$, $(\mathbf{k}\xi)$ и $\vartheta$:

$$-\omega\nu + m(\mathbf{k}\xi) = 0,$$

$$\frac{\theta}{mn}k^2\nu - \left(\omega + i\cdot\frac{4}{3}\cdot\frac{\eta}{mn}k^2\right)(\mathbf{k}\xi) + \frac{k^2}{m}\vartheta = 0,$$

$$\frac{3}{2}\theta(\mathbf{k}\xi) - \left(\omega + i\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{\varkappa k^2}{n}\right)\vartheta = 0.$$

Приравнивая нулю детерминант этой системы и полагая $\omega = \Omega - i\Gamma$, $\Gamma \ll \Omega$, получим, опустив член, пропорциональный $\varkappa\eta k^4$,

$$0 = \Omega^2 - \frac{5}{3}\cdot\frac{\theta}{m}k^2 - i2\Omega\Gamma + i2\Omega\left(\frac{1}{3}\cdot\frac{\varkappa k^2}{n} + \frac{2}{3}\cdot\frac{\eta}{mn}k^2 - \frac{1}{3}\cdot\frac{\theta\varkappa k^4}{nm\Omega^2}\right),$$

откуда для частоты колебаний получаем характерный для акустической волны результат

$$\Omega \cong \sqrt{\frac{5}{3}\cdot\frac{\theta}{m}}\cdot k = c_{\text{зв}}k.$$

Заметим, что $5/3$ — это для одноатомного газа $c_p/c_v = \gamma$ — показатель адиабаты. Приравнивая нулю мнимую часть, получим после замены $k = \Omega/c_{\text{зв}}$ выражение для затухания звука в вязкой среде

$$\Gamma = \frac{\Omega^2}{c_{\text{зв}}^2}\left(\frac{2}{3}\cdot\frac{\eta}{mn} + \frac{2}{15}\cdot\frac{\varkappa}{n}\right)$$

или, подставляя полученные ранее выражения для $\eta$, $\varkappa$ и $c_{\text{зв}}$,

$$\Gamma = \frac{3}{5}\tau'\Omega^2. \qquad \triangleright$$

## § 9. Легкая компонента и электронный газ

**Задача 55.** Рассчитать коэффициенты диффузии $D$, термодиффузии $D_\theta$, теплопроводности $\varkappa$ и диффузионного переноса тепла $\varkappa_n$ легкой компоненты, считая, что столкновения частиц можно аппроксимировать моделью упругих шаров заданного радиуса.

*Решение.* Рассчитаем сначала величину транспортного сечения $\Sigma$ для модели упругих шаров (см. рис. 255). Так как прицельное расстояние $a = R\cos(\psi/2)$, где $R = R_0 + r_0$, то

$$\Sigma = \int (1-\cos\psi)a\,da\,d\varphi = 2\pi\int_0^{\pi}\frac{R^2}{4}(1-\cos\psi)\sin\psi\,d\psi = \pi R^2,$$

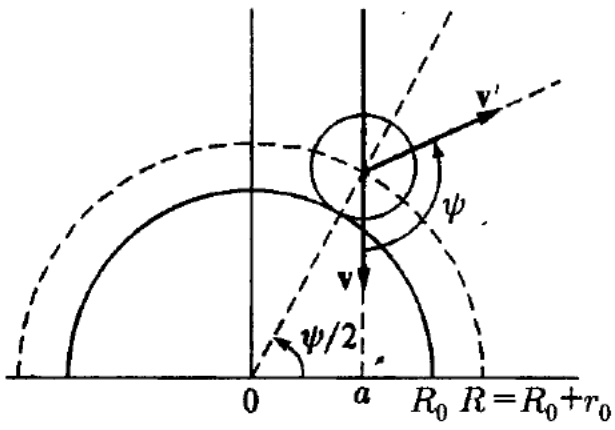



**Рис. 255.** Схема рассеяния на неподвижной сфере

т. е. эффективное сечение для упругих сфер совпадает с традиционным сечением $\sigma$. Так как в рассматриваемом случае $\Sigma$ не зависит от $v$, то, вынося величину $\Lambda = 1/(n_1\Sigma)$ за знак среднего, получаем, по существу, результаты задачи 15 (в приближении $\lambda = \text{const}$):

$$D = \frac{1}{3}\Lambda\bar{v}, \quad D_\theta = \frac{n\Lambda\bar{v}}{6\theta}, \quad \varkappa_n = \frac{2}{3}\Lambda\theta\bar{v}, \quad \varkappa = n\Lambda\bar{v},$$

где

$$\Lambda = \frac{1}{n_1\pi R^2}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}.$$ ▷

**Задача 56.** Оценить затухание одночастичного возбужденного состояния над заполненной сферой Ферми, считая, что релаксация происходит за счет взаимодействия электрона, находящегося первоначально над сферой Ферми, с другими электронами системы.

*Решение.* Используя квантовомеханическую концепцию квазистационарных уровней

$$\psi_p(t) \sim \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_p t - \frac{1}{\hbar}\Gamma_p t\right\} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_p - i\Gamma_p)t\right\},$$

имеющую свое теоретическое оправдание только в случае, когда затухание $\Gamma_p$ значительно меньше энергии возбужденного состояния $E_p$, $\Gamma_p/E_p \ll 1$, имеем для квантовомеханической вероятности $W_p(t) = |\psi_p(t)|^2$ обнаружить систему в состоянии $\mathbf{p}$ в момент $t$:

$$W_p(t) = W_p(0)\exp\left\{-\frac{2\Gamma_p}{\hbar}t\right\} \quad \text{или} \quad \frac{\partial W_p}{\partial t} = -\tilde{w}_p W_p,$$

где $\tilde{w}_p = 2\Gamma_p/\hbar$ имеет смысл вероятности перейти системе из состояния $\mathbf{p}$ в любое другое в течение секунды. Эту вероятность $\tilde{w}_p$ можно оценить, используя известную формулу временной теории возмущений.

Рассмотрим электрон с импульсом $|\mathbf{p}| > p_F$, находящийся непосредственно над сферой Ферми. Сфера заполнена электронными состояниями, поэтому взаимодействие электрона $\mathbf{p}$ с каким-либо $\mathbf{k}$ ($|\mathbf{k}| < p_F$) должно привести к выходу последнего из сферы Ферми, т. е. $|\mathbf{k}+\mathbf{q}| > p_F$ при сохранении $|\mathbf{p}-\mathbf{q}| > p_F$. Квантовомеханическая вероятность такого перехода равна

$$\tilde{w}(\mathbf{p},\mathbf{k};\ \mathbf{p}-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\mathbf{p},\mathbf{k}|\Phi|\mathbf{p}-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle\right|^2\delta(E_p + E_k - E_{p-q} - E_{k+q}).$$

Указанные выше дополнительные ограничения на величины $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$ можно учесть с помощью фактора $n_{\mathbf{k}}(1-n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})(1-n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})$. Тогда, просуммировав по всем $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$, получим интересующую нас вероятность $\tilde{w}_p$:

$$\tilde{w}_p = \sum_{\mathbf{kq}}\tilde{w}(\mathbf{p},\mathbf{k};\ \mathbf{p}-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q})n_{\mathbf{k}}(1-n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})(1-n_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}).$$

Обратим внимание, что матричный элемент взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)$, рассчитанный по нормированным в объеме $V$ плоским волнам, сведется к фурье-образу этого потенциала. Имеем

$$\langle \mathbf{p}, \mathbf{k}|\Phi|\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle =$$

$$= \iint\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \frac{1}{V^2} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r}_1+\mathbf{k}\mathbf{r}_2)\right\}\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r}_1-\mathbf{q}\mathbf{r}_1+\mathbf{k}\mathbf{r}_2-\mathbf{q}\mathbf{r}_2)\right\} =$$

$$= \frac{1}{V^2}\iint\limits_{(V)} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}q(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right\} =$$

$$= \frac{1}{V}\int d\mathbf{R}\,\Phi(R)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{q}\mathbf{R}\right\} = \frac{1}{V}\nu(q).$$

Если заменить эту величину на некоторую эффективную и вынести ее за знак суммы по $\mathbf{q}$, то подсчет $\tilde{w}_p$ проводится точно. Но ради оценки можно обойтись и без этого. Заметим, что вследствие принципа Паули электрон $\mathbf{p}$ не может «опуститься» ниже уровня $\epsilon_F$, т. е. он останется всегда в шаровом слое $4\pi p_F^2(p-p_F)$. Поэтому число возможных конечных состояний для него при переходах $\mathbf{p}\to\mathbf{p}-\mathbf{q}$ будет порядка

$$\frac{V\cdot 4\pi p_F^2(p-p_F)}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Это верхняя граница числа слагаемых по $\mathbf{q}$. Так как первоначальная энергия этого электрона

$$E_p = \frac{p^2}{2m}-\frac{p_F^2}{2m} = \frac{p+p_F}{2}\cdot\frac{p-p_F}{m}\cong\frac{p_F}{m}(p-p_F),$$

то он может возбудить только такой электрон $\mathbf{k}$ из-под сферы Ферми, который находится вблизи ее поверхности в слое толщиной $(p-p_F)$. Таким образом, максимальное число слагаемых по $\mathbf{k}$ тоже равно $V4p_F^2(p-p_F)/(2\pi\hbar)^3$. Учитывая, что $\Delta$-функция имеет размерность

$$\delta(E_\mathbf{p}+E_\mathbf{k}-E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}-E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) = \frac{1}{\epsilon_F}\delta\left(\frac{E_\mathbf{p}+E_\mathbf{k}-E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}-E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\epsilon_F}\right),$$

получим для величины $\tilde{w}_p$ оценку (явно завышенную)

$$\tilde{w}_p = \frac{1}{2}\cdot\frac{m\nu^2p_F^4}{\pi^3\hbar^7}\cdot\frac{(p-p_F)^2}{p_F^2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{m\nu^2p_F^4}{\pi^3\hbar^7}\cdot\lambda^2,$$

где $\lambda=(p-p_F)/p_F\ll 1$. Точный расчет вместо множителя $1/2$ дает $1/8$. Таким образом, мы получили, что затухание одночастичного возбуждения, связанное со взаимодействием электрона с другими электронами, вблизи сферы Ферми исчезает вообще:

$$\Gamma_p = \frac{\hbar\tilde{w}_p}{2}\sim(p-p_F)^2.$$

Произведем численную оценку затухания. Пусть $\mathbf{p}$ выбрано на границе температурного размытия сферы Ферми, т. е.

$$\lambda\sim\lambda_{\max}=\frac{m\theta}{p_F},\quad E_p\sim\theta.$$

Положим

$$\nu\sim\int\Phi(R)\,d\mathbf{R}\sim\tilde{\Phi}\tilde{r}^3,$$

где $\tilde{\Phi}$ — среднее эффективное взаимодействие, $\tilde{r}$ — эффективный радиус. Тогда

$$\frac{\Gamma_p}{E_p}\sim\frac{1}{\theta}\cdot\frac{m\tilde{\Phi}^2\tilde{r}^6}{2\cdot 8\pi^3\hbar^6}m^2\theta^2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{\theta}{\epsilon_F}\left(\frac{\tilde{\Phi}}{\epsilon_F}\right)^2\cdot\left(\frac{m\tilde{r}^2\epsilon_F}{2\pi\hbar^2}\right)^3.$$

Учитывая, что для реальных металлов средняя потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона порядка его средней кинетической энергии, т. е. $\bar{\Phi}/\varepsilon_F \sim 1$, что $m \sim 10^{-27}$ г, $\hbar \sim 10^{-27}$ эрг/с, $\varepsilon_F \sim 10^{-11}$ эрг и $\bar{r} \sim 10^{-8}$ см (см. оценку в следующей задаче), получим, что оба выражения в круглых скобках порядка единицы, и

$$\left(\frac{\Gamma_p}{E_p}\right)_{\max} \sim 10^{-3} - 10^{-4},$$

что и служит главным оправданием использования модели идеального ферми-газа для электронного газа в металлах, так как для фермиевских интегралов только эта область $\mathbf{p}$ (внутри температурного размытия) и существенна. ▷

**Задача 57.** Оценить радиус экранировки поля иона электронным газом при $\theta = 0$.

*Решение.* Пусть $n_0$ — плотность электронного газа в отсутствие возмущающего поля, $n_0 = N/V = 1/v$. Обозначим $\varepsilon_F = \hbar^2(3\pi^2 n_0)^{3/2}/(2m)$. Если в начало координат поместить ион $q$, то в возникшем вокруг него поле $U(R) = -e\tilde{\varphi}(R)$ химический потенциал газа станет равным

$$\mu(R) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{3/2}(n(R))^{3/2} = \varepsilon_F\left(\frac{n(R)}{n_0}\right)^{3/2}.$$

Условие равновесия газа в статическом поле (см. т. 1, гл. 1, § 6-б))

$$\mu(R) + U(R) = \mu(\infty) = \varepsilon_F$$

дает вместо классического больцмановского распределения

$$n(R) = n_0\left[1 + \frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\varepsilon_F}\right]^{3/2}.$$

Эффективный потенциал $\tilde{\varphi}(R)$ можно определить из уравнения Пуассона

$$\nabla^2\tilde{\varphi}(R) = -4\pi q\delta(R) + 4\pi e(n(R) - n_0),$$

откуда в линеаризованном варианте $e\tilde{\varphi}(R)/\varepsilon_F \ll 1$ следует

$$(\nabla^2 - \varkappa_{TF}^2)\tilde{\varphi}(R) = -4\pi q\delta(R),$$

где $\varkappa_{TF}^2 = 6\pi e^2/(v\varepsilon_F)$. Это уравнение уже нами решалось в § 5-в) гл. 5, но с другим $\varkappa^2$. Имеем

$$\tilde{\varphi}(R) = \frac{q}{R}e^{-\varkappa_{TF}R},$$

где томас-фермиевский (L. Thomas, 1926; E. Fermi, 1927) радиус экранирования

$$r_{TF} = \frac{1}{\varkappa_{TF}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_F}{6\pi e^2 n}}.$$

Подставляя $n \sim 6\cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, $e \sim 4{,}8\cdot 10^{-10}$ СГСЕ, $\varepsilon_F \sim 6\cdot 10^4$ K, $k = 1{,}38\cdot 10^{-16}$ эрг/K, получим $r_{TF} \sim 10^{-8}$ см, т. е. имеет размер, соизмеримый с размером самого иона. ▷

**Задача 58.** Считая эффективную длину свободного пробега $\Lambda(\varepsilon)$ непрерывной функцией в области $\varepsilon \sim \varepsilon_F$, определить температурную поправку к величине проводимости.

*Решение.* Используя разложение для фермиевского интеграла (см. т. 2, гл. 2, § 2-в))

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)\left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\right)d\varepsilon = F(\mu) + \mu^2\frac{\partial^2 F(\mu)}{\partial\mu^2}\cdot\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots$$

и исключая химический потенциал

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \dots\right],$$

получаем (см. § 7, п. 3), а также задачу 19)

$$\sigma = \frac{e^2 16\pi m}{3(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \Lambda(\varepsilon)\cdot\varepsilon\left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\right)d\varepsilon =$$

$$= \sigma_0\cdot\left\{1-\left(\frac{\pi^2}{12}-\frac{\pi^2}{4}\cdot\frac{\mu_0}{\Lambda_0}\cdot\frac{\partial\Lambda_0}{\partial\mu_0}-\frac{\pi^2}{6}\cdot\frac{\mu_0^2}{\Lambda_0}\cdot\frac{\partial^2\Lambda_0}{\partial\mu_0^2}\right)\left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right\},$$

где $\Lambda_0 = \Lambda(\mu_0)$, а $\sigma_0$ — проводимость при $\theta = 0$. ▷

**Задача 59.** Рассчитать проводимость и теплопроводность невырожденного электронного газа, считая $\Lambda = \text{const}$.

*Решение.* Чтобы не повторять всех выкладок по отношению к невырожденному случаю, представим с самого начала локальное распределение $\tilde{F}$ в виде, соответствующем классическому пределу

$$\tilde{F}(\mathbf{v}) = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3}n(\varepsilon) = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3}e^{\mu/\theta}\cdot e^{-\varepsilon/\theta},$$

где $\varepsilon = mv^2/2$ и

$$e^{\mu/\theta} = \frac{n(2\pi\hbar)^3}{2(2\pi m\theta)^{3/2}}.$$

Тогда вместо расчета фермиевских интегралов (см. § 7-в) гл. 5) нам необходимо будет брать интеграл вида

$$\int\limits_0^\infty \varepsilon^k e^{-\varepsilon/\theta}\,d\varepsilon = k!\,\theta^{k-1}.$$

Вынося $\Lambda$ за знак интеграла, получим после элементарных выкладок для проводимости

$$\sigma = \frac{4}{3}\cdot\frac{e^2 n\Lambda}{\sqrt{2\pi m\theta}}$$

и теплопроводности при условии отсутствия тока

$$\varkappa = \frac{8}{9}\cdot\frac{\theta n\Lambda}{\sqrt{2\pi m\theta}}.$$

Закон Видемана—Франца для невырожденного случая будет иметь вид

$$e^2\frac{\varkappa}{\sigma\theta} = 2.$$

Эти результаты полностью соответствуют полученным нами ранее в задаче 18 в предположении $\lambda = \text{const}$. ▷

## § 10. Уравнение кинетического баланса и принцип детального равновесия

**Задача 60.** Доказать $\mathscr{H}$-теорему Больцмана на основе кинетического уравнения Паули (уравнения кинетического баланса).

*Решение.* Введем $\mathscr{H}$-функцию, обобщающую на квантовый случай $\mathscr{H}$-функцию Больцмана,

$$\mathscr{H} = \sum_n w_n \ln w_n.$$

Тогда на основе уравнения Паули имеем

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial w_n}{\partial t} \ln w_n + \sum_n \frac{\partial w_n}{\partial t} = \sum_{nn'} \widetilde{w}(n; n')(w_{n'} - w_n) \ln w_n + \frac{\partial}{\partial t} \sum_n w_n.$$

Учитывая, что функция $w_n$ нормирована (т. е. второе слагаемое равно нулю), и изменяя порядок суммирования в двойной сумме, имеем

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial t} = \sum_{nn'} \widetilde{w}(n'; n)(w_n - w_{n'}) \ln w_{n'} = -\sum_{nn'} \widetilde{w}(n; n')(w_{n'} - w_n) \ln w_{n'},$$

откуда, взяв полусумму обоих вариантов, получаем

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial t} = -\sum_{nn'} \frac{\widetilde{w}(n; n')}{2}(w_{n'} - w_n) \ln \frac{w_{n'}}{w_n} \leqslant 0$$

(мы учли, что $(x - y) \ln (x/y) \geqslant 0$), что и является выражением $\mathscr{H}$-теоремы. ▷

**Задача 61.** С помощью уравнения кинетического баланса установить принцип детального равновесия для случаев: а) адиабатически изолированная система; б) система в термостате.

*Решение.* *Принципом детального равновесия* называется связь между функциями распределения $w_n$ и вероятностями перехода $\widetilde{w}(n; n')$, которая обращает в нуль правую часть кинетического уравнения. Полагая в уравнении

$$\frac{\partial w_n}{\partial t} = \sum_{n'} \left(\widetilde{w}(n'; n) w_{n'} - \widetilde{w}(n; n') w_n\right),$$

$\partial w_n/\partial t = 0$, получаем в случае состояния равновесия адиабатически изолированной системы, когда

$$w_n(\mathscr{E}, V, N) = \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma},$$

условие

$$\widetilde{w}(n'; n) = \widetilde{w}(n; n'),$$

которое автоматически выполнялось в уравнении Паули, полученного именно для этого случая.

В случае б) — система в термостате, когда

$$w_n(\theta, V, N) = \frac{1}{Z} e^{-E_n/\theta},$$

имеем в качестве условия скомпенсированности переходов $n \to n'$ и $n' \to n$

$$e^{-E_{n'}/\theta} \widetilde{w}(n'; n) = e^{-E_n/\theta} \widetilde{w}(n; n'),$$

что выражает принцип детального равновесия для системы в термостате. ▷

**Задача 62.** Написать уравнение кинетического баланса для функции распределения по импульсу электрона $F(t, \mathbf{p})$ в лоренцевской форме (случай рассеяния электронов на других частицах) и получить формулу, выражающую принцип детального равновесия для электронного газа в термостате.

*Решение.* Переходя от $w_n(t, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ к одночастичной функции $F(t, \mathbf{p})$, как это мы делали в § 8, п. 5) получим, учитывая принцип Паули, уравнение больцмаиовского типа, обобщающее на случай частиц, подчиненных принципу Паули, форму интеграла столкновений Лоренца:

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{p})}{\partial t} = \sum_{p'} \left\{\widetilde{w}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) F(t, \mathbf{p}')\left(1 - F(t, \mathbf{p})\right) - \widetilde{w}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') F(t, \mathbf{p})\left(1 - F(t, \mathbf{p}')\right)\right\}$$

(как и в § 8, мы вывели из квадрата матричного элемента перехода $\mathbf{p} \to \mathbf{p}'$ и $\mathbf{p}' \to \mathbf{p}$ соответствующие учету принципа Паули множители $(1 - F(t, \mathbf{p}))$ и $(1 - F(t, \mathbf{p}'))$. В случае равновесия с термостатом

$$F(t, \mathbf{p}) = n_p = \frac{1}{e^{(E_p - \mu)/\theta} + 1}$$

и принцип детального равновесия, обращающий в нуль правую часть уравнения, дает после подстановки фермиевских распределений и соответствующих сокращений общих множителей

$$\tilde{w}(\mathbf{p}'; \mathbf{p}) e^{E_p/\theta} = \tilde{w}(\mathbf{p}; \mathbf{p}') e^{E_{p'}/\theta},$$

что полностью соответствует общему условию, сформулированному в предыдущей задаче по отношению к полной вероятности перехода $\tilde{w}(n; n')$. ▷

**Задача 63.** Считая, что функция $F(t, \mathbf{p})$ мало отличается от равновесного распределения Ферми $n_p$, получить линеаризованное уравнение для отклонения $f(t, \mathbf{p}) = F(t, \mathbf{p}) - n_p$ и оценить с его помощью время, которое требуется, чтобы появившаяся в момент $t = 0$ в системе частица включилась бы в общее тепловое движение системы.

*Решение.* Подставим функцию $F(t, \mathbf{p}) = n_p + f(t, \mathbf{p})$ в кинетическое уравнение, выписанное в предыдущей задаче, получим, сохраняя линейные относительно $f(t, \mathbf{p})$ члены,

$$\frac{\partial f(t, \mathbf{p})}{\partial t} = \sum_{p'} \Big\{ \big(\tilde{w}(\mathbf{p}'; \mathbf{p})(1 - n_p) + \tilde{w}(\mathbf{p}; \mathbf{p}') n_p\big) f(t, \mathbf{p}') - \big(\tilde{w}(\mathbf{p}; \mathbf{p}')(1 - n_{p'}) + \tilde{w}(\mathbf{p}'; \mathbf{p}) n_{p'}\big) f(t, \mathbf{p}) \Big\}.$$

Появление частицы с импульсом $\mathbf{p}_0$ в равновесной системе означает, что в функции распределения $n_p$ появилось возмущение вида

$$f(\mathbf{p}) = \Delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \tilde{f}(\mathbf{p}_0),$$

причем уравнение для $\tilde{f}(\mathbf{p}_0)$ ввиду наличия $\Delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ сразу приобретает вид уравнения с релаксационным членом

$$\frac{\partial \tilde{f}(\mathbf{p}_0)}{\partial t} = -\sum_{p'} \big(\tilde{w}(\mathbf{p}_0; \mathbf{p}')(1 - n_{p'}) + \tilde{w}(\mathbf{p}'; \mathbf{p}_0) n_{p'}\big) \tilde{f}(\mathbf{p}_0) + \tilde{w}(\mathbf{p}_0; \mathbf{p}_0) \tilde{f}(\mathbf{p}_0) = -\frac{1}{\tau(\mathbf{p}_0)} \tilde{f}(\mathbf{p}_0).$$

Опуская второе слагаемое, имеющее по сравнению с первым порядок $1/N$, получаем

$$\tilde{f}(t, \mathbf{p}_0) = f(0, \mathbf{p}_0) e^{-1/\tau(\mathbf{p}_0)},$$

где обратное время релаксации системы к равновесному состоянию (или обратное время жизни возбужденной частицы) с учетом принципа детального равновесия (см. задачу 62) оказывается равным

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{p}_0)} = \sum_{p'} \big(\tilde{w}(\mathbf{p}_0; \mathbf{p}')(1 - n_{p'}) + \tilde{w}(\mathbf{p}'; \mathbf{p}_0) n_{p'}\big) = \sum_{p'} \tilde{w}(\mathbf{p}_0; \mathbf{p}') \frac{1 - n_{p'}}{1 - n_{p_0}}.$$

В невырожденном случае результат для $1/\tau(\mathbf{p}_0)$

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{p}_0)} = \sum_{p'} \tilde{w}(\mathbf{p}_0; \mathbf{p}')$$

совершенно естествен — это вероятность частице $\mathbf{p}_0$ перейти за секунду в любое другое состояние. В вырожденном случае множитель $1 - n_{p'}$ ограничивает область конечных состояний с точностью до температурного размытия областью $|\mathbf{p}'| > p_F$, появление же множителя $(1 - n_{p_0})$ в знаменателе свидетельствует о резком ускорении релаксационного процесса в случае, когда возмущение частицы происходит в области температурного размытия, когда $|\mathbf{p}_0| \sim p_F$. ▷

**Задача 64.** Показать, что если функция $w_n$ удовлетворяет уравнению Паули, в котором все вероятности перехода $\tilde{w}(n; n')$ равны друг другу (модель Саймона, S. Simon, 1956), $\mathscr{H}$-функция обладает свойством выпуклости $\ddot{\mathscr{H}} \geqslant 0$.

*Решение.* Дифференцируя $\mathscr{H}$-функцию

$$\mathscr{H} = \sum_n w_n \ln w_n$$

по времени и используя уравнение

$$\frac{\partial w_n}{\partial t} \equiv \dot{w}_n = \sum_{n'} \tilde{w}(w_{n'} - w_n),$$

получаем после несложных выкладок

$$\dot{\mathscr{H}} = -\frac{1}{2}\sum_{nn'} \tilde{w}(w_{n'} - w_n) \ln \frac{w_{n'}}{w_n} \leqslant 0.$$

Обозначая

$$\sum_n \mathrm{I} \equiv \sum_n \Delta(\mathscr{E} - E_n) = \Gamma,$$

вторую производную $\ddot{\mathscr{H}}$ можно представить как сумму двух неотрицательных частей:

$$\ddot{\mathscr{H}} = \frac{\tilde{w}^2}{2}\Gamma \sum_{nn'}(w_n - w_{n'}) \ln \frac{w_{n'}}{w_n} + \frac{\Gamma^2}{2}\sum_{nn'} \frac{(w_n - w_{n'})^2(w_n + w_{n'})}{w_n w_{n'}} \geqslant 0,$$

т. е. стремление функции $\mathscr{H}$ к предельному значению

$$\mathscr{H}_0 = \sum_n \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma} \ln \frac{\Delta(\mathscr{E} - E_n)}{\Gamma} = -\ln \Gamma$$

является не только монотонным, $\dot{\mathscr{H}} \leqslant 0$, но и с постоянным знаком кривизны (выпуклость книзу). В общем случае $\tilde{w}(n; n') \neq \mathrm{const}$ второе утверждение не имеет места. ▷

**Задача 65.** Решить упрощенное уравнение Паули, в котором $w(n; n') = \tilde{w} = \mathrm{const}$ (модель Саймона) с начальным условием

$$w_k = 1, \quad w_n = 0, \quad n \neq k,$$

и определить временное поведение функции $\mathscr{H}$ в случае, когда статистический вес $\Gamma \gg 1$ (статистическая система) и $\Gamma = 2$ (двухуровневая система).

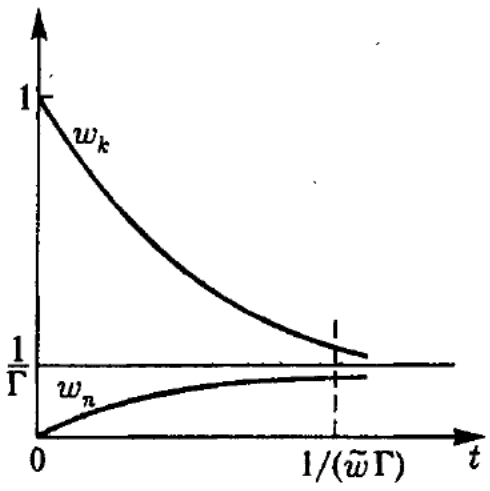



**Рис. 256.** Релаксация системы Саймона к равновесному распределению при возбуждении в ней в момент $t = 0$ только одного уровня $k$

*Решение.* Ввиду того что все вероятности перехода из состояния $k$ в любое другое одинаковы, имеем, считая всюду $n \neq k$, систему только двух уравнений:

$$\dot{w}_k = \tilde{w}\sum_{n'}(w_{n'} - w_n) = \tilde{w}(\Gamma - 1)(w_n - w_k),$$

$$\dot{w}_n = \tilde{w}(w_k - w_n) + \tilde{w}\sum_{n' \neq k}(w_{n'} - w_n) = \tilde{w}(w_k - w_n),$$

и условие нормировки

$$\sum_{n'} w_{n'} = w_k + (\Gamma - 1)w_n = 1.$$

Решение этих уравнений, получаемое без особого труда, изображено на рис. 256 и имеет вид

$$w_n(t) = \frac{1}{\Gamma}\left(1 - e^{-t\tilde{w}\Gamma}\right), \quad w_k(t) = \frac{1}{\Gamma} + \frac{\Gamma - 1}{\Gamma}e^{-t\tilde{w}\Gamma}.$$

В статистическом случае, когда $\ln \Gamma \sim N \gg 1$, но время релаксации задано,

$$\tilde{w}\Gamma = \frac{1}{\tau} = \mathrm{const},$$

имеем

$$w_n(t) = \frac{1}{\Gamma}\left(1 - e^{-t/\tau}\right), \quad w_k(t) = \frac{1}{\Gamma} + e^{-t/\tau}$$

и

$$\mathscr{H}(t) = w_k \ln w_k + (\Gamma - 1) w_n \ln w_n = -\left(1 - e^{-t/\tau}\right) \ln \Gamma$$

— простая экспоненциальная релаксация к минус энтропии равновесной системы $S = \ln \Gamma$.

Для двухуровневой системы

$$w_k = \frac{1}{2}\left(1 + e^{-t/\tau}\right), \quad w_n = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

и закон изменения функции $\mathscr{H}$ во времени будет несколько более сложным:

$$\mathscr{H}(t) = -\ln 2 + \frac{1}{2} \ln \left(1 - e^{-2t/\tau}\right) + \frac{1}{2} e^{-t/\tau} \ln \operatorname{cth} \frac{t}{2\tau}. \quad \triangleright$$

**Задача 66.** С помощью кинетического уравнения Паули исследовать поведение системы $N$ частиц, каждая из которых имеет два уровня энергии $E_1$ и $E_2 = E_1 + \Delta$, считая, что система имеет температуру $\theta_s$ и в момент времени $t = 0$ приведена в контакт с термостатом, имеющим температуру $\theta$. Определить поток энергии из 2-уровневой системы в термостат и изменение температуры $\theta_s$ с течением времени, исследовав предельные случаи больших и малых времен $t$.

*Решение.* В случае двухуровневой системы кинетическое уравнение Паули для вероятностей $w_1(t)$ и $w_2(t)$ имеет вид системы двух уравнений:

$$\dot{w}_1 = w_2 \widetilde{w}_{21} - w_1 \widetilde{w}_{12}, \quad \dot{w}_2 = w_1 \widetilde{w}_{12} - w_2 \widetilde{w}_{21}$$

и нормировочного условия

$$w_1 + w_2 = 1.$$

К моменту времени $t = 0$ состояние системы было заготовлено заранее как равновесное состояние с обратной температурой $\beta_0 = 1/\theta_0$, т. е.

$$\frac{w_2(0)}{w_1(0)} = e^{-\beta_0 (E_2 - E_1)} = e^{-\beta_0 \Delta}.$$

В момент $t = 0$ эта система соединяется с термостатом (в качестве которого может служить кристаллическая решетка, в узлах которой находятся двухуровневые спиновые системы, см. § 4 задач и дополнительных вопросов к гл. 5). Решение системы уравнений усматривается сразу:

$$w_1(t) = a_1 + b e^{-\gamma t}, \quad w_2(t) = 1 - w_1(t) = a_2 - b e^{-\gamma t},$$

где

$$a_1 = \frac{\widetilde{w}_{21}}{\widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21}}, \quad a_2 = \frac{\widetilde{w}_{12}}{\widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21}}, \quad \gamma = \widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21}.$$

При $t \to \infty$ получаем отсюда, сопоставляя результат с принципом детального равновесия (см. задачу 61)

$$\left.\frac{w_2(t)}{w_1(t)}\right|_{t \to \infty} = \frac{\widetilde{w}_{12}}{\widetilde{w}_{21}} = e^{-\beta (E_2 - E_1)} = e^{-\beta \Delta},$$

где $\beta = 1/\theta$ — обратная температура системы, достигшей состояния равновесия с термостатом. Таким образом,

$$\widetilde{w}_{12} = \widetilde{w}_{21} e^{-\beta \Delta}, \quad \gamma = \widetilde{w}_{21}\left(1 + e^{-\beta \Delta}\right),$$

и окончательно,

$$w_1(t) = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta}}\left(1 - e^{-\gamma t}\right) + \frac{1}{1 + e^{-\beta_0 \Delta}} e^{-\gamma t},$$

$$w_2(t) = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta}}\left(e^{-\beta \Delta} + e^{-\gamma t}\right) - \frac{1}{1 + e^{-\beta_0 \Delta}} e^{-\gamma t}.$$

Средний поток энергии из двухуровневой системы в термостат в расчете на одну частицу системы будет экспоненциально спадать по мере приближения системы к равновесию:

$$\frac{d}{dt}\mathscr{E} = \frac{d}{dt}(E_1 w_1 + E_2 w_2) = -\big(f(\beta) - f(\beta_0)\big)\gamma\Delta \cdot e^{-\gamma t},$$

где мы ввели обозначение

$$f(\beta) = \frac{1}{1 + e^{-\beta\Delta}}.$$

Для определения спиновой температуры при $t > 0$ имеем

$$\frac{w_2(t)}{w_1(t)} = e^{-\beta_s(t)\cdot\Delta} = \frac{1 - f(\beta)(1 - e^{-\gamma t}) - f(\beta_0)e^{-\gamma t}}{f(\beta)(1 - e^{-\gamma t}) + f(\beta_0)e^{-\gamma t}},$$

или

$$-\beta_s(t)\cdot\Delta = \ln\left[1 - f(\beta)(1 - e^{-\gamma t}) - f(\beta_0)e^{-\gamma t}\right] - \ln\left[f(\beta)(1 - e^{-\gamma t}) + f(\beta_0)e^{-\gamma t}\right].$$

Рассматривая этот несколько громоздкий ответ для $\beta_s(t)$ на исходе релаксации при $\gamma t \gg 1$, имеем

$$\beta_s(t)\cdot\Delta = \beta\Delta - \frac{f(\beta) - f(\beta_0)}{f(\beta)(1 - f(\beta))}e^{-\gamma t} + \dots$$

или

$$\theta_s(t) = \theta\left\{1 + \frac{\theta}{\Delta}\frac{f(\beta_0)}{f(\beta)}\big(e^{(\beta-\beta_0)\Delta} - 1\big)e^{-\gamma t} + \dots\right\}.$$

В начале же релаксации, т. е. при $\gamma t \ll 1$, получим после несложных упрощений, связанных с разложением в ряд по $\gamma t$,

$$\beta_s(t)\cdot\Delta = \beta_0\cdot\Delta + \frac{f(\beta) - f(\beta_0)}{f(\beta_0)(1 - f(\beta_0))}\cdot\gamma t + \dots$$

или

$$\theta_s(t) = \theta_0\left\{1 - \frac{\theta_0}{\Delta}\frac{f(\beta)}{f(\beta_0)}\big(1 - e^{-(\beta-\beta_0)\Delta}\big)\gamma t + \dots\right\}.$$

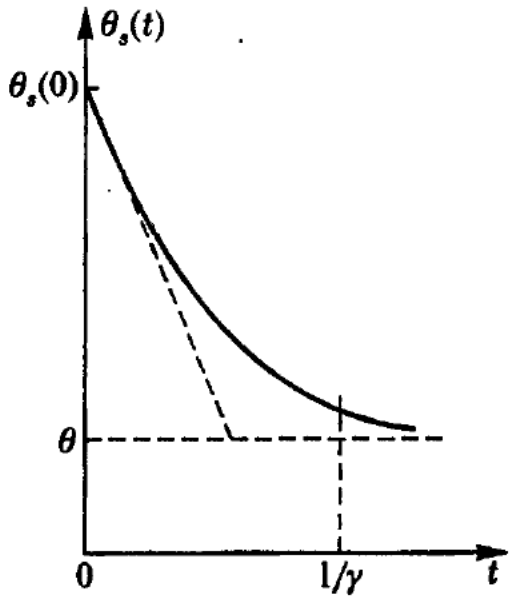



**Рис. 257.** Релаксации спиновой температуры в случае $\theta_s(0) > \theta$

График изменения спиновой температуры $\theta_s(t)$ приведен на рис. 257 для случая, когда ее значение при $t = 0$ было выше температуры термостата $\theta$. ▷

**Задача 67.** В условиях предыдущей задачи учесть воздействие на систему внешнего поля, вызывающего дополнительные переходы между уровнями с равной вероятностью $P$ в обе стороны, $1 \to 2$ и $2 \to 1$, и определить мощность поглощения за счет этих переходов энергии внешнего поля.

*Решение.* В исходных уравнениях предыдущей задачи надо сделать замену

$$\tilde{w}_{12} \to \tilde{w}_{12} + P, \quad \tilde{w}_{21} \to \tilde{w}_{21} + P.$$

Тогда

$$\dot{w}_1 = \tilde{w}_{21}w_2 - \tilde{w}_{12}w_1 + P(w_2 - w_1),$$
$$\dot{w}_2 = \tilde{w}_{12}w_1 - \tilde{w}_{21}w_2 + P(w_1 - w_2),$$
$$w_1 + w_2 = 1.$$

Если ввести новую неизвестную функцию

$$w(t) = w_1(t) - w_2(t) = 2w_1(t) - 1,$$

то

$$\dot{w} = -2Pw + (\tilde{w}_{21} - \tilde{w}_{12}) - (\tilde{w}_{21} + \tilde{w}_{12})w.$$

Обозначим

$$\tau_1 = \frac{1}{\widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21}}, \quad w_0 = \frac{\widetilde{w}_{21} - \widetilde{w}_{12}}{\widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21}},$$

тогда

$$\dot{w} = -\left(2P + \frac{1}{\tau_1}\right) w + \frac{1}{\tau_1} w_0$$

и решение приобретает достаточно простой вид

$$w(t) = w_{\text{равн}} + [w(0) - w_{\text{равн}}] e^{-t/\tau_{\text{эфф}}},$$

где

$$w_{\text{равн}} = \lim_{t\to\infty} w(t) = \frac{w_0}{1 + 2P\tau_1}, \quad \tau_{\text{эфф}} = \frac{\tau_1}{1 + 2P\tau_1}.$$

Поглощаемая мощность внешнего источника в расчете на одну двухуровневую систему будет равна

$$\frac{d\mathscr{E}}{dt} = P\Delta \cdot w_1(t) - P\Delta \cdot w_2(t) = P\Delta \cdot w(t).$$

В стационарном случае при $t \to \infty$

$$\lim_{t\to\infty} \dot{\mathscr{E}} = P\Delta \cdot w_{\text{равн}} = w_0 \frac{P\Delta}{1 + 2P\tau_1}.$$

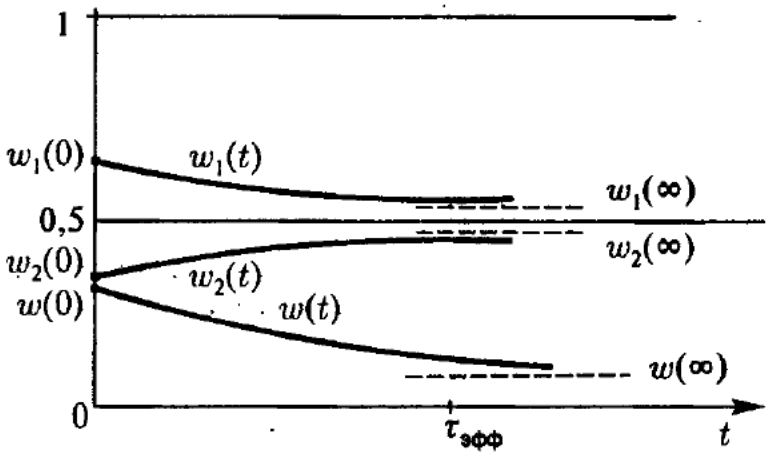



**Рис. 258.** Эволюция вероятностей $w_1(t)$ и $w_2(t)$ и их разности $w = w_1 - w_2$ в двухуровневой системе после включения внешнего поля, вызывающего равновероятные переходы $P$ с уровня на уровень. Удельная мощность этого воздействия $\dot{\mathscr{E}} = Pw(E_1 - E_2)$ пропорциональна $w(t)$

График величины $\mathscr{E}$ (или $w(t)$) приведен на рис. 258, на котором показано также, как при $t \to \infty$ вероятности $w_1$ и $w_2$ сближаются, стремясь к своим новым предельным значениям. ▷

**Задача 68.** В условиях предыдущей задачи рассчитать эволюцию вероятностей $w_1$ и $w_2$, если в момент $t = 0$ включается внешнее поле, вызывающее нескомпенсированные вынужденные переходы с вероятностями $P_{12} > P_{21}$. Рассмотреть случай достижения системой состояния с отрицательной температурой.

*Решение.* Для получения окончательных результатов достаточно в выкладках задачи 67 сделать замену $\widetilde{w}_{12} + P \to \widetilde{w}_{12} + P + \Delta P$, где $\Delta P = P_{12} - P_{21} > 0$ и $P = P_{21}$, а $\widetilde{w}_{12}$ и $\widetilde{w}_{21}$ — вероятности спонтанных переходов $1 \to 2$ и $2 \to 1$. Тогда сразу получаем для функции $w(t) = w_1(t) - w_2(t)$ (а также для $w_1(t) = (1 + w(t))/2$ и $w_2(t) = (1 - w(t))/2$) внешне тот же экспоненциальный закон эволюции

$$w(t) = w_{\text{равн}} + (w(0) - w_{\text{равн}}) e^{-t/\tau_{\text{эфф}}},$$

в котором фигурируют уже новые по отношению к результатам предыдущей задачи величины

$$w_{\text{равн}} = w(t)\big|_{t\to\infty} = \frac{w_0}{\tau_1}\tau_{\text{эфф}} = \frac{w_0}{2P\tau_1 + 1};$$

$$w_0 = \frac{\widetilde{w}_{21} - \widetilde{w}_{12} - \Delta P}{\widetilde{w}_{21} + \widetilde{w}_{12} + \Delta P}, \quad \frac{1}{\tau_1} = \widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21} + \Delta P, \quad \frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\tau_1} + 2P.$$

В условиях накачки, когда выполняется естественное с физической точки зрения условие $\Delta P > \widetilde{w}_{21} - \widetilde{w}_{12}$, имеем $w_0 < 0$ и $w_{\text{равн}} < 0$ (но $\tau_{\text{эфф}} > 0$ и $\tau_1 > 0$ при любых значениях $\Delta P$). Так как квазистатическая обратная температура $\beta = 1/\theta$ в системе двухуровневых молекул определяется соотношением кинетического баланса

$$\frac{w_1}{w_2} = e^{-\beta(E_1 - E_2)} = e^{\beta\Delta},$$

то мы имеем

$$\beta(t) \cdot \Delta = \ln \frac{1 + w(t)}{1 - w(t)},$$

и температура системы, начиная с момента

$$t_0 = \tau_{\text{эфф}} \ln \left( 1 + w(0) \frac{P + \widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21}}{P - (\widetilde{w}_{12} + \widetilde{w}_{21})} \right)$$

переходит при $t > t_0$ в область отрицательных значений. Переходя к пределу при $t \to \infty$ (т. е. к стационарному состоянию возбуждаемой системы) и подставляя в выражение для $\beta(t)$ предельное значение для $w(t)$, получаем для предельной обратной температуры величину

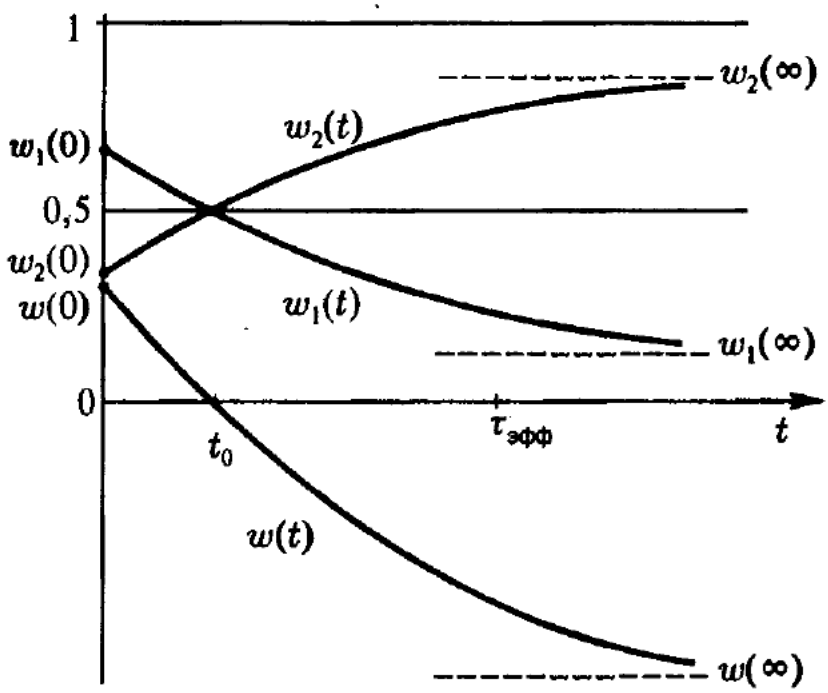



**Рис. 259.** **Графики изменения во времени вероятностей $w_1(t)$ и $w_2(t)$ и величины $w = w_1 - w_2$ в двухуровневой системе в процессе накачки в нее энергии внешним полем в условиях возможного достижения отрицательной при $t > t_0$ спиновой температуры**

$$\beta_{\text{равн}} = \frac{1}{\theta_{\text{равн}}} = \frac{1}{\Delta} \ln \frac{1 + w_0/(1 + 2P\tau_1)}{1 - w_0/(1 + 2P\tau_1)},$$

которая в условиях $\Delta P > \widetilde{w}_{21} - \widetilde{w}_{12}$ и $w_0 < 0$ принимает предельное отрицательное значение. Состояния с температурой, близкой к самой высокой предельной минус нулевой $\theta_{\text{пред}} \to -0$, могут быть достигнуты только в случае, когда переходы $2 \to 1$ полностью компенсируются внешним воздействием, когда $\widetilde{w}_{21} + P_{21} = \widetilde{w}_{21} + P \to 0$, т. е. $\widetilde{w}_{21} \to -P$, $1/\tau_1 \to 2\Delta P$ и $w_0 \to -(P + \Delta P)/\Delta P$.

Характер эволюции двухуровневой системы в условиях внешней накачки представлен на рис. 259. ▷

Авогадро А. 100

Бернуллн Д. 43, 56, 103, 312
Блох Ф. 338, 341, 343, 344, 346, 386
Боголюбов Н. Н. 22, 283, 298–300, 313, 317, 318, 344, 404
Больцман Л. 33, 283, 296, 316, 321, 332, 363
Браун К. 208
Браун Р. 81

Ван дер Ваальс И. 244
Ванг Дж. 398
Вант Гофф Я. 208
Видеман Г. 382, 384, 436
Винер Н. 151
Власов А. А. 300, 302, 308, 404, 405

Гамильтон В. 288
Гаусс К. 44
Гиббс Дж. 20, 22, 159, 208, 283, 356, 359
Гильберт В. 317
Гред Х. 317
Грюнайзен Э. 346

Дебай П. 301, 311, 346
Де Донде Т. 209
Джинс Д. 411
Джоуль Д. 218
Дитернчи К. 244
Друде П. 338
Дуб Дж. 150

Зеебек Т. 220, 256
Зоммерфельд А. 338, 383

Кирквуд Дж. 320
Кнудсен М. 243
Колмогоров А. Н. 92
Крамерс Х. 116, 227
Крониг Р. 227

Ландау Л. Д. 243, 308, 420
Ланжевен П. 83
Ландсберг Г. С. 197
Лаплас П. 44
Ле Шателье А. Л. 208
Ледюк С. 256
Ленгмюр И. 302
Ленц Э. Х. 208
Лиувилль Ж. 287, 288
Лоренц Л. 349, 384
Лоренц Х. 59, 334, 338
Лошмидт И. 331, 333

Максвелл Дж. 18, 190
Мандельштам С. Л. 197
Марков А. А. 144
Матиссен А. 348

Навье Л. 431
Найквист Г. 68, 158
Нейман Дж. 286
Нернст В. 256
Нордхайм Л. 348

Ом Г. 200, 256, 381
Онсагер Л. 198, 200
Орнштейн Л. 80

Пайнс А. 398
Парселл Э. 386, 389
Паули В. 349, 354
Пельтье Ж. 220, 222, 256
Планк М. 33, 96, 174, 209, 366
Пуазейль Ж. 216
Пуанкаре А. 330, 358, 361
Пуассон С. 43, 431

Райс С. 155, 176
Раман Ч. 197
Риги А. 256
Рим У. 398

Сазерленд В. 374
Саймон С. 438
Смекал А. 197
Смолуховский М. 92, 106
Стирлинг Дж. 43
Стокс Дж. 83, 431

Тисса Л. 243
Томас В. 435

Томсон В. 198, 218, 220, 222, 338
Тонкс Л. 302

Ферми Э. 338, 382, 435
Фик А. 200
Фоккер А. 96
Франц Р. 382, 384, 436
Фрелих Г. 343
Фурье Ж. 151, 200, 256

Хан Э. 333, 395
Хинчин А. Я. 151
Холл Э. 256

Цермело Е. 330
Цернике Ф. 80

Чебышёв П. Л. 141
Чепмен С. 92, 317, 329, 429

Шредингер Э. 285, 351

Эйлер Л. 129, 193, 429
Эйнштейн А. 33, 35, 41, 58, 89, 154
Энског Д. 317, 329, 429
Эттингсхаузен А. 257

# Предметный указатель


Авогадро число 14
Аддитивности термодинамической принцип 15
Адмиттанс обобщенный 227

Белый шум 152
Бернулли формула 43
— числа 56, 175
Блоха уравнение с релаксационным членом 387
Блоха—Доминисиса теорема о спариваниях 55
Больцмана $\mathscr{H}$-теорема 322, 416, 436
— лемма 320, 321, 326
— постоянная 14
Большое каноническое распределение Гиббса 18

Ван дер Ваальса постоянные 64
Ван дер Ваальса уравнение состояния 244
Вариационный принцип оценки времени релаксации 423
Взаимности соотношения Онсагера 200, 204
Видемана—Франца закон 340, 349, 378, 382, 384, 436
Вихревая трубка и вихревой эффект 246
Возврата теорема 361
Восприимчивость динамическая 226
Второе начало термодинамики для неквазистатических процессов 27, 233

Гаусса распределение 34, 39, 148
Гауссовский случайный стационарный процесс 145
Гиббса канонические распределения 17, 18, 288, 356
Гидродинамики уравнения 428
Гидродинамическое приближение 329

Двухжидкостная модель 243
Дебаевский радиус экранировки 311
Дельта-коррелированный случайный процесс 152
Детального равновесия принцип 106, 206, 437
Детектора тепловой шум 192
Джинса критерий неустойчивости 409
Джоуля—Томсона эффект 218, 244
Дисперсионные соотношения 227, 228
Дитеричи уравнение состояния 244

Зеебека эффект (термоЭДС) 221, 256, 385
Зоммерфельда формула для проводимости 383

Импеданс обобщенный 227
Интеграл столкновений 295, 316, 320, 324, 329, 420, 422
Ионный звук в плазме 409

Каноническое распределение Гиббса 18, 288
Кинетического баланса уравнение (master equation) 106, 355, 437
Кинетическое уравнение Больцмана 316, 357
— — — линеаризованное 325
— — Власова 302
— — — линеаризованное 304, 406
— — для легкой компоненты (Лоренца) 334
— — Ландау 418, 419
— — Паули 354
— — — для двухуровневой системы 440
— — Паули—Саймона 438
— — с релаксационным членом 296, 327, 429
— — с релаксационным членом, стационарное решение 297
— — фон Неймана с релаксационным членом 298, 389
Кнудсена соотношение 243
Комбинационное рассеяние 197
Корреляции время случайного процесса 143
Корреляционная функция равновесная 22
— — стационарного марковского гауссова процесса 150
Крамерса модель приграничного слоя 117
— формула 116
Крамерса—Кронига формулы 227

Ландау затухание 308
Ланжевена уравнение 83
Ле Шателье принцип 208
Ледюка—Риги эффект 256
Ленгмора частота 308
Лиувилля теорема 288
— уравнение 290
Лоренца число 349, 384
Лошмидта парадокс 331, 398

Максвелла демон 190, 398
— распределение 18
— — локальное 297, 323, 416

Максимальной работы принципы 27
Марковский случайный стационарный процесс 144
Матрица плотности оператор 286
Минимального собственного значения интеграла столкновений оценка 327, 424–427

Навье—Стокса уравнения 431
— — линеаризованные 432
Найквиста формула 68, 157
Нернста эффект 256
Нулевое начало термодинамики 14, 28

Онсагера соотношения взаимности 200, 204
Орбана и Беллемаса машинный эксперимент 333
Орнштейна—Цернике оценка парной корреляционной функции 80
Ослабления корреляций принцип 23, 300, 415
Отрицательная температура 389, 442

Парадокс возврата (Пуанкаре) 330
— обратимости (Лошмидт) 331
Пельтье эффект 222, 256, 385
Первое и второе начала термодинамики для квазистатических процессов 16
Плазменные колебания поперечные 408
Плазменных колебаний затухание 308, 407
— — частота 308, 407
Планка формула 59
Предельная статистическая процедура 16
Причинности принцип 224, 227
Пуанкаре теорема 361, 363
Пуассона распределение 44, 312

Размешивания процесс в фазовом пространстве 292
Релаксационных процессов последовательность 331
Римана функция 55

Самосогласованного поля понятие 300
Свободного пробега параметры, вариационный метод оценки 422
— — среднее время 369
— — средняя длина 369, 370
Смолуховского (Чепмена и Колмогорова) уравнение 92, 145
Спаривания операторов, процедура расчета средних 54
Статистический вес 17, 355
— оператор $\rho$ 286
Стационарное решение кинетического уравнения и явления переноса 297, 337, 339, 378, 436
Стационарности условие случайного процесса в спектральной форме 152
Стационарный случайный процесс 139

Температура 15
Термодинамическая система 14
Термодинамического равновесия состояние 14
Термомагнитные явления 254
Термомеханические явления 215, 239–244
Термоэлектрические явления 220
Томас-фермиевский радиус экранировки 435
Томсона эффект 222, 385
Транзитивности свойство термодинамических равновесных систем 15
Транспортное сечение рассеяния 336, 345, 433

Фазовое пространство 288
Флуктуации термодинамические 26
Фоккера—Планка уравнение 94, 96
Фонтанирования эффект 217, 244
Функция распределения в теории случайных процессов 141

Хана эффект 333, 395
Холла эффект 256

Центральная предельная теорема 146
Цепочка уравнений для кинетических функций распределения 299, 400
— — — равновесных функций распределения 405

Чебышёва неравенство 141
Чепмена—Энскога метод решения кинетического уравнения 329, 429

Эйлера уравнения идеальной жидкости 410, 429
Эйнштейна формула для вероятности флуктуационного отклонения 33
— — — дисперсии в теории брауновского движения и случайных процессов 86, 89, 97, 154
— — — флуктуаций равновесного излучения 58
Электрон-фононное взаимодействие 343
Энтропии скорость возрастания 200
Эргодическое условие для функций распределения в теории случайных процессов 143
Эттингсгаузена эффект 257
Эхо спинового явление 333, 395