

Ю. Б. РУМЕР, М. Ш. РЫВКИН

ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И КИНЕТИКА

Издание второе, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Министерством высшего образования РФ
в качестве учебного пособия для студентов физических
специальностей высших учебных заведений*

НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО НОВОСИБИРСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2000

530.1
P87
УДК 536.7

Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.
P87 Термодинамика, статистическая физика и кинетика: Учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Изд-во Новосибир. ун-та, 2000. — 608 с.
ISBN 5-7615-0383-2

Задача предлагаемой книги — постепенно, начиная с элементарных понятий, познакомить читателя с методами термодинамики, статистической физики и кинетики, научить его методам решения конкретных задач и максимально быстро подвести к уровню, позволяющему читать специальные монографии и статьи.

Книга рассчитана на студентов, приступающих к изучению теоретического курса по рассматриваемым дисциплинам.

УДК 536.7

Учебное издание

Румер Юрий Борисович
Рывкин Моисей Соломонович (Шоломович)

**ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
И КИНЕТИКА**

Редакторы издательства *Л.М. Берзина, Е.А. Мордвинова*
Корректор *Л.А. Федотова*
Компьютерная верстка *Т.В. Велигжанина*

ЛР № 020618 от 13.08.97

Подписано в печать 11.07.2000. Формат 60 × 90/16. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 38. Уч.-изд. л. 41. Тираж 1000 экз. Заказ № 222.

Издательство Новосибирского университета 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, 35

Отпечатано в типографии Сибирского издательско-полиграфического
и книготоргового предприятия «Наука» РАН
630077, г. Новосибирск, ул. Станиславского, 25

ISBN 5-7615-0383-2

© Издательство НГУ, 2000

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ	7
ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ	8
ВВЕДЕНИЕ	10
Часть I. ТЕРМОДИНАМИКА.	12
Глава I. ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.	12
§ 1. Равновесные состояния и равновесные процессы	12
§ 2. Температура. Принцип температуры	14
§ 3. Энтропия. Принцип энтропии	16
§ 4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия.	19
§ 5. Работа	22
§ 6. Адиабатический и изотермический потенциалы.	24
§ 7. Принцип энергии. Подвод и отвод тепла	27
§ 8. Теплоемкость газа	30
§ 9. Круговые процессы. Цикл Карно	32
§ 10. Аксиоматика термодинамики. Обобщение понятия энтропии на произвольные термодинамические системы. Принцип Нернста.	36
§ 11. Термодинамические коэффициенты. Политропические процессы	42
§ 12. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса.	51
§ 13. Методы охлаждения газа. Процессы Гей-Люссака и Джоуля-Томсона	60
§ 14. Термодинамика стержней.	66
§ 15. Термодинамика магнетиков	71
§ 16. Термодинамика диэлектриков	79
§ 17. Термодинамика излучения	84
§ 18. Термодинамика воды	90
§ 19. Термодинамический потенциал. Метод термодинамических функций	95
§ 20. Термодинамика плазмы	100
§ 21. Поливариантные системы. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект.	103
Глава II. СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ВЕЩЕСТВА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	109
§ 22. Системы с переменным количеством вещества. Химический потенциал	109
§ 23. Рост энтропии в процессах выравнивания. Парадокс Гиббса	112
§ 24. Экстремальные свойства термодинамических функций	120
§ 25. Термодинамические неравенства.	127
§ 26. Равновесие фаз. Фазовые переходы первого рода	130
§ 27. Равновесие трех фаз. Явления перегрева и переохлаждения.	140

§ 28. Фазовые переходы второго рода	147
§ 29. Термодинамика сверхпроводников.	149
§ 30. Многокомпонентные системы. Правило фаз	154
§ 31. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс	157
Часть II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	164
Глава III. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ	164
§ 32. Статистические закономерности. Распределения, наиболее вероятное распределение	164
§ 33. μ -пространство. Ящики и ячейки	169
§ 34. Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака.	172
§ 35. Принцип Больцмана	178
§ 36. Распределение Максвелла – Больцмана	185
§ 37. Переход к непрерывно меняющейся энергии. Условия вырождения идеального газа	189
§ 38. Ω -потенциал бозе- и ферми-газов.	193
§ 39. Квантование энергии. Теорема Нернста	197
Глава IV. МАКСВЕЛЛ-БОЛЬЦМАНОВСКИЙ ГАЗ.	202
§ 40. Максвелл-больцмановский одноатомный газ в классическом приближении. Фазовый объем ячейки и начало отсчета энтропии	202
§ 41. Распределение Максвелла	205
§ 42. Распределение молекул в пространстве	209
§ 43. Многоатомные газы (классическая теория). Закон равномерного распределения	211
§ 44. Максвелл-больцмановский газ с двумя энергетическими уровнями	214
§ 45. Квантование поступательного движения	216
§ 46. Двухатомный газ. Вращательные степени свободы	219
§ 47. Молекулы, состоящие из одинаковых атомов. Орто- и парамолекулы	225
§ 48. Колебательные степени свободы	230
§ 49. Тепловая ионизация атомов.	235
§ 50. Тепловая диссоциация молекул.	240
§ 51. Парамагнитный газ в магнитном поле	243
Глава V. ВЫРОЖДЕННЫЕ ГАЗЫ.	247
§ 52. Равновесное тепловое излучение. Фотонный газ	247
§ 53. Тепловое движение в кристаллах. Фононный газ	254
§ 54. Вырожденный бозе-газ в отсутствие поля. Бозе-эйнштейновская конденсация.	264
§ 55. Бозе-газ во внешнем поле	271
§ 56. Электрон в периодическом поле	274
§ 57. Вырожденный ферми-газ. Электронный газ в металле.	277
§ 58. Электроны в полупроводнике.	284
§ 59*. Магнетизм электронного газа	287
Глава VI. СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ. МЕТОД ГИББСА	299
§ 60. G -пространство. Теорема Лиувилля	299
§ 61. Микроканоническое и каноническое распределения	304
§ 62. T - V - μ - и T - P - N -распределения	309

§ 63*	Другой вывод $T-V-N$ -, $T-V-\mu$ - и $T-P-N$ -распределений. Термодинамические свойства.	312
§ 64.	Вывод распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака с помощью большого канонического ансамбля.	326
§ 65.	Неидеальные газы.	328
§ 66.	Плазма. Дебаевское экранирование.	338
§ 67*.	Пределные и отрицательные температуры.	341
§ 68.	Вторичное квантование.	349
§ 69*.	Сверхтекучесть. Теория Боголюбова.	363
§ 70*.	Сверхпроводимость.	370
Глава VII. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ.		388
§ 71.	Флуктуации энергии, объема, числа частиц.	388
§ 72.	Флуктуации основных термодинамических величин.	392
§ 73.	Флуктуации чисел заполнения в идеальных газах.	396
§ 74.	Флуктуационный предел чувствительности измерительных приборов. Формула Найквиста.	399
Глава VIII. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.		404
§ 75.	Теория Ли и Янга.	404
§ 76.	Критические показатели и феноменологические неравенства для них.	409
§ 77.	Критическая точка для газа Ван-дер-Ваальса.	412
§ 78.	Фазовый переход в ферромагнетике. Метод молекулярного поля и приближение Брэгга – Вильямса.	416
§ 79.	Теория Ландау фазовых переходов второго рода.	424
§ 80.	Обзор результатов. Сравнение с экспериментом. Модели с точными решениями.	433
§ 81.	Флуктуации и фазовые переходы. Теория Орнштейна – Цернике. Гипотеза подобия.	442
Часть III. ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ.		449
Глава IX. КИНЕТИКА.		450
§ 82.	Уравнение Смолуховского. Принцип детального равновесия.	450
§ 83.	Уравнение Фоккера – Планка. Броуновское движение.	455
§ 84.	Уравнение кинетического баланса. Вывод формулы Планка по Эйнштейну.	461
§ 85.	Кинетическое уравнение Больцмана.	466
§ 86*.	Уравнения Боголюбова.	473
§ 87*.	Стадии эволюции неравновесной системы. Вывод уравнения Больцмана по Боголюбову.	480
§ 88.	Безразмерная форма уравнений Боголюбова. Факторизация и корреляционные функции. Свободно-молекулярное течение.	491
§ 89.	Уравнение самосогласованного поля. Бесстолкновительная плазма.	496
§ 90*.	Колебания электронной плазмы.	499
§ 91.	Законы сохранения и закон возрастания энтропии.	505
§ 92.	Локальное равновесие.	511
§ 93*.	Кинетическое уравнение для плазмы.	515
§ 94.	Уравнения газовой динамики.	522
§ 95*.	Методы решения уравнения Больцмана.	533
§ 96.	Проблема необратимости макроскопических процессов.	543
§ 97*.	Матрица плотности и ее изменение со временем. Метод Кубо.	554

Глава X. ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	562
§ 98. Уравнения баланса массы, импульса, энергии, энтропии	562
§ 99. Малые отклонения от равновесия. Принцип Онсагера	571
§ 100. Следствия соотношений Онсагера. Теорема о минимуме производства энтропии для стационарных состояний. Примеры	576
§ 101. Состояния, далекие от равновесия	580
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ	585
I. Якобианы (функциональные определители)	585
II. Формула Стирлинга	588
III. Метод Лагранжа отыскания условного экстремума	589
IV. Интегралы J_n	590
V. Функция вероятности $\text{erf}(x)$	591
VI. Свойства функции $\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}$	591
VII. Интегралы K_n и K_n'	592
VII. Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ и ступенчатая функция $\sigma(x)$	594
IX. Интегралы L_n	595
X. Интеграл M	596
XI. Преобразования Лапласа	598
XII. Интегралы к § 59	599
XIII. n -мерный шар	600
XIV. Распределение Гаусса для одной и двух переменных	602
ЛИТЕРАТУРА	604
ОБ АВТОРАХ КНИГИ	606

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Для второго издания книга подверглась существенной переработке и расширению. Исправлен ряд упущений и неточностей первого издания. В большинство параграфов введены задачи. Мы сочли нецелесообразным приводить решения задач, как по соображениям, связанным с объемом книги, так и потому, что самостоятельное решение задач приносит значительно больше пользы, нежели усвоение приведенных в книге решений. Поэтому мы дали ответы к большинству задач и лишь к некоторым задачам краткие указания.

Введенный вновь материал распределен по всем трем разделам книги. В качестве неполного перечня новых вопросов отметим в ч. I параграфы, посвященные изложению термодинамики диэлектриков и плазмы, „парадоксу“ Гиббса и принципу Нернста, в ч. II — теорию орто- и парамодификаций, теорию тепловой ионизации и диссоциации молекул, дебаевское экранирование, электронный газ в полупроводниках, формулу Найквиста и особенно главу „Фазовые переходы“, в ч. III — параграфы „Безразмерная форма уравнений Боголюбова“, „Методы решения уравнения Больцмана“, параграфы, посвященные затуханию Ландау, кинетическому уравнению для плазмы и проблеме необратимости. Существенно переработана и расширена глава „Элементы неравновесной термодинамики“, в которой помимо более детального рассмотрения области, близкой к равновесию, введен параграф, посвященный качественному рассмотрению состояний, далеких от равновесия.

Мы хотели бы, однако, подчеркнуть, что основная цель книги осталась неизменной (см. предисловие к первому изданию).

В заключение мы выражаем глубокую благодарность многим нашим коллегам за весьма полезные замечания и обсуждения как материала старого издания, так и вновь введенных параграфов. Особую благодарность мы хотим принести Г. Л. Коткину, Г. Г. Михайличенко, В. Г. Зелевинскому и В. С. Львову за дискуссии, которые принесли нам большую пользу при работе над книгой.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая книга рассчитана на студентов, приступающих к изучению теоретического курса термодинамики, статистической физики и кинетики. В соответствии с этим предполагается, что читатель имеет достаточные знания по общей физике, высшей математике и квантовой механике. Более трудные параграфы, требующие от читателя большей подготовки, отмечены звездочкой и могут быть опущены при первом чтении.

Задача книги заключается в том, чтобы постепенно, начиная с элементарных понятий, познакомить читателя с методами термодинамики, статистической физики и кинетики, научить методам решения конкретных задач и максимально быстро подвести его к уровню, позволяющему читать монографии и статьи, посвященные специальным проблемам. В связи с этим в книге, неизбежным образом, соседствует изложение весьма элементарных вопросов, которые части читателей могут показаться чересчур примитивными, с изложением проблем, которые другой части читателей могут показаться чересчур сложными.

Авторам остается лишь принести свои извинения той и другой группе читателей и предложить им пропустить соответствующие параграфы.

Именно стремление как можно быстрее пройти первоначальные этапы и перейти к конкретным задачам диктовало в значительной мере методы введения основных понятий. Так, например, в разделе, посвященном феноменологической термодинамике, понятия энтропии и температуры вводятся совместно уже в первых параграфах, и в дальнейшем широкое использование якобианов позволяет дать единый способ решения широкого круга простейших задач, относящихся к любым моновариантным (а в дальнейшем и поливариантным) термодинамическим системам. Те же соображения побудили нас начать изложение основ статистической физики с метода „ящиков и ячеек“, пригодного только для идеальных газов, поскольку этот метод позволяет просто решать довольно широкий класс задач. В дальнейшем излагается, конечно, и более общий метод ансамблей Гиббса.

Мы хотели бы особенно подчеркнуть здесь следующее обстоятельство. Изложение основ статистической физики начинается нами с

гипотезы неразличимости частиц и не связывается на первом этапе ни с какими квантовомеханическими представлениями. Тем самым мы хотели подчеркнуть, что наряду с двумя исторически реализовавшимися путями открытия волновой природы материи — возникновение матричной механики, основанной на принципе соответствия (Гейзенберг – Бор), и создание волновой механики, основанной на оптико-механической аналогии (Шредингер – Гамильтон), — был возможен третий путь, по которому явно шел А. Эйнштейн, путь, основанный на статистической механике. Возможность этого третьего пути связана с тем, что объем элементарной ячейки фазового пространства в статистике неразличимых объектов не произволен, а диктуется однозначно законами природы. Поэтому он в принципе мог бы быть найден из эксперимента, и постоянная Планка могла бы появиться в физике не в результате анализа законов излучения (М. Планк) или законов фотоэффекта (А. Эйнштейн), а в результате, например, измерения теплоемкости электронного газа при низких температурах.

По этой причине в большей части книги мы пользуемся постоянной Планка h , естественно возникающей в статистической физике в качестве меры фазового объема, а не постоянной \hbar , более удобной в квантовой механике.

Март 1971 г.

Ю. Б. Румер, М. Ш. Рыбкин

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика, статистическая физика и кинетика занимаются изучением физических процессов, происходящих в макроскопических системах, т. е. в системах, содержащих огромное число микрочастиц (в зависимости от конкретного вида системы этими микрочастицами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны, фотоны и т. д.).

Существуют два метода изучения состояний макроскопических систем — *термодинамический* и *статистический*. *Термодинамический метод* не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре вещества и является по своей сути методом феноменологическим. Это значит, что задачей термодинамического метода является установление связей между непосредственно наблюдаемыми (измеряемыми в макроскопических опытах) величинами, такими как давление, объем, температура, концентрация раствора, напряженность электрического или магнитного поля, световой поток и др. Наоборот, никакие величины, связанные с атомно-молекулярной структурой вещества (размеры атома или молекулы, их массы, количество и т. д.), не входят в рассмотрение при термодинамическом подходе к решению задач.

В противоположность этому *статистический метод* изучения свойств макроскопических тел с самого начала основан на модельных атомно-молекулярных представлениях, и главную задачу статистической физики можно сформулировать следующим образом: зная законы поведения частиц, из которых построена система (молекулы, атомы, ионы, кванты и т. д.), установить законы поведения макроскопического количества вещества.

Из сказанного вытекают и достоинства, и недостатки как термодинамического, так и статистического подходов к изучению явлений.

Термодинамический метод, не будучи связан с модельными представлениями, обладает весьма большой общностью, в то время как выводы статистической физики справедливы лишь в той мере, в какой справедливы предположения, сделанные о поведении мельчайших частиц системы.

Термодинамический метод, кроме того, отличается, как правило, большой простотой и ведет, после ряда простых математических процедур, к решению целого ряда конкретных задач, не требуя никаких

Часть I. ТЕРМОДИНАМИКА

Глава I. ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

В основе термодинамики лежат принципы, являющиеся обобщением опытных данных: принцип температуры (часто называемый нулевым началом термодинамики), принцип энергии (I начало термодинамики), принцип энтропии (II начало термодинамики) и постулат Нернста (III начало термодинамики).

Как мы уже упоминали во введении, термодинамика не пользуется модельными атомно-молекулярными представлениями, и можно было бы изложить все содержание термодинамики, ни разу не употребив термины атом, молекула, ион, фотон и т. д. Мы, однако, будем в отдельных местах обращаться к атомно-молекулярным представлениям, но в чисто иллюстративных целях.

Несколько слов о структуре этой части.

В §§ 1—11 мы рассмотрим общие законы термодинамики, вводя и иллюстрируя их, главным образом, на примере простейшей термодинамической системы — идеального газа, хотя многие из соотношений, полученных в этих параграфах, применимы и для других термодинамических систем.

В §§ 12—20 рассмотрим примеры других моновариантных (имеющих одну „механическую“ степень свободы) термодинамических систем.

В § 21 мы проведем весьма кратко обобщение термодинамических методов на случай поливариантных (имеющих несколько „механических“ степеней свободы) термодинамических систем.

Наконец, в §§ 22—31 рассмотрим термодинамику систем с переменным количеством вещества и особенно вопрос о фазовых равновесиях и фазовых переходах.

§ 1. Равновесные состояния и равновесные процессы

Будем называть *термодинамической системой* любое макроскопическое тело, находящееся в равновесном или близком к равновесному состоянию.

Состояния любой термодинамической системы могут быть заданы с помощью ряда параметров. Так, например, состояния газа или жидкости (однородные системы) могут быть заданы с помощью параметров: P (давление), V (объем), T (температура); состояния пленки жидкости — с помощью параметров: α (коэффициент поверхностного натяжения), σ (площадь пленки) и T ; состояния стержня — с помощью параметров: l (длина), σ (площадь поперечного сечения), f (растягивающая сила), E (модуль Юнга) и т. д.

Следует, однако, заметить, что не в любом состоянии системы все ее параметры имеют определенный смысл. Так, например, представим себе сосуд, разделенный на две половины перегородкой с краном, и пусть вначале в левой половине находится газ, а в правой — вакуум. Если мы откроем теперь кран, то из крана вырвется струя газа. Ясно, что в первые моменты этого процесса объем газа будет неопределенным — плотность газа в правой половине сосуда будет меняться от точки к точке по какому-то сложному закону, и указать границы объема, в котором находится газ, невозможно.

Возможны также состояния, в которых какой-либо параметр системы различен в разных точках, так что единого значения этого параметра для всей системы не существует. Можно, например, представить себе систему, температура которой меняется от точки к точке, или газ, в разных точках которого давление различно. Опыт показывает, однако, что в таких состояниях термодинамических систем существуют потоки (поток тепла, поток массы газа и т. д.), и эти состояния не остаются неизменными, если они не поддерживаются искусственно с помощью теплонепроницаемых перегородок, газонепроницаемых стенок и т. д. По прошествии некоторого времени устанавливается состояние, в котором каждый такой параметр имеет одно и то же значение во всех точках системы и остается неизменным сколь угодно долго, если не меняются внешние условия. Такие состояния называются *равновесными*. Если равновесие не установилось и в системе существуют градиенты макроскопических параметров (давления, плотности, температуры и т. п.), состояние называется *неравновесным*.

Процесс перехода термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное называется *процессом релаксации*. При этом для выравнивания значения каждого параметра по всему объему системы существует свое характерное время — *время релаксации* для данного параметра. Роль полного времени релаксации играет, очевидно, максимальное из этих времен. Вычисление времен релаксации для разных процессов не может быть выполнено в рамках термодинамики, так как механизм релаксации есть по существу процесс переноса молекулами (атомами, электронами и т. д.) энергии, массы, импульса и аналогичных физических величин. Оценка времени релаксации есть поэтому задача физической кинетики.

Представим себе процесс, протекающий в термодинамической системе со скоростью, значительно меньшей скорости релаксации; это значит, что на любом этапе этого процесса значения всех параметров будут успевать выравниваться и такой процесс будет представлять собой цепочку бесконечно близких друг к другу равновесных состояний. Такие достаточно медленные процессы принято называть *равновесными* или *квазистатическими*. Ясно, что все реальные процессы являются неравновесными и могут лишь в большей или меньшей степени приближаться к равновесным.

Заметим далее, что при равновесном процессе в любой момент времени градиенты всех параметров равны нулю. Отсюда следует, что в силу симметрии процесс в системе может идти как в прямом, так и в противоположном направлениях (как в направлении возрастания, так и в направлении убывания любого из параметров системы). Поэтому равновесный процесс может быть обращен во времени, и при обратном процессе система пройдет через те же состояния, что и при прямом процессе, но в обратном порядке. В связи с этим равновесные процессы называют также *обратимыми*.

В термодинамике широко используется графический метод изображения состояний и процессов. Так, например, в случае однородных систем (газ или жидкость) состояния системы изображают точками, а процессы — линиями на плоскости PV . Легко понять, что такое графическое изображение возможно только для равновесных состояний и равновесных (обратимых) процессов, так как определенные значения параметров (например, давления) система имеет только в равновесных состояниях. В дальнейшем, вплоть до главы IX, мы будем везде, где это не оговаривается особо, рассматривать равновесные процессы.

В заключение этого параграфа заметим, что параметры, описывающие состояния системы, не являются независимыми, а связаны одним или несколькими уравнениями, которые называются *уравнениями состояния*. Так, например, в случае газа существует зависимость между давлением, температурой и объемом — $f(P, V, T) = 0$, в случае стержня — связь между величиной растягивающей силы, температурой и длиной стержня и т. д. Методами термодинамики вид уравнений состояния не может быть установлен, и термодинамика черпает знание уравнений состояния из опыта или из других разделов теоретической физики (обычно из статистической физики). Однако и в статистической физике нахождение уравнений состояния представляет собой весьма сложную задачу, решенную лишь для небольшого числа простейших систем.

§ 2. Температура. Принцип температуры

В § 1 мы уже пользовались понятием температуры, считая его интуитивно ясным. Введем температуру теперь более строгим аксиоматическим путем.

Исходным пунктом для введения понятия температуры является весьма субъективный и расплывчатый термин — степень нагретости тела. Мы можем придать ему, однако, более объективный смысл, пользуясь тем, что существует целый ряд легко измеряемых физических параметров, зависящих от степени нагретости. Примерами таких параметров могут служить: длина столбика жидкой ртути в стеклянной трубке, давление газа в сосуде с неизменным объемом, сопротивление проводника, излучательная способность накаливаемого тела и т. д. Измерение любого такого параметра может служить основой для создания эмпирического термометра. При этом шкала измерения условной или эмпирической температуры может быть выбрана произвольно. Например, при пользовании ртутным термометром мы можем называть условной температурой длину столбика ртути, измеренную в любых единицах, или любую монотонно возрастающую функцию этой длины. Заметим также, что каждый эмпирический термометр имеет ограниченную (хотя бы с одной стороны) область пригодности. Так, нижняя граница пригодности ртутного термометра определяется точкой затвердевания ртути, нижняя граница пригодности газового термометра — точкой конденсации газа, верхняя граница применимости термометра сопротивления — точкой плавления (или кипения) металла и т. д. Благодаря тому, что эти области пригодности частично перекрываются, мы можем, выбрав за основу какой-то один эмпирический термометр, определить условную температуру по некоторой произвольной шкале в весьма широких пределах.

Введем теперь понятие *термостата*. Мы будем обозначать этим термином тело, теплоемкость которого велика по сравнению с теплоемкостью любых пробных тел, с которыми мы будем приводить его в контакт. Это значит, что, с одной стороны, при соприкосновении с пробными телами условная температура термостата не меняется и, с другой стороны, по истечении небольшого времени релаксации любое пробное тело, приведенное в контакт с термостатом, принимает его температуру.

Поместим в термостат сосуд с газом и будем с помощью поршня изменять его объем, измеряя одновременно давление. Если мы будем наносить полученные результаты в виде точек на PV -плоскости, то мы получим кривую (изотерму), вид которой существенно зависит от сорта газа и от условной температуры термостата. Меняя условную температуру термостата и повторяя каждый раз описанную выше процедуру, мы получим систему изотерм, соответствующих разным условным температурам газа τ_n (рис. 1).

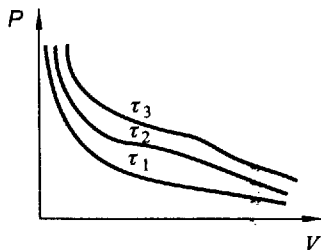


Рис. 1

Запишем уравнения изотерм с номерами 1, 2, ... в виде $\varphi_1(P, V) = 0$, $\varphi_2(P, V) = 0$, Будем при этом нумеровать изотермы так, чтобы увеличение номера n соответствовало повышению условной температуры.

Перейдем теперь к бесконечно густой системе изотерм, считая, что при переходе от одной изотермы к соседней условная температура термостата, а следовательно, и газа меняется бесконечно мало. Тогда номер изотермы следует заменить непрерывно меняющимся параметром τ , в качестве которого мы и будем брать условную (эмпирическую) температуру.

Пусть изотерма, соответствующая условной температуре τ , описывается уравнением $\varphi(\tau|P, V) = 0$. Решая это неявное уравнение относительно τ , получим $\tau = \tau(P, V)$. Опыт показывает, что изотермы одного и того же газа никогда не пересекаются, и, следовательно, условная температура является однозначной функцией состояния, определяемого параметрами P и V .

Заметим, что условная температура может быть введена не единственным образом. Наряду с условной температурой τ с таким же правом мы можем ввести в качестве условной температуры любую монотонно возрастающую и непрерывную функцию $\tau' = f(\tau)$. Это соответствует изменению (в общем случае нелинейному) температурной шкалы.

Опыт показывает также, что вдали от точек сжижения газа (при высоких температурах и низких давлениях) изотермы приближенно представляют собой равнобочные гиперболы

$$PV = \text{const} \quad (2.1)$$

и, следовательно, $\tau = \tau(PV)$. Уравнение $\tau = \tau(P, V)$ мы будем называть *термическим уравнением состояния вещества* или для краткости *уравнением состояния*. Воображаемый газ, для которого справедливо уравнение $\tau = \tau(PV)$, а изотермы подчиняются уравнению (2.1), называется *термически идеальным газом* или для краткости *идеальным газом*. Следует подчеркнуть, что реальные газы подчиняются этому уравнению лишь приближенно, и тем точнее, чем выше температура и меньше плотность газа.

Итак, обобщая данные опыта, мы вводим следующий постулат — *принцип температуры*: существует (не единственная) функция состояния системы, которая остается постоянной при любом процессе, протекающем в термостате, называемая условной температурой.

§ 3. Энтропия. Принцип энтропии

Будем называть сосуд с идеально теплонепроницаемыми стенками и поршнем *адиабатом*. Помещая газ в адиабат, мы можем следить за

протеканием в нем равновесного процесса в условиях теплоизоляции — *адиабатического процесса*.

Меняя с помощью поршня объем газа и измеряя давление, получим вновь кривую на плоскости PV , носящую название *адиабаты*. Если теперь нарушить теплоизоляцию адиабата, приведя его на время в контакт с телом с большей или меньшей условной температурой, затем восстановить изоляцию и вновь осуществить описанную выше процедуру, мы получим другую адиабату. Продолжая этот процесс, мы придем к системе адиабат на PV -плоскости (рис. 2), подобно тому как, осуществляя процессы в термостате, мы пришли к системе изотерм.

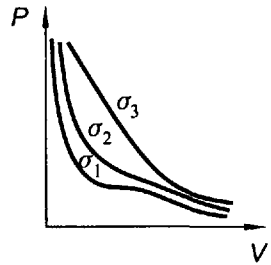


Рис. 2

Запишем уравнения адиабат с номерами 1, 2, ... в виде $\psi_1(P, V) = 0$, $\psi_2(P, V) = 0$, ... Условимся при этом нумеровать адиабаты так, что для перехода от адиабаты с номером n к адиабате с номером $n + 1$ мы приводим адиабат в контакт с телом, имеющим более высокую условную температуру, чем адиабат.

Перейдем к бесконечно густой системе адиабат. Для этого следует устранять тепловую изоляцию адиабата каждый раз на весьма малое время и приводить адиабат в контакт с телом, имеющим лишь немного более или немного менее высокую температуру. Тогда номер адиабаты n следует заменить непрерывно меняющимся параметром σ , который мы будем называть условной энтропией. Решая уравнение $\psi(\sigma|P, V) = 0$ относительно σ , найдем $\sigma = \sigma(P, V)$. Вдоль каждой адиабаты σ сохраняет постоянное значение, и можно вместо номера n характеризовать адиабаты, задавая значения условной энтропии $\sigma_1, \sigma_2, \dots$

Опыт показывает, что адиабаты одного и того же газа не пересекаются друг с другом и, следовательно, условная энтропия является однозначной функцией состояния.

Так же как и условная температура, условная энтропия может быть введена не единственным образом. Любая монотонно возрастающая и непрерывная функция $\sigma' = f(\sigma)$ может рассматриваться как условная энтропия.

Опыт также с достоверностью говорит об еще одном важнейшем свойстве сетки адиабат и изотерм — каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке PV -плоскости.

Из этого следует, что соотношение между парами переменных P, V и τ, σ является *взаимно однозначным*. Каждой точке PV -плоскости соответствует одна и только одна пара чисел τ, σ , так как через эту точку проходят только одна изотерма $\tau = \text{const}$ и одна адиабата $\sigma = \text{const}$ (изотермы не пересекаются друг с другом и адиабаты не пересекаются друг с другом). Наоборот, если мы введем для изображения состояния

газа $\tau\sigma$ -плоскость, то каждой точке этой плоскости соответствует одна и только одна пара чисел P, V , так как изотерма $\tau = \text{const}$ и адиабата $\sigma = \text{const}$ пересекаются друг с другом, причем только в одной точке PV -плоскости. Отсюда следует, что состояние газа столь же хорошо может быть охарактеризовано заданием пары чисел τ, σ , как и заданием пары чисел P, V , и для изображения состояний газа одинаково хорошо пригодны PV -плоскость и $\tau\sigma$ -плоскость.

Для термически идеальных газов в некотором интервале температур адиабаты описываются уравнением

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad (3.1)$$

где величина $\gamma > 1$ называется *показателем адиабаты* и для данного газа является постоянной. Закон (3.1) выполняется для одноатомных газов при любых температурах, меньших характерной температуры ионизации газа, а для многоатомных — в довольно широком диапазоне температур. В § 8 мы убедимся в том, что γ представляет собой отношение теплоемкости при постоянном давлении C_P к теплоемкости при постоянном объеме C_V . Мы будем называть соотношение $\sigma = \sigma(P, V)$ *калорическим уравнением состояния вещества*, а воображаемый газ, для которого справедливо уравнение $\sigma = \sigma(PV^\gamma)$, а адиабаты подчиняются уравнению (3.1), — *калорически идеальным* или *совершенным газом*. Отметим, что совершенный газ обязательно является и термически идеальным. Обратное утверждение, вообще говоря, неверно, и термически идеальный газ может иметь в достаточно широком интервале температур отношение C_P / C_V , зависящее от температуры.

В силу того что $\gamma > 1$, на плоскости PV адиабаты (3.1) круче наклонены к оси V , чем изотермы (2.1). Поэтому тот важнейший факт, что каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке, для совершенного газа становится тривиальным, так как система уравнений $PV = a, PV^\gamma = b$ имеет одно решение

$$V = \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad P = \left(\frac{a^\gamma}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Мы можем теперь, обобщая данные опыта, сформулировать следующий постулат термодинамики — *принцип энтропии*: существует (не единственная) однозначная функция состояния, остающаяся постоянной при любых процессах в адиабате, называемая условной энтропией. Между парами переменных P, V и τ, σ существует взаимно однозначное соответствие. Для газов условная энтропия может рассматриваться как функция давления и объема $\sigma = \sigma(P, V)$. Для калорически идеального газа $\sigma = \sigma(PV^\gamma)$ и зависит только от произведения PV^γ .

§ 4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия

В предыдущих параграфах мы определили условную температуру и условную энтропию с точностью до преобразований $\tau' = f_1(\tau)$ и $\sigma' = f_2(\sigma)$, где f_1 и f_2 — монотонно возрастающие и непрерывные функции своих аргументов.

Произвол в выборе условной температуры и условной энтропии может быть, однако, устранен следующим образом.

Условием взаимно однозначного соответствия пар значений P, V и τ, σ для двух бесконечно малых областей PV - и $\tau\sigma$ -плоскостей является, как известно, отличие якобиана преобразования $D = \partial(P, V) / \partial(\tau, \sigma)$ от нуля и от бесконечности: $D \neq 0$, $D^{-1} \neq 0$ (см. „Математическое приложение“, п. I).

Геометрический смысл якобиана заключается в том, что его модуль дает коэффициент изменения элементарной площади при переходе от PV - к $\tau\sigma$ -плоскости

$$dP dV \rightarrow |D| d\tau d\sigma.$$

Если мы потребуем полного равноправия PV - и $\tau\sigma$ -плоскостей, то естественно наложить требование, чтобы якобиан D равнялся единице. Такая нормировка якобиана приводит к определенному выбору (с точностью до начала отсчета и масштаба) температурной и энтропийной шкал. Температуру и энтропию, отсчитанные по этим шкалам, мы будем называть *абсолютной температурой* T и *абсолютной энтропией* S (в последующих параграфах мы будем для краткости слово „абсолютная“ опускать).

Заметим, забегая вперед, что существуют термодинамические системы, для которых калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии с помощью соотношения

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \quad (4.1)$$

возможна не на всей PV -плоскости. Примером такой системы являются вода (см. § 18), некоторые другие жидкости и твердые тела. Речь, однако, идет о небольших областях PV -плоскости, в то время как на остальной части этой плоскости калибровка (4.1) остается возможной.

Условие (4.1) позволяет определить температуру и энтропию как функции давления и объема для любой термодинамической системы, для которой известны уравнения изотерм и адиабат. Мы используем в качестве рабочего вещества для калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии совершенный газ. Так как для него температура зависит только от PV , а энтропия от PV^γ , то, обозначая $PV = x$, $PV^\gamma = y$, имеем $T = T(x)$, $S = S(y)$ и

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = T' S' (\gamma - 1)y = 1, \quad T' = \frac{1}{S'(\gamma - 1)y}. \quad (4.2)$$

Здесь символами T' и S' обозначены производные $T(x)$ и $S(y)$ по их аргументам. Так как в (4.2) правая часть зависит только от y , а левая только от x , то каждая из них равна одной и той же постоянной $1/R$. Тогда получаем уравнения

$$T'(x) = \frac{1}{R}, \quad S'(y) = \frac{R}{(\gamma - 1)y}, \quad (4.3)$$

интегрируя которые, находим

$$\begin{aligned} T &= \frac{x}{R} + \theta = \frac{PV}{R} + \theta, \\ S &= \frac{R}{\gamma - 1} \ln y + C = \frac{R}{\gamma - 1} \ln(PV^\gamma) + C, \end{aligned} \quad (4.4)$$

где θ и C — постоянные интегрирования. Поскольку удобно в качестве аргумента у логарифма иметь безразмерное число, выберем постоянную C равной

$$S_0 - \frac{R}{\gamma - 1} \ln(P_0 V_0^\gamma).$$

Тогда с помощью (4.4) получаем

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - \theta)V^{\gamma - 1}}{(T_0 - \theta)V_0^{\gamma - 1}} = \\ &= \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - \theta)^\gamma P^{1 - \gamma}}{(T_0 - \theta)^\gamma P_0^{1 - \gamma}}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где S_0 , P_0 , V_0 , T_0 — параметры некоторого произвольного состояния. Таким образом, мы определили абсолютную температуру и абсолютную энтропию с точностью до начала отсчета (постоянные θ и S_0). Постоянная энтропии в термодинамике остается произвольной и может быть найдена только в статистической физике (см. § 40). В противоположность этому постоянная θ , как мы убедимся в § 8, однозначно определяется требованием постоянства теплоемкости C_V и оказывается равной нулю ($\theta = 0$).

В дальнейшем вплоть до § 8, в котором это утверждение будет доказано, мы будем пользоваться этим выбором начала отсчета температуры. В частности, формулы (4.4), (4.5) примут вид

$$PV = RT,$$

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0V_0^{\gamma-1}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T^\gamma P^{1-\gamma}}{T_0^\gamma P_0^{1-\gamma}}. \quad (4.6)$$

Постоянная R определяет лишь масштаб шкал температуры и энтропии, и если выбрать $R = 8,31$ Дж/К · моль, шкала температуры совпадет со шкалой Кельвина.

Мы определили, таким образом, абсолютную температуру и абсолютную энтропию для идеальных газов.

Распространение понятия температуры на любые термодинамические системы может быть теперь проведено тривиальным способом. Выберем в качестве термостата идеальный газ. Приводя в контакт с ним любое тело, мы, по определению, сообщаем этому телу температуру термостата. По существу это означает, что мы уславливаемся измерять температуру любой системы газовым термометром или, что то же самое, любым эмпирическим термометром, но проградуированным с помощью газового.

Вопрос о том, как распространить понятие абсолютной энтропии на любые термодинамические системы, мы рассмотрим в § 10. Найдем вид изохор, изобар, изотерм и изоэнтроп (адиабат) на PV - и TS -плоскостях для частного случая совершенного газа.

На PV -плоскости линии $V = \text{const}$, $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, $S = \text{const}$ изображены на рис. 3 (уравнение изотермы $PV = \text{const}$, уравнение изоэнтропы $PV^\gamma = \text{const}$).

Уравнения изохоры и изобары на TS -плоскости получим, выразив P и V через T и S с помощью уравнений

$$PV = RT, \quad PV^\gamma = \text{const} e^{(\gamma-1)S/R}$$

(второе из этих уравнений следует из (4.5) или (4.6)).

Исключая из этих уравнений давление или объем, получим семейства изохор и изобар на TS -плоскости:

$$\text{при } V = \text{const} \quad T = T_1(V) e^{(\gamma-1)S/R},$$

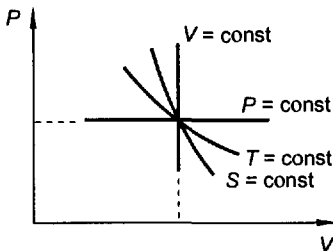


Рис. 3

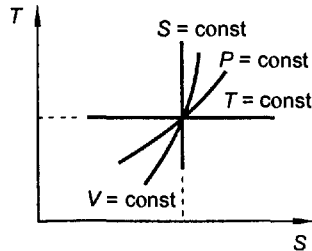


Рис. 4

$$\text{при } P = \text{const} \quad T = T_2(P) e^{(\gamma-1)S/\gamma R},$$

где $T_1(V)$ и $T_2(P)$ имеют размерность температуры.

На TS -плоскости мы имеем две системы эквант (рис. 4). Так как $\gamma > 1$, изохоры круче наклонены к оси S , чем изобары.

Задачи.

1. Задано уравнение процесса с совершенным газом на PV -плоскости: $P = P_1 + \alpha V$ (P_1, α — постоянные). Найти уравнение этого процесса на (T, S) -плоскости.

$$\text{О т в е т. } S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + \gamma R \ln \frac{\sqrt{P_1^2 + 4\alpha RT} - P_1}{2\alpha V_0} + S_0.$$

2. На плоскости TS дана прямая $T = \alpha S$. Какой процесс этому соответствует на PV -плоскости?

$$\text{О т в е т. } PV = \frac{\alpha R^2}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} + \alpha R S_0.$$

§ 5. Работа

Понятие работы пришло в термодинамику из механики. Если в случае одномерного движения задана сила f , то элементарная работа определяется формулой

$$\delta A = f dx.$$

Заметим, что уже в механике выражение для элементарной работы не является, вообще говоря, дифференциалом некоторой функции координаты x , так как сила может явно зависеть не только от x , но и от времени и от производных x по времени — в этом случае говорят о непотенциальных силах.

В случае расширения или сжатия газа работа, как известно, выражается формулой

$$\delta A = P dV. \quad (5.1)$$

Так же как и в механике, выражение (5.1) в общем случае не является дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Это становится особенно ясным, если рассмотреть графическую интерпретацию работы на PV -диаграмме. Работа, совершаемая при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 , равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (5.2)$$

и графически она изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $P(V)$ (рис. 5).

Так как давление газа не определяется однозначно его объемом, а является функцией состояния газа (которое мы можем задать, например, с помощью переменных V и T), то давление газа в промежуточных точках может быть как больше, так и меньше давления на графике I (например, графики II и III), и, следовательно, работа не определяется начальным и конечным состояниями газа, но зависит от всего хода процесса. Следовательно, криволинейный интеграл (5.2) зависит от пути интегрирования, и подынтегральное выражение (5.1) не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Физически это означает, что не существует величины A (работа, аккумулированная в газе в данном его состоянии), приращением или убыванием которой была бы величина δA . Мы подчеркиваем этот факт тем, что обозначаем бесконечно малую работу символом δA , а не dA . В противоположность таким величинам, как T , S , P , V , являющимися функциями состояния газа, работа является функцией процесса и приобретает смысл только при указании условий сжатия или расширения газа.

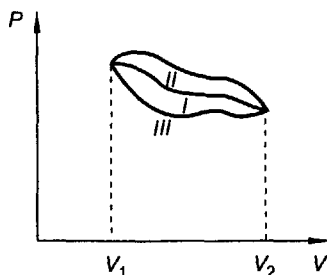


Рис. 5

Так, в случае совершенного газа имеем:

Изотермический процесс: $P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV$,

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.3)$$

Адиабатический процесс: $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma$,

$$A_S = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (5.4)$$

Изобарический процесс: $P_1 = P_2 = P$,

$$A_P = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1). \quad (5.5)$$

Изохорический процесс: $V_1 = V_2 = V$.

$$A_V = 0. \quad (5.6)$$

Задача.

В цилиндре, закрытом поршнем с поперечным сечением σ , находится совершенный газ. Внешнее давление постоянно и равно P_0 . Внешняя сила поднимает поршень

от высоты h_1 до высоты h_2 а) изотермически; б) адиабатически. Найти работу внешней силы.

$$\text{О т в е т. а) } A_T = P_0 \sigma \left[h_2 - h_1 - h_1 \ln \frac{h_2}{h_1} \right];$$

$$\text{б) } A_S = P_0 \sigma \left[h_2 - \frac{\gamma h_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \right].$$

§ 6. Адиабатический и изотермический потенциалы

Обратимся опять к механической аналогии и допустим, что сила (при одномерном движении) есть функция только координаты x . Тогда выражение для элементарной работы $\delta A = f dx$ можно представить как убыль некоторой функции $U(x)$, которую называют потенциалом силы f или потенциальной энергией

$$\delta A = f dx = -dU(x),$$

откуда

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

В термодинамике, как следует из формулы (5.1), роль силы играет давление P и роль координаты — объем V . По аналогии с механическим потенциалом введем *термодинамические потенциалы* так, чтобы производная по объему от термодинамического потенциала равнялась давлению с обратным знаком.

Введенный таким образом потенциал зависит от того, при каких дополнительных условиях ведется сжатие или расширение газа. Мы требуем, однако, чтобы каждый введенный потенциал был бы однозначной функцией состояния газа. Рассмотрим два частных случая.

Адиабатический процесс. Приравняем работу при адиабатическом процессе убыли *адиабатического потенциала*, обозначив его U . Имеем

$$\delta A_S = P dV_S = -dU_S. \quad (6.1)$$

Очевидным обобщением (6.1) на случай произвольного неадиабатического процесса является равенство

$$dU = -P dV + \alpha dS. \quad (6.2)$$

Так как выражение (6.2) должно быть полным дифференциалом, то

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V,$$

что может быть записано в виде

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)},$$

откуда, пользуясь свойствами якобиана, находим

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} = 1.$$

Умножая обе части этого равенства на якобиан $\partial(P, V) / \partial(T, S)$, равный единице, получим

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(T, S)} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_S = 1, \quad \alpha = T + \varphi(S),$$

где $\varphi(S)$ — произвольная функция энтропии. В силу формулы (6.2) адиабатический потенциал определяется также с точностью до произвольной функции энтропии $\int \varphi(S) dS$, что неудивительно, поскольку требование $dU_S = -P dV_S$ остается при этом выполненным. Существует, таким образом, бесчисленное множество адиабатических потенциалов, отличающихся друг от друга на произвольную функцию от энтропии. Мы нормируем U , полагая $\varphi(S) \equiv 0, \alpha = T$. Тогда

$$dU = T dS - P dV. \quad (6.3)$$

Отсюда видно, что естественными или „своими“ переменными адиабатического потенциала являются энтропия и объем, и производные по этим переменным равны

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (6.4)$$

Изотермический процесс. Приравнявая работу при изотермическом процессе δA_T убыли изотермического потенциала F , получаем

$$\delta A_T = P dV_T = - dF_T.$$

Естественным обобщением этого равенства на случай произвольного неизотермического процесса является соотношение

$$dF = \beta dT - P dV.$$

Так как это выражение должно быть полным дифференциалом, мы имеем

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

или, переходя к якобианам,

$$\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}, \quad \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(P, V)} = 1.$$

Умножая обе части последнего равенства на $\partial(P, V) / \partial(T, S) = 1$, получим

$$\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(T, S)} = - \left(\frac{\partial\beta}{\partial S} \right)_T = 1, \quad \beta = -S + \psi(T).$$

Таким образом, существует бесчисленное множество изотермических потенциалов, отличающихся друг от друга на произвольную функцию от температуры (требование $dF_T = -P dV_T$ выполняется для всех этих потенциалов). Нормируем выбор изотермического потенциала требованием $\psi(T) \equiv 0, \beta = -S$. Тогда

$$dF = -S dT - P dV. \quad (6.5)$$

Отсюда видно, что естественными переменными для изотермического потенциала являются температура и объем, и производные по этим переменным равны

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (6.6)$$

Найдем связь между адиабатическим и изотермическим потенциалами. Вычитая из (6.3) выражение (6.5), находим

$$d(U - F) = T dS + S dT = d(TS).$$

Отсюда следует, что

$$F = U - TS, \quad (6.7)$$

где постоянную интегрирования мы выбрали равной нулю.

Задача.

Пользуясь выражением для энтропии (4.6), найти внутреннюю энергию совершенного газа а) как функцию T ; б) как функцию „своих“ переменных S, V и в) свободную энергию в „своих“ переменных T, V .

$$\text{О т в е т. а) } U - U_0 = \frac{R(T - T_0)}{\gamma - 1};$$

$$\text{б) } U - U_0 = \frac{RT_0}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma - 1} e^{(\gamma - 1)(S - S_0)/R} - 1 \right];$$

$$\text{в) } F - F_0 = \frac{R(T - T_0)}{\gamma - 1} - \frac{RT}{\gamma - 1} \ln \frac{TV^{\gamma - 1}}{T_0 V_0^{\gamma - 1}}.$$

§ 7. Принцип энергии. Подвод и отвод тепла

Введем понятие *внутренней энергии* термодинамической системы, определяя ее как полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергий системы как целого. Внутренняя энергия системы может быть изменена двумя физически различными способами: 1) совершение работы δA газом или внешними силами над газом; 2) приведение газа в тепловой контакт с более нагретым (нагреватель) или менее нагретым (холодильник) телом. Если при этом работа не совершается, то количество энергии, полученное (или потерянное) газом при таком контакте, принято называть подведенным к газу (или отведенным от газа) *количеством тепла* и обозначать его символом δQ .

Это утверждение, представляющее по существу закон сохранения энергии, мы будем называть *принципом энергии* или первым началом термодинамики.

Заметим сразу же, что для процессов в адиабате второй способ изменения энергии исключен и работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Это значит, что введенный в § 6 адиабатический потенциал U тождествен с внутренней энергией.

Таким образом, принцип энергии может быть записан в виде

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - P dV, \quad (7.1)$$

причем количество тепла считается положительным, если оно подводится к системе, и отрицательным, если оно отводится от системы. Сравнивая формулы (7.1) и (6.3), находим соотношение, связывающее количество тепла δQ с дифференциалом энтропии

$$\delta Q = T dS. \quad (7.2)$$

Чрезвычайно важно отметить следующее отличие формулы (7.1), с одной стороны, от формулы (7.2) и от формулы

$$dU = T dS - P dV, \quad (7.3)$$

с другой стороны. Формула (7.1), поскольку она представляет особую форму записи закона сохранения и превращения энергии, справедлива для любых процессов, как равновесных (обратимых), так и неравновесных (необратимых). В противоположность этому формулы (7.2) и (7.3) справедливы только для равновесных процессов, а в случае неравновесных процессов, как будет показано в § 23, они должны быть заменены некоторыми неравенствами. С другой стороны, ограничиваясь рассмотрением только равновесных процессов, мы должны констатировать, что содержание равенства (7.3) значительно шире, чем содержание равенства (7.1), так как равенство (7.3) опирается на постулаты о существовании температуры и энтропии и тем самым объединяет принципы температуры, энтропии и энергии. В связи с этим соот-

ношение (7.3) часто называют основным термодинамическим тождеством (для равновесных процессов).

Заметим, что условие калибровки $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$ (см. (4.1)) является, в определенном смысле, следствием (7.3). Оно представляет собой условие того, что правая часть (7.3) есть полный дифференциал, однако лишь в том случае, если производная $(\partial P / \partial S)_V$ отлична от нуля. Как мы увидим в § 18, это неравенство может для ряда веществ нарушаться в некоторых точках PV -плоскости.

Формула (7.2) сходна с формулой элементарной работы $\delta A = P dV$ (см. (5.1)). Ввиду этого сходства Гиббс предложил называть энтропию S термодинамической координатой, а температуру T — термодинамической силой. Так же как работа связана с изменением механической координаты, подвод или отвод тепла связан с изменением термодинамической координаты — энтропии.

Подвод тепла к системе эквивалентен увеличению термодинамической координаты — подводу энтропии, отвод тепла от системы эквивалентен уменьшению термодинамической координаты — отводу энтропии. Можно сказать, что термодинамика равновесных процессов представляет собой в некотором смысле расширение механики, связанное с введением дополнительной немеханической степени свободы. Если в механике одномерного движения возможно только изменение координаты x (в механике газа — изменение объема V), то в термодинамике существует также изменение энтропии S , означающее подвод либо отвод тепла.

Изотермический потенциал F называют также *свободной энергией*, а разность $U - F = TS$ — *связанной энергией*. Эти названия обусловлены тем, что F можно определить как ту часть внутренней энергии, убыль которой дает работу при изотермическом процессе, в то время как убыль части TS , равная $-T dS$ при $T = \text{const}$, компенсируется подведенным теплом $T dS$.

Займемся более детальным анализом формулы (7.2). Геометрическая интерпретация количества тепла на диаграмме TS совершенно аналогична интерпретации работы на диаграмме PV . Именно количество тепла, подведенное к системе, аналитически выражается формулой

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T dS, \quad (7.4)$$

а геометрически выражается площадью фигуры, лежащей под кривой $T(S)$ (рис. 6).

Так как температура является функцией не только энтропии, но и функцией состояния газа (например, функцией S и V , или функцией S и P), то площадь (количество тепла) зависит не только от начального и

конечного состояний, но и от всего хода процесса. В промежуточных состояниях процесса температура может быть и больше и меньше, чем температура, соответствующая графику *I*. Поэтому количество тепла для процессов *II*, *III* и т. д. будет соответственно больше и меньше количества тепла, соответствующего процессу *I*. Это значит, что криволинейный интеграл (7.4) зависит не только от начальной и конечной точек, но и от всего контура интегрирования. Следовательно, подынтегральное выражение $\delta Q = T dS$ не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Физически это значит, что подобно тому, как не имеет смысла понятие работы, „аккумулированной“ в газе в некотором его состоянии, не существует и величины Q (количества тепла, „аккумулированного“ в газе в некотором его состоянии), приращением или убылью которой была бы величина δQ . (Мы подчеркиваем это, так же как и в случае работы, употреблением символа δQ , а не dQ для бесконечно малого количества тепла.)

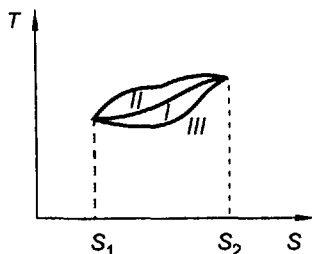


Рис. 6

Так же как и работа, количество тепла есть функция процесса, и оно приобретает однозначный смысл только в том случае, если указаны условия нагревания или охлаждения газа. Таким образом, и работа, и количество тепла суть функции процесса, а не состояния газа, и величины $P dV$ и $T dS$ не являются в общем случае полными дифференциалами. Только разность $T dS - P dV$ представляет собой полный дифференциал адиабатического потенциала — внутренней энергии, — являющегося функцией состояния газа. Следовательно, не имеют смысла понятия: запас работы и запас тепла в газе, и можно говорить лишь о запасе энергии.

Покажем аналогично вычислению работы, как рассчитывается количество тепла, подведенное или отведенное при разных процессах.

Изотермический процесс.

$$Q_T = \int_{S_1}^{S_2} T dS = T(S_2 - S_1). \quad (7.5)$$

Используя формулу (4.6) для энтропии

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma}$$

и закон Бойля – Мариотта

$$P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

получим

$$Q_T = \frac{RT}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.6)$$

Изобарический процесс. Из (4.6) находим при $P = \text{const}$ $dS = \frac{R\gamma dV}{(\gamma - 1)V}$ и

$$Q_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \int_{V_1}^{V_2} \frac{T dV}{V} = \frac{P\gamma}{\gamma - 1} \int_{V_1}^{V_2} dV = \frac{\gamma P}{\gamma - 1} (V_2 - V_1) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1). \quad (7.7)$$

Изохорический процесс. Из (4.6) получаем при $V = \text{const}$ $dS = \frac{R dP}{(\gamma - 1)P}$ и

$$Q_V = \frac{R}{\gamma - 1} \int_{P_1}^{P_2} \frac{T dP}{P} = \frac{V}{\gamma - 1} (P_2 - P_1) = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}. \quad (7.8)$$

Адиабатический процесс.

$$Q_S = 0.$$

§ 8. Теплоемкость газа

Введем понятие *теплоемкости* газа как количества тепла, которое нужно подвести к газу, чтобы повысить его температуру на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}. \quad (8.1)$$

Очевидно, что, как и количество тепла, *теплоемкость есть функция процесса* и приобретает однозначный смысл при указании условий нагревания газа.

Частными примерами теплоемкостей являются теплоемкости при постоянном давлении C_P и при постоянном объеме C_V . Адиабатическому процессу в силу условия $\delta Q = 0$ соответствует и теплоемкость равная нулю, $C_S = 0$. Наконец, мы можем условно приписать теплоемкость $C_T = \pm \infty$ изотермическому процессу ($T = \text{const}$), рассматривая его как предельный случай процесса, в котором температура чрезвычайно медленно повышается или понижается при подводе тепла ($\delta Q > 0$, $\delta T = \pm \varepsilon$, $|\varepsilon| \rightarrow 0$). Так как условия нагревания газа можно бесконечно варьировать (так что постоянными будут оставаться не P , V , S , T , а произвольные функции от P и V), то существует бесконечное мно-

жество различных теплоемкостей газа. Заметим, в частности, что возможны такие процессы, при которых теплоемкость отрицательна (δQ и δT имеют противоположные знаки). Это возможно в том случае, если газ при нагревании достаточно сильно расширяется и производит работу большую, чем подведенное к нему количество тепла. Тогда, несмотря на подвод тепла, его внутренняя энергия и температура будут уменьшаться и отношение $\delta Q / \delta T$ будет отрицательным. Найдем теплоемкости C_V и C_P , выразив их через производные от энтропии. Согласно формуле (7.2) имеем

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (8.2)$$

Вычислим теплоемкости C_V и C_P для совершенного газа и докажем, что постоянная θ в выражении для абсолютной температуры $T = \frac{PV}{R} + \theta$ должна быть выбрана равной нулю. Дифференцируя по T выражение энтропии (4.5)

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - \theta)V^{\gamma - 1}}{(T_0 - \theta)V_0^{\gamma - 1}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - \theta)^{\gamma} P^{1 - \gamma}}{(T_0 - \theta)^{\gamma} P_0^{1 - \gamma}}$$

один раз при $V = \text{const}$, а другой раз при $P = \text{const}$ и пользуясь формулами (8.2), находим

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{T}{T - \theta}, \quad C_P = \frac{R\gamma T}{(\gamma - 1)(T - \theta)}. \quad (8.3)$$

Отсюда видно, что теплоемкости C_V и C_P являются постоянными только при $\theta = 0$; при этом

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}, \quad (8.4)$$

откуда

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (8.5)$$

и

$$C_P - C_V = R, \quad (8.6)$$

Последнее уравнение называется *уравнением Майера*.*

* Уравнение (8.6) было использовано в XIX в. для того, чтобы определить механический эквивалент теплоты J . Эксперименты для разных газов в широких интервалах температур и давлений давали один и тот же результат $J = 4,18$ Дж/кал, что явилось одним из первых подтверждений принципа энергии.

Итак, мы определили начало отсчета абсолютной температуры. Обратим внимание читателя на то, что нам пришлось для этого помимо измерений давления и объема (построение системы изотерм в термостате и системы адиабат в адиабате) произвести измерение одной калорической величины — теплоемкости C_V (или C_P) и убедиться в ее независимости от температуры. Ситуация не изменилась бы, если бы в качестве рабочего тела для калибровки температурной и энтропийной шкал мы выбрали бы не совершенный газ, а иную термодинамическую систему. И в этом случае для определения начала отсчета температуры нам пришлось бы помимо измерения давлений и объемов базироваться на одном калориметрическом измерении. Глубокая причина этого заключается в том, что термодинамическое определение температурной шкалы в конечном счете базируется на формуле (7.2). Нетрудно видеть, что эта формула неинвариантна по отношению к сдвигу начала отсчета температуры и предполагает определенный выбор величины θ , а именно $\theta = 0$.

§ 9. Круговые процессы. Цикл Карно

Рассмотрим на PV -плоскости обратимый (равновесный) круговой процесс (цикл) (рис. 7), и пусть точка, изображающая состояние газа, обходит цикл в направлении часовой стрелки. На участке abc газ расширяется и согласно (5.2) совершает положительную работу, измеряемую площадью фигуры, лежащей под кривой abc . На участке cda газ сжимается внешними силами, и эти силы совершают отрицательную работу, измеряемую (по абсолютной величине) площадью фигуры, лежащей под кривой cda . При выбранном направлении обхода после завершения цикла мы получаем выигрыш в работе A , измеряемый площадью фигуры, ограниченной циклом $abcd$. Рассмотрим тот же круговой процесс на плоскости TS (рис. 8). Очевидно, он изображается другой замкнутой фигурой $a'b'c'd'a'$. Допустим, что изображающая точка пробегает цикл так же, как и на PV -плоскости, в направлении часовой стрелки (мы увидим, что обратное предположение привело бы

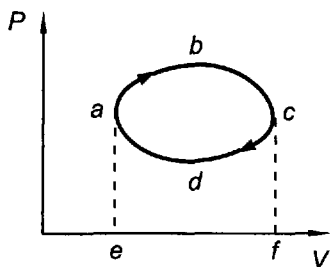


Рис. 7

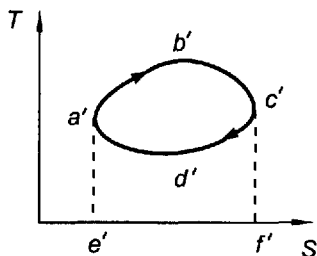


Рис. 8

нас к противоречию). Тогда на участке $a' b' c'$ энтропия растет и согласно (7.4) на этом участке тепло подводится к газу, причем количество тепла, подведенного к газу, измеряется площадью фигуры, лежащей под кривой $a' b' c'$. На участке $c' d' a'$ энтропия газа уменьшается, и тепло отводится от газа. Это количество тепла по абсолютной величине измеряется площадью фигуры, лежащей под кривой $c' d' a'$. В результате обхода полного цикла газ получает избыток тепла, измеряемый площадью фигуры, ограниченной кривой $a' b' c' d' a'$.

Согласно принципу энергии (7.1) имеем

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta A.$$

Так как внутренняя энергия есть функция состояния газа, то $\oint dU = 0$ и, следовательно,

$$Q = A. \quad (9.1)$$

Таким образом, площади циклов на PV - и TS -плоскостях должны быть одинаковы (заметим, что тем самым мы доказали, что направления обхода цикла на PV - и TS -плоскостях должны быть одинаковыми, в противном случае мы получили бы физически и математически бессмысленное равенство положительной работы и отрицательного тепла).

Таким образом, круговой процесс, пробегаемый изображающей точкой в направлении часовой стрелки, представляет собой схему работы любой тепловой машины, трансформирующей тепло в работу (рис. 9). Газ получает от нагревателя количество тепла Q_1 , часть этого тепла Q_2 ($Q_2 < 0$) отдает холодильнику, а разность $Q = Q_1 - |Q_2|$ превращает в работу. Из формулы (9.1) вытекает, что если $Q = 0$, то и $A = 0$. Следовательно, нельзя построить тепловую машину, которая давала бы выигрыш в работе без притока энергии извне (вечный двигатель первого рода). Очевидно, коэффициент полезного действия тепловой машины целесообразно определить как отношение работы A к полученному от нагревателя количеству тепла Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \quad (9.2)$$

Если мы рассмотрим теперь цикл, который обходится изображающей точкой в направлении против часовой стрелки, то переменятся на обратные направления всех процессов и знаки количества тепла и работы. Мы получим схему действия холодильной машины, которая потребляет работу, но зато пе-

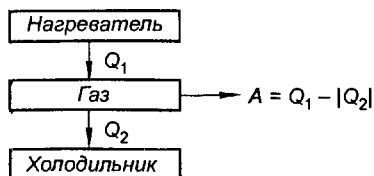


Рис. 9

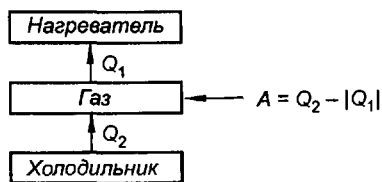


Рис. 10

реводит тепло от менее нагретого к более нагретому телу ($Q_1 < 0$) (рис. 10).

Рассмотрим в качестве примера так называемый *цикл Карно*, состоящий из двух адиабат и двух изотерм. На рис. 11 и 12 изображен цикл Карно на PV - и TS -плоскостях. Заметим, что в то время как на PV -плоскости форма цикла зави-

сит от сорта газа и, в частности, различна для реальных и идеальных газов, цикл Карно на TS -плоскости имеет универсальную форму и для любых термодинамических систем представляет собой прямоугольник, стороны которого параллельны соответствующим координатным осям.

Вычислим коэффициент полезного действия (кпд) цикла Карно (обратимого). Согласно формуле (7.5) имеем

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1), \quad Q_2 = T_2(S_1 - S_2),$$

откуда

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (Q_1 > 0, \quad Q_2 < 0). \quad (9.3)$$

Из формулы (9.3) вытекают следствия.

1. Кпд цикла Карно не зависит от выбора рабочего вещества.
2. Кпд цикла Карно зависит от отношения температур нагревателя и холодильника и не зависит от деталей конструкции тепловой машины. Чем меньше отношение T_2/T_1 , тем больше кпд цикла Карно.
3. Кпд цикла Карно всегда меньше единицы и приближается к единице только в том случае, если температура холодильника стремится к абсолютному нулю.

Заметим, что цикл Карно является естественным и единственно возможным рабочим циклом для тепловой машины, имеющей один нагреватель и один холодильник с постоянными температурами, так

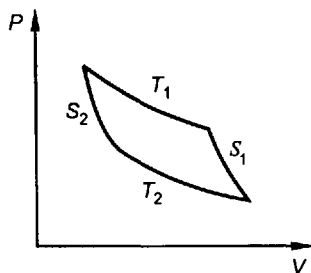


Рис. 11

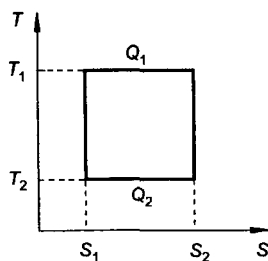


Рис. 12

как для такой машины процессы подвода и отвода тепла должны быть изотермическими, а промежуточные процессы обязаны быть адиабатическими, поскольку других нагревателей и холодильников нет.

Докажем теперь следующую теорему: коэффициент полезного действия цикла Карно больше, чем коэффициент полезного действия любого другого равновесного цикла, у которого максимальная температура нагревателя и минимальная температура холодильника равны соответственно температуре нагревателя и температуре холодильника цикла Карно.

Для доказательства изобразим заданный цикл на TS -плоскости (рис. 13) и опишем вокруг него цикл Карно. Обозначим сумму площадей фигур aAb и bBc через q_1 , а сумму площадей aDd и cCd через $|q_2|$ ($q_2 < 0$). Имеем, по определению, кпд η_C для цикла Карно

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}, \quad (9.4)$$

где Q_1 изображается площадью прямоугольника $ABFE$, а $|Q_2|$ — площадью прямоугольника $DCFE$. Для цикла $abcd$ имеем

$$\eta = \frac{Q_1 - q_1 - |q_2|}{Q_1 - q_1}. \quad (9.5)$$

Подставив согласно (9.4) в числитель последнего выражения $Q_1 - |Q_2| = \eta_C Q_1$, получим

$$\eta = \frac{\eta_C Q_1 - q_1 - |q_2|}{Q_1 - q_1},$$

откуда

$$\eta = \eta_C - \frac{q_1}{Q_1 - q_1} (1 - \eta_C) - \frac{|q_2|}{Q_1 - q_1}.$$

Так как второе и третье слагаемые правой части отрицательны ($\eta_C \leq 1$), то $\eta_C \geq \eta$, причем равенство имеет место только при $q_1 = q_2 = 0$, т. е. для цикла, полностью совпадающего с циклом Карно.

Заметим, что условиям теоремы удовлетворяет не только цикл Карно, описанный вокруг заданного цикла, но и цикл Карно с иным положением адиабат (см. штриховые линии на рис. 13). Так как, однако, η_C не зависит от S_1 и S_2 , то теорема и для таких циклов остается в силе. Ранее мы убедились в том, что $\eta_C < 1$, поэтому и для других циклов $\eta < 1$. Отсюда вытекает одна из классических формулировок

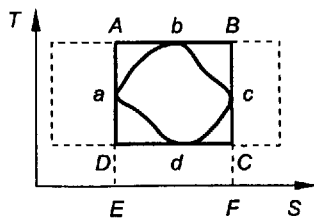


Рис. 13

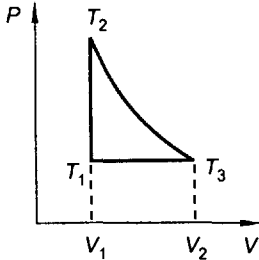


Рис. 14

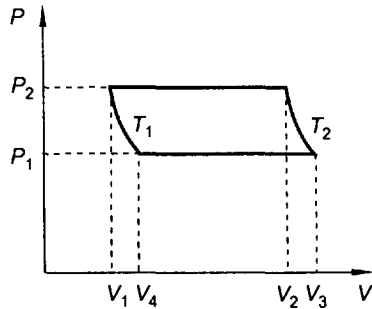


Рис. 15

второго начала термодинамики: невозможно построить вечный двигатель второго рода, т. е. такую периодически действующую машину, которая превращала бы все тепло, полученное от нагревателя, в работу (имела бы КПД, равный единице).

Такая воображаемая машина могла бы работать, например, за счет охлаждения океана или земной коры и, хотя она не нарушала бы закон сохранения энергии (не была бы вечным двигателем первого рода), практически была бы неограниченным источником даровой энергии. Однако законы природы таковы, что создание такой машины невозможно. Условием возможности превращения теплоты в работу является наличие наряду с нагревателем и холодильником, т. е. существование разности температур.

Задача.

Для циклов I (рис. 14, T_2T_3 — адиабата) и II (рис. 15) с совершенным газом
1) найти количество тепла и работу для всех участков цикла; 2) убедиться, что $Q = A$;
3) найти КПД.

Отв. ет. Цикл I: 1, 2) $Q = A = C_V(T_2 - T_1) - C_P T_1 [(T_2 / T_1)^{1/\gamma} - 1]$;

$$3) \eta = 1 - \gamma \frac{(T_2 / T_1)^{1/\gamma} - 1}{(T_2 / T_1) - 1}.$$

Цикл II: 2) $Q = A = R(T_2 - T_1) \ln(V_3 / V_2)$;

$$3) \eta = \frac{R(T_2 - T_1) \ln(V_3 / V_2)}{C_P(T_2 - T_1) + RT_2 \ln(V_3 / V_2)}.$$

§ 10. Аксиоматика термодинамики. Обобщение понятия энтропии на произвольные термодинамические системы. Принцип Нернста

В этом параграфе мы рассмотрим некоторые вопросы, связанные с системой аксиом термодинамики.

Поскольку в этой книге используется система аксиом, отличная от традиционной, мы считаем полезным изложить здесь набор принципов или начал, применяемый обычно при изложении классической термодинамики, и выяснить, в какой логической связи с этой системой аксиом находится применяемая нами.

В традиционных изложениях в качестве фундамента всего здания классической термодинамики принимаются следующие постулаты.

1. *Нулевое начало термодинамики*, постулирующее существование температуры. (Следует оговориться, что нулевой постулат вводится далеко не во всех изложениях термодинамики, хотя его логическая необходимость довольно очевидна (см., например, [1—3]).)

2. *Первое начало термодинамики*, выражающее принцип сохранения энергии применительно к тепловым процессам:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (10.1)$$

3. *Второе начало термодинамики*, допускающее весьма значительное число различных, но эквивалентных формулировок. Прежде всего упомянем об исторически наиболее ранних качественных формулировках этого начала (Карно, Клаузиус, Кельвин, Оствальд):

а) невозможно перевести тепло от менее нагретого тела к более нагретому телу без каких-либо иных изменений в природе;

б) невозможно тепло, отнятое от некоторого тела, целиком превратить в работу без каких-либо иных изменений в природе;

в) невозможно построить вечный двигатель второго рода.

В применении к равновесным процессам любая из этих эквивалентных формулировок приводит к существованию функции состояния системы (энтропии), связанной с количеством тепла соотношением (см. (7.2))

$$\delta Q = T dS. \quad (10.2)$$

Объединяя формулы (10.1) и (10.2), получаем совместную запись I и II начал термодинамики в виде (см. (7.3))

$$dU = T dS - P dV. \quad (10.3)$$

Условием того, что правая часть — полный дифференциал, является соотношение

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)},$$

откуда при $\partial(P, V)/\partial(V, S) \neq 0$ получаем уже известную (см. (4.1)) калибровку

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (10.4)$$

Вернемся теперь к нашей системе аксиом. Мы постулировали прежде всего существование температуры и энтропии (принцип температуры и принцип энтропии). Условие калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии приводит к тому, что в выражении (7.3) правая часть есть полный дифференциал. Так как для процесса в адиабате это выражение равно $P dV = \delta A$, то адиабатический потенциал U должен быть отождествлен с внутренней энергией. Присоединяя к нашей системе аксиом принцип энергии (7.1), мы получаем как следствие формулу (7.2). Таким образом, кроме принципа температуры и принципа энтропии и связывающего их условия калибровки (10.4) в систему аксиом необходимо включить принцип энергии (первое начало термодинамики).

Несмотря на то, что такая система построения термодинамики не является наиболее экономной в смысле числа аксиом, мы считаем, однако, что она обладает определенными методическими достоинствами. Эти достоинства заключаются в том, что с самого начала подчеркивается внутренняя связь понятий температуры и энтропии (T — термодинамическая сила, S — термодинамическая координата) и симметрия между парами переменных T, S и P, V .

Укажем на еще один возможный способ введения абсолютной температуры и абсолютной энтропии, не требующий использования совершенного газа в качестве „эталонного“ тела для измерения T и S . Этот способ основан на *постулате Каратеодори*, согласно которому в окрестности любого равновесного состояния системы A имеются другие состояния B , в которые нельзя перейти из состояния A путем адиабатического процесса — *принцип адиабатической недостижимости*. Заметим, что этот принцип содержится в нашем принципе энтропии. Действительно, предположение о том, что адиабаты не пересекаются друг с другом, и означает, что два состояния, лежащие на *разных* адиабатах, не могут быть связаны третьим адиабатическим процессом.

Рассмотрим две равновесные термодинамические системы 1 и 2, находящиеся в контакте друг с другом и имеющие одинаковые условные температуры $\tau_1 = \tau_2 = \tau$. (В противном случае $\tau_1 \neq \tau_2$ системы должны были бы отделяться друг от друга подвижной, но теплоизолирующей перегородкой. Для таких термически неоднородных систем принцип Каратеодори может нарушаться.) Состояния каждой из систем 1 и 2 описываются некоторыми термодинамическими параметрами. Пользуясь термическим и калорическим уравнениями состояний, мы можем считать, что два первых параметра представляют собой τ и σ_i ($i = 1, 2$). Тогда состояние системы 1 задается параметрами τ, σ_1, x_1 , состояние системы 2 — параметрами τ, σ_2, x_2 , а состояние объединенной системы — параметрами τ, σ, x_1, x_2 ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma$ — условные энтропии, x_1 и x_2 — совокупности остальных термодинамических параметров систем 1 и 2 соответственно).

Пусть при некотором равновесном процессе к объединенной системе подводится количество тепла δQ , к подсистемам — количества тепла δQ_1 и δQ_2 ,

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2. \quad (10.5)$$

Так как на любой адиабате $\delta Q = 0$ и $d\sigma = 0$, то при малых передачах тепла величины δQ , δQ_1 , δQ_2 пропорциональны $d\sigma$, $d\sigma_1$, $d\sigma_2$ соответственно, причем коэффициенты могут зависеть от параметров состояния и являются положительными:

$$\begin{aligned} \delta Q_1 &= f_1(\tau, \sigma_1, x_1) d\sigma_1, \quad \delta Q_2 = f_2(\tau, \sigma_2, x_2) d\sigma_2, \\ \delta Q &= f(\tau, \sigma, x_1, x_2) d\sigma. \end{aligned} \quad (10.6)$$

Подставляя (10.6) в формулу (10.5), получим

$$d\sigma = \frac{f_1(\tau, \sigma_1, x_1)}{f(\tau, \sigma, x_1, x_2)} d\sigma_1 + \frac{f_2(\tau, \sigma_2, x_2)}{f(\tau, \sigma, x_1, x_2)} d\sigma_2. \quad (10.7)$$

Вследствие независимости параметров x_i от τ и σ_i отсюда следует, что

- 1) σ есть функция только σ_1 и σ_2 , $\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$;
- 2) коэффициенты f_1, f_2, f зависят только от условной температуры и условной энтропии $f_1 = f_1(\tau, \sigma_1)$, $f_2 = f_2(\tau, \sigma_2)$, $f = f(\tau, \sigma)$ и не зависят от x_1, x_2 ;
- 3) отношения $f_1(\tau, \sigma_1) / f(\tau, \sigma)$ и $f_2(\tau, \sigma_2) / f(\tau, \sigma)$ не зависят от τ .

Из последнего свойства следует

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{f_i}{f} \right) = \frac{\frac{\partial f_i}{\partial \tau} f - f_i \frac{\partial f}{\partial \tau}}{f^2} = 0 \quad (i=1, 2),$$

откуда находим $\frac{\partial}{\partial \tau} (\ln f_i) = \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln f) = \Omega(\tau)$ (так как $\ln f_1$ не зависит от σ_2 , а $\ln f_2$ — от σ_1). Следовательно, имеем

$$\begin{aligned} f_1(\tau, \sigma_1) &= \psi(\tau) F_1(\sigma_1), \quad f_2(\tau, \sigma_2) = \psi(\tau) F_2(\sigma_2), \\ f(\tau, \sigma) &= \psi(\tau) F(\sigma), \end{aligned} \quad (10.8)$$

где $\psi(\tau) = \exp[\int \Omega(\tau) d\tau]$ — произвольная положительная функция τ . Подставляя последние выражения в (10.7), находим

$$F(\sigma) d\sigma = F_1(\sigma_1) d\sigma_1 + F_2(\sigma_2) d\sigma_2. \quad (10.9)$$

Определим теперь абсолютную энтропию S с точностью до начала отсчета формулой $S = \int F(\sigma) d\sigma$, а абсолютную температуру — форму-

лой $T = \psi(\tau)$. Тогда из формул (10.6) и (10.8) находим $\delta Q / T = dS$, т. е. обычную формулировку второго начала термодинамики, а формула (10.9) указывает на аддитивность абсолютной энтропии $dS = dS_1 + dS_2$, $S = S_1 + S_2$.

Выясним теперь, какая степень произвола в выборе абсолютной температуры и абсолютной энтропии допускается формулой (10.2). Допустим, что возможны две абсолютные температуры $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ и две абсолютные энтропии $S_1(\sigma)$ и $S_2(\sigma)$. Тогда на основании (10.2)

$$\delta Q = T_1 dS_1 = T_2 dS_2,$$

или

$$\frac{T_2(\tau)}{T_1(\tau)} = \frac{dS_1(\sigma)}{dS_2(\sigma)}. \quad (10.10)$$

Так как левая часть (10.10) зависит только от τ , а правая часть — только от σ , то обе части равны одной и той же постоянной a и

$$T_2(\tau) = aT_1(\tau), \quad dS_2(\sigma) = \frac{1}{a} dS_1(\sigma), \quad S_2(\sigma) = \frac{1}{a} S_1(\sigma) + b.$$

Таким образом, произвол в определении абсолютной температуры и энтропии заключается только в том, что мы можем изменить одновременно „цену деления“ температурной и энтропийной шкал в a и a^{-1} раз и произвольно выбрать начало отсчета энтропии.

Обобщение понятия энтропии на случай произвольных термодинамических систем принципиально можно осуществить с помощью формулы (10.2). В самом деле, принимая равным нулю значение энтропии рассматриваемой системы в некотором произвольно выбранном состоянии (произвольное начало отсчета энтропийной шкалы) и подводя к этой системе (обратимым образом, т. е. при бесконечно малом перепаде температур между системой и нагревателем) количество тепла δQ , мы можем с помощью формулы $dS = \delta Q / T$ проградуировать энтропийную шкалу любой системы.

Введем еще один важный принцип термодинамики — *принцип Нернста*, или *третье начало термодинамики*. В рамках термодинамики этот принцип не может быть доказан и вводится постулативно как обобщение некоторых экспериментальных сведений, относящихся к химической термодинамике.

Доказательство теоремы Нернста возможно в рамках статистической физики и существенно связано с квантовомеханическими представлениями. Оно будет рассмотрено в §§ 39, 63. Здесь же ограничимся формулировкой принципа Нернста и его термодинамическими следствиями.

Принцип Нернста: энтропия любой равновесной термодинамической системы при $T = 0$ является величиной постоянной, не зависящей

ни от каких переменных параметров (давления, объема, напряженности полей и т. д.).

Во многих случаях эта постоянная оказывается равной нулю, и потому принцип Нернста часто так и формулируется:

$$S|_{T=0} = 0,$$

хотя эта формулировка и не является универсальной.

Из принципа Нернста вытекает ряд важных следствий.

1. Любая теплоемкость системы при $T = 0$ обращается в нуль. Действительно, энтропия при температуре близкой к нулю может быть представлена в виде

$$S(T) = S(0) + A(x)T^n,$$

где $S(0)$ — постоянная, не зависящая ни от каких переменных параметров, x — параметр, считающийся постоянным при вычислении теплоемкости (V, P и т. д.). Согласно формуле $C_x = T(\partial S / \partial T)_x$ имеем

$$C_x(T) = nA(x)T^{n-1}$$

и, следовательно,

$$C_x(0) = 0.$$

2. Величина $(\partial V / \partial T)_P$, характеризующая объемное расширение, обращается в нуль при $T = 0$. Действительно, учитывая основное термодинамическое тождество (10.4), получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0,$$

так как при $T = 0$ энтропия не зависит от давления.

3. Величина $(\partial V / \partial T)_V$ обращается в нуль при $T = 0$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

4. Недостижимость абсолютного нуля.

Теорему Нернста часто называют принципом *недостижимости абсолютного нуля* по следующей причине. Представим себе цикл Карно, у которого холодильник имеет температуру $T_2 = 0$. Для такой обратимой машины полное изменение энтропии в цикле равнялось бы изменению ее на участке изотермического нагревания $T = T_1$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1},$$

так как участок изотермического охлаждения $T = T_2 = 0$ представляет собой изоэнтропу $S = 0$ и остальные два процесса изоэнтропийные. Но, с другой стороны, полное изменение энтропии в цикле

$$\Delta S = \oint dS = 0.$$

Возникающее противоречие ($Q_1 \neq 0$) доказывает недостижимость нулевой изотермы $T = 0$, которая одновременно является изоэнтропой (адиабатой) с $S = 0$ или $S = \text{const}$. Заметим, что цикл Карно с температурой $T_2 = 0$ и конечной площадью вообще не может быть изображен на TS -диаграмме. Действительно, *изотерма-изоэнтропа* $T = 0$, $S = 0$ вырождается на TS -плоскости в точку (начало координат), и вместе с тем прямоугольник, изображающий цикл Карно, вырождается в отрезок оси T .

Доказанное следствие, конечно, не запрещает приближаться к точке $T = 0$ сколь угодно близко.

§ 11. Термодинамические коэффициенты.

Политропические процессы

Будем называть термодинамическими коэффициентами выражения вида $(\partial \lambda / \partial \mu)_\nu$, где символами λ, μ, ν обозначаются величины P, V, T, S . Термодинамические коэффициенты характеризуют определенные свойства газа: величины $(\partial V / \partial T)_P, (\partial V / \partial T)_S$ связаны с коэффициентами объемного расширения газа — изобарическим α_P и адиабатическим α_S — формулами

$$\alpha_P = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_S = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S. \quad (11.1)$$

Величины $(\partial P / \partial T)_V$ и $(\partial P / \partial T)_S$ связаны с термическими коэффициентами давления — изохорическим β_V и адиабатическим β_S :

$$\beta_V = P^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \beta_S = P^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S. \quad (11.2)$$

Величины $(\partial V / \partial P)_T$ и $(\partial V / \partial P)_S$ связаны с изотермической K_T и адиабатической K_S сжимаемостями газа

$$K_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T, \quad K_S = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_S. \quad (11.3)$$

Величины $(\partial S / \partial T)_V$ и $(\partial S / \partial T)_P$ связаны с изохорической C_V и изобарической C_P теплоемкостями

$$C_V = T(\partial S / \partial T)_V, \quad C_P = T(\partial S / \partial T)_P. \quad (11.4)$$

Величины $(\partial S / \partial P)_V = T^{-1}(\delta Q / \delta P)_V$ и $(\partial S / \partial P)_T = T^{-1}(\delta Q / \delta P)_T$ определяют количество тепла, которое следует подвести (отвести) к газу

при увеличении давления на единицу, чтобы поддержать неизменным объем или температуру. Соответственно величины $(\partial S / \partial V)_P = = T^{-1}(\delta Q / \delta V)_P$ и $(\partial S / \partial V)_T = T^{-1}(\delta Q / \delta V)_T$ определяют количество тепла, которое следует подвести к газу при увеличении объема на единицу, чтобы поддержать неизменным давление или температуру.

Составим таблицу термодинамических коэффициентов так, чтобы первая строка не содержала S , вторая — P , третья — V и четвертая — T :

$$\begin{vmatrix} (\partial V / \partial P)_T & (\partial P / \partial T)_V & (\partial T / \partial V)_P \\ (\partial S / \partial T)_V & (\partial T / \partial V)_S & (\partial V / \partial S)_T \\ (\partial S / \partial T)_P & (\partial T / \partial P)_S & (\partial P / \partial S)_T \\ (\partial V / \partial P)_S & (\partial P / \partial S)_V & (\partial S / \partial V)_P \end{vmatrix}. \quad (11.5)$$

Мы имеем 12 термодинамических коэффициентов. Нетрудно, однако, показать, что только три из них являются независимыми, а остальные девять могут быть выражены через них. Действительно, нетрудно заметить, что произведение трех коэффициентов, стоящих в одной строке нашей таблицы, равно -1 . Например, для первой строки таблицы

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = -1 \quad (11.6)$$

и, аналогично,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -1, \quad (11.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -1, \quad (11.8)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = -1. \quad (11.9)$$

Еще пять соотношений между термодинамическими коэффициентами дает основное термодинамическое тождество $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$. Умножая обе части этого тождества на якобианы $\partial(T, V) / \partial(T, V)$, $\partial(T, P) / \partial(T, P)$, $\partial(S, V) / \partial(S, V)$ и $\partial(S, P) / \partial(S, P)$, тождественно равные единице, и применяя теорему умножения якобианов, получим равенства

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} = 1, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1, \quad (11.10)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} = 1, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1, \quad (11.11)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = 1, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -1, \quad (11.12)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} = 1, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 1. \quad (11.13)$$

Пятое соотношение между термодинамическими коэффициентами получаем, раскрывая якобиан

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = 1. \quad (11.14)$$

Итак, мы имеем девять соотношений между двенадцатью термодинамическими коэффициентами.

Выбор трех независимых термодинамических коэффициентов остается еще довольно произвольным — лишь бы остальные коэффициенты могли быть выражены через выбранные три с помощью наших девяти уравнений. Естественно, однако, при выборе трех независимых термодинамических коэффициентов руководствоваться еще следующими соображениями: поскольку три оставшиеся коэффициента в рамках термодинамического метода найдены быть не могут, их значение должно быть почерпнуто из опыта или из статистической физики.

Выберем в качестве независимых коэффициентов

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -K_T V, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta_V P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Эти коэффициенты сравнительно несложным образом могут быть найдены из эксперимента. Что касается возможности их вычисления, то первые два непосредственно вычисляются, если известно уравнение состояния вещества; зависимость третьего коэффициента от температуры может быть найдена только методами статистической физики. Однако зависимость C_V от объема может быть найдена в рамках термодинамического метода, если известно уравнение состояния. Именно, из (11.4) находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V = \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right]_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \right]_V = T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}. \end{aligned} \quad (11.15)$$

Если давление является линейной функцией температуры, что имеет место и для идеального газа $P = RT/V$ и для газа Ван-дер-Ваальса (см. § 12), то $(\partial^2 P / \partial T^2)_V = 0$ и $C_V = C_V(T)$.

Таким образом, на долю статистической физики помимо вывода уравнения состояния остается задача установления зависимости теплоемкости от температуры. Отделим в таблице (11.5) три выбранных коэффициента и выразим через них остальные коэффициенты. Согласно (11.6) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V, \quad (11.16)$$

из (11.10) находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \quad (11.17)$$

Далее на основании (11.11) получим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \quad (11.18)$$

Во второй строке таблицы (11.5) известно два коэффициента, далее с помощью (11.7) находим третий

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (11.19)$$

а из (11.12) получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (11.20)$$

Коэффициент $(\partial S / \partial V)_P$ найдем из (11.14)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P &= \left[1 + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \\ &= \left[1 - \frac{C_V}{T(\partial V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V^2}\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \end{aligned} \quad (11.21)$$

а коэффициент $(\partial T / \partial P)_S$ согласно (11.13) является ему обратным

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T(\partial V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V}{T(\partial V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V^2 - C_V}. \quad (11.22)$$

Из формул (11.9), (11.20) и (11.21) выразим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left[1 - \frac{C_V}{T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\right]^{-1}.$$

В третьей строке таблицы (11.5) известны два коэффициента и согласно (11.8)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S,$$

откуда, используя (11.18), можем записать три выражения для разности $C_P - C_V$:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 = \\ &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Так как для всех веществ $(\partial P / \partial V)_T < 0$ (см. § 25), то $C_P > C_V$ (для идеальных газов это очевидно, так как, нагревая газ при $V = \text{const}$, мы расходует подведенное тепло только на увеличение внутренней энергии газа, в то время как при изобарическом нагревании газ дополнительно совершает работу против внешних сил).

В термодинамике часто ставят задачу выразить плохо измеримые на опыте коэффициенты через хорошо измеримые, а не через три коэффициента, выбранные нами в качестве независимых. При этом плохо измеримыми коэффициентами обычно называют все, содержащие энтропию S , так как в арсенале экспериментальной физики имеются различных типов манометры, термометры и т. д., но нет энтропметров, и прямое измерение энтропии невозможно. Возникает задача об „изгнании“ энтропии из якобианов. Для ее решения мы сформулируем три правила.

1. Если в якобиане энтропия стоит в паре с температурой, то в силу основного термодинамического тождества

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots, \dots)}.$$

2. Если энтропия стоит в паре с объемом, то

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots, \dots)}.$$

3. Если энтропия стоит в паре с давлением, то

$$\frac{\partial(S, P)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{C_P}{T} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots, \dots)}.$$

В качестве примера вычислим производную $(\partial T / \partial P)_S$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (11.24)$$

Эта формула проверялась в опытах со сжатием жидкостей (опыты Джоуля). Так как изменения температуры при сжатии жидкости малы даже при довольно значительных изменениях давления, уравнение (11.24) можно переписать для конечных изменений в виде

$$\Delta T_S = \frac{\alpha_P V T}{C_P} \Delta P_S.$$

Эксперименты Джоуля представляли собой одну из первых опытных проверок справедливости второго начала термодинамики и привели к весьма хорошему, учитывая уровень техники эксперимента, согласию с опытом.

Заметим, что исходя из первого начала термодинамики, нельзя ответить даже на вопрос о направлении эффекта. Действительно, при адиабатическом сжатии жидкости ее внутренняя энергия возрастает на величину произведенной работы. Однако, не зная, как изменяется при этом потенциальная энергия молекул жидкости, мы не можем предсказать также, как будет меняться их кинетическая энергия и, следовательно, температура. Для решения этого вопроса мы должны были бы воспользоваться методами статистической физики. Однако применение второго начала термодинамики дает прямой, хотя и формальный, ответ на вопрос — знак $(\partial T / \partial P)_S$ совпадает со знаком коэффициента изобарического расширения α_P .

Примечательно, что для воды при температурах меньших 4 °C коэффициент α_P отрицателен, и в соответствии с этим вода в этой области температур должна охлаждаться при сжатии, что полностью подтверждается опытом.

Мы рассмотрели вопрос о вычислении термодинамических коэффициентов, т. е. производных вида $(\partial \lambda / \partial \mu)_\nu$, где λ , μ , ν представляют собой одну из четырех основных термодинамических величин P , V , T , S . В термодинамике приходится также встречаться с вычислением производных того же вида, где величины λ , μ , ν или некоторые из них могут представлять собой термодинамические потенциалы (внутреннюю энергию U , свободную энергию F , а также потенциалы, которые мы введем в последующих параграфах). В этом случае техника вычис-

лений несколько меняется, и для того чтобы выразить интересующую нас производную через легко измеримые величины, надо в соответствующих якобианах перейти к „естественным“ для данного термодинамического потенциала переменным — в случае U к переменным S , V , в случае E — к переменным T , V и т. д.

Рассмотрим в качестве примера физически важный вопрос о зависимости внутренней энергии от объема при $T = \text{const}$. Имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)}.$$

Переходя к переменным S , V , можно записать

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \times \\ &\times \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right] = -P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

и согласно (11.19)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T} \right]. \quad (11.25)$$

Выражение в правой части (11.25) может быть найдено, если известно уравнение состояния газа.

В частности, для идеального газа, пользуясь уравнением состояния $PV = RT$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad U = U(T). \quad (11.26)$$

Для того чтобы найти зависимость $U(T)$, заметим, что при постоянном объеме

$$dU_V = \delta Q_V = C_V dT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Поэтому для идеального газа

$$U(T) = \int C_V(T) dT,$$

а для совершенного газа

$$U(T) = C_V T + \text{const}.$$

С точки зрения молекулярных представлений равенство (11.26) означает, что между молекулами идеального газа отсутствует взаимодействие на расстоянии (потенциальная энергия взаимодействия равна ну-

лю), и поэтому изменение расстояний между молекулами не влияет на внутреннюю энергию, если средняя кинетическая энергия постоянна ($T = \text{const}$).

Рассмотрим в заключение процесс с произвольной, но постоянной теплоемкостью C — *политропический процесс*. Имеем

$$\delta Q = CdT, \quad dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

откуда согласно принципу энергии (7.1) и с учетом (11.25) находим

$$CdT = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_C = \frac{C - C_V}{T(\partial P / \partial T)_V}. \quad (11.27)$$

Если известно термическое уравнение состояния $P = P(T, V)$, то соотношение (11.27) может быть проинтегрировано, что приводит к нахождению уравнения политропы в переменных $T, V; P, V; P, T$.

Прделаем это подробнее для частного случая совершенного газа. Имеем в этом случае $P = RT/V$, $C_V = \text{const}$. Уравнение (11.27) принимает вид

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0, \quad (11.28)$$

где величина κ называется *показателем политропы* и равна

$$\kappa = \frac{C_P - C}{C_V - C}.$$

Интегрируя (11.28), получаем уравнение политропы в переменных T, V :

$$TV^{\kappa-1} = \text{const},$$

а с помощью уравнения состояния находим уравнение политропы также в переменных P, V :

$$PV^\kappa = \text{const},$$

и в переменных P, T :

$$P^{\kappa-1} / T^\kappa = \text{const}.$$

Рассмотрим ряд частных случаев.

Изобарический процесс. Имеем $C = C_P$, $\kappa = 0$ и получаем естественный результат

$$P = \text{const}, \quad V/T = \text{const}$$

— закон Гей-Люссака.

Изотермический процесс. В этом случае $C = \pm \infty$, $\kappa = 1$ и получаем тривиальный результат

$$T = \text{const}, \quad PV = \text{const}$$

— закон Бойля – Мариотта.

Адиабатический процесс. В этом случае $C = 0$, $\kappa = \gamma = C_P/C_V$ и имеем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad P^{\gamma-1}/T^{\gamma} = \text{const}, \quad PV^{\gamma} = \text{const}$$

— закон Пуассона.

Изохорический процесс. В этом случае $C = C_V$, $\kappa \rightarrow \pm \infty$ и после возведения уравнений политропы в степень κ^{-1} и перехода к пределу получаем равенства

$$V = \text{const}, \quad P/T = \text{const}$$

— закон Шарля. Заметим, что из определения показателя политропы следует

$$C = \frac{C_P - \kappa C_V}{1 - \kappa}. \quad (11.29)$$

Рассматривая неравенства $C > 0$ и $C < 0$, находим, что положительным теплоемкостям $C > 0$ соответствуют значения показателя политропы в интервалах $-\infty < \kappa < 1$ и $\gamma < \kappa < \infty$, а интервал $1 < \kappa < \gamma$ соответствует отрицательным теплоемкостям $C < 0$. Это значит, что на PV -плоскости область политроп, проходящих через заданную точку и соответствующих процессам с отрицательной теплоемкостью, лежит внутри угла, образованного изотермой и адиабатой, проходящими через ту же точку (рис. 16). Этот результат совершенно естествен, так как на адиабате к газу вообще не подводится тепло и $C = 0$, а на изотерме к газу подводится количество тепла, как раз достаточное, чтобы компенсировать работу, произведенную газом (для идеального газа $U = U(T)$ и при $T = \text{const}$ имеем $dU = 0$, $\delta Q = \delta A$). Для промежуточных же политроп имеем при расширении газа $0 < \delta Q < \delta A$ и $dU = \delta Q - \delta A = C_V dT < 0$. Следовательно, $dT < 0$ и $C = \delta Q / \delta T < 0$.

Найдем уравнения политроп на TS -плоскости. Угловой коэффициент политропы на TS -плоскости равен $(\partial T / \partial S)_C = T / C$, откуда, интегрируя, находим

$$T = T_0 e^{S/C} = T_0 \exp[(\kappa - 1)(\gamma - 1)S / (\kappa - \gamma)R], \quad (11.30)$$

где T_0 — постоянная, имеющая размерность температуры (мы воспользовались формулой (11.29) для C и формулой $C_V = R / (\gamma - 1)$).

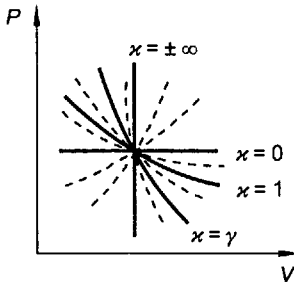


Рис. 16

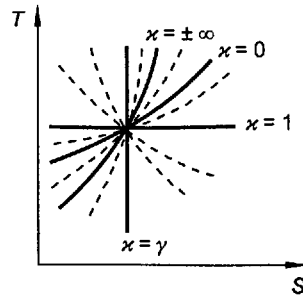


Рис. 17

Мы имеем систему экспоненциальных кривых (рис. 17), которые в частных случаях $\kappa = 0$, $\kappa = 1$, $\kappa = \gamma$, $\kappa \rightarrow \pm \infty$ совпадают с изобарами, изотермами, адиабатами и изохорами соответственно. Легко видеть, что для политроп с показателями κ , лежащими в интервале $1 < \kappa < \gamma$, производная $(\partial S / \partial T)_C$ отрицательна и, следовательно, отрицательна теплоемкость $C = T(\partial S / \partial T)_C$.

Задача.

Задан процесс а) в переменных (T, V) , $\varphi(T, V) = 0$; б) в переменных (T, P) , $\varphi(T, P) = 0$; в) в переменных (P, V) , $\varphi(P, V) = 0$. Найти теплоемкость газа при этих процессах. Рассмотреть частный случай термически идеального газа.

О т в е т.

$$\begin{aligned} \text{а) } C_\varphi &= C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\varphi'_T}{\varphi'_V}, \text{ идеальный газ } C_\varphi = C_V - P \frac{\varphi'_T}{\varphi'_V}; \\ \text{б) } C_\varphi &= C_P - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\varphi'_T}{\varphi'_P}, \text{ идеальный газ } C_\varphi = C_P + V \frac{\varphi'_T}{\varphi'_P}; \\ \text{в) } C_\varphi &= \frac{C_V (\partial T / \partial P)_V \varphi'_V - C_P (\partial T / \partial V)_P \varphi'_P}{(\partial T / \partial P)_V \varphi'_V - (\partial T / \partial V)_P \varphi'_P}, \\ \text{идеальный газ } C_\varphi &= \frac{V C_V \varphi'_V - P C_P \varphi'_P}{V \varphi'_V - P \varphi'_P}. \end{aligned}$$

§ 12. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса

Как мы уже упоминали, реальные газы подчиняются уравнению состояния $PV = RT$ лишь приближенно, и тем точнее, чем выше температура газа и чем меньше его плотность. При низких температурах и больших плотностях нарушение термической идеальности газа становится весьма существенным. Решение задачи о теоретическом выводе уравнения состояния реального газа лежит вне сферы феноменологической термодинамики и относится к компетенции статистической физики (см. § 65). Существует огромное количество полуэмпирических уравнений состояния, предложенных разными авторами для

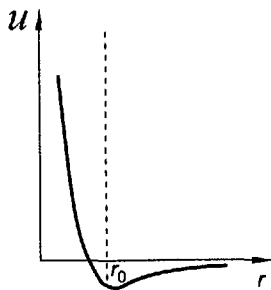


Рис. 18

описания реальных газов и выполняющих эту функцию с большей или меньшей степенью точности. Простейшим и наиболее употребительным из этих уравнений, хотя и не наиболее точным, является уравнение Ван-дер-Ваальса.

Элементарный „вывод“ этого уравнения основан на следующих качественных соображениях (более строгое доказательство см. подробнее в § 65).

Понятие термически идеального газа с молекулярной точки зрения подразумевает пренебрежение силами взаимодействия между молекулами газа. На самом деле молекулы реального газа взаимодействуют друг с другом, и потенциальная энергия взаимодействия зависит от расстояния r между „центрами“ молекул. Мы рассматриваем для простоты молекулы в виде сферически симметричных образований (фактически это означает усреднение по всем направлениям линии „центров“ молекул). Вид зависимости $U(r)$ качественно изображен на рис. 18. На расстояниях $r < r_0$ преобладают силы отталкивания между молекулами, возникающие вследствие деформации электронных оболочек. Эти силы весьма быстро возрастают при сближении молекул, и соответствующая ветвь кривой $U(r)$ может быть с хорошей точностью заменена прямой, параллельной оси ординат и уходящей в бесконечность (приближение абсолютно твердых сфер). При $r > r_0$ между молекулами действуют слабые силы притяжения, возникающие вследствие дипольного взаимодействия молекул и медленно спадающие с ростом расстояния между молекулами — $U(r) \sim r^{-6}$. При $r = r_0$ (r_0 приближенно может считаться равным „диаметру“ молекулы) силы отталкивания и притяжения уравновешиваются. Возникающая потенциальная яма является весьма мелкой, ее глубина имеет порядок величины (10^{-1} — 10^{-2}) эВ. В практически интересных случаях при $T \geq 1$ – 10 К, т. е. выше точки конденсации, наличие этой ямы не приводит к возникновению связанных состояний.

Указанные свойства сил взаимодействия позволяют ввести две поправки в уравнение состояния термически идеального газа $P = RT/V$. Первая поправка связана с действием сил отталкивания между молекулами. В приближении твердых сфер каждая молекула окружена сферой радиуса $r_0 = 2\rho_0$, „недоступной“ для центров других молекул (ρ_0 — „радиус“ молекулы). Объем этой сферы равен восьмикратному объему молекулы. Так как такой объем приходится на пару молекул (возможностью сближения трех или большего числа молекул мы пренебрегаем, считая газ разреженным), то „недоступный“ объем, приходящийся на одну молекулу, равен $4 \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_0^3 = 4V_0$. Поэтому мы заменя-

ем объем сосуда V , входящий в уравнение состояния идеального газа, объемом, „свободным“ для движения молекул $V - b$, где поправка b равна $N_A \cdot 4V_0$, и получаем уравнение Клаузиуса для одного моля

$$P = \frac{RT}{V - b}, \quad (12.1)$$

из которого следует (в отличие от уравнения $P = RT/V$), что даже при $P \rightarrow \infty$ объем газа стремится не к нулю, а к конечной величине b (рис. 19).

Вторая поправка связана с действием сил притяжения между молекулами. В тонком поверхностном слое вблизи стенки сосуда на молекулу, подлетающую к стенке, действует силовое поле со стороны остальных молекул, тормозящее молекулу и уменьшающее силу удара молекулы о стенку сосуда, а следовательно, и давление. Толщина этого слоя порядка r_0 — радиуса сил молекулярного взаимодействия, вне этого слоя силы, действующие на молекулу, компенсируются. Вследствие этого мы должны уменьшить давление, определяемое формулой Клаузиуса (12.1), на величину ΔP , которую можно считать пропорциональной квадрату плотности числа частиц $(N_A/V)^2$, т. е. обратно пропорциональной V^2 . Причина состоит в том, что сила, действующая на каждую молекулу, и число ударов молекул, приходящееся на единицу площади стенки за единицу времени, пропорциональны N_A/V . В результате имеем уравнение

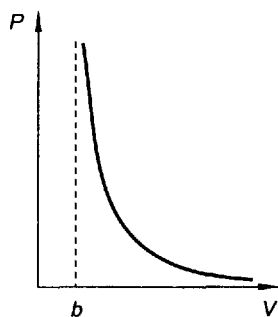


Рис. 19

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (12.2)$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (12.3)$$

которое называется уравнением Ван-дер-Ваальса для одного моля газа. В этом уравнении a и b — постоянные, зависящие только от сорта газа.

Обратим внимание читателя на нестрогость приведенного рассуждения. Ниоткуда не следует, что величины a и b не могут зависеть от температуры и плотности газа. Более того, в § 65 мы увидим, что строгий вывод уравнения состояния реального газа приводит к бесконечному ряду для давления по степеням V^{-1} , лишь первые коэффициенты

которого совпадают с коэффициентами разложения выражения (12.2). Тем не менее, в определенной области температур и давлений уравнение Ван-дер-Ваальса, с некоторыми ограничениями, о которых мы будем говорить ниже, может служить рабочим инструментом для исследования термодинамических свойств газа.

Заметим прежде всего, что уравнение (12.3), рассматриваемое как уравнение для определения объема при данных значениях P и T , есть уравнение третьей степени. В преобразованном виде оно выглядит следующим образом:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0. \quad (12.4)$$

Так как уравнение третьей степени с вещественными коэффициентами может иметь либо один вещественный корень и два комплексно сопряженных корня, либо три вещественных корня, то на PV -плоскости прямая, параллельная оси V , может пересекать изотерму либо в трех точках, либо в одной. Построение по точкам изотермы Ван-дер-Ваальса при не слишком высоких температурах приводит к кривой, изображенной на рис. 20. Левая круто спадающая ветвь изотермы соответствует жидкому состоянию вещества, правая пологая ветвь — газообразному. Переход из жидкого состояния в газообразное и обратно при обычных условиях происходит не вдоль изотермы Ван-дер-Ваальса $ABCDE$, а вдоль изобары AE (изображенной штриховой линией), которая одновременно является и реальной изотермой.

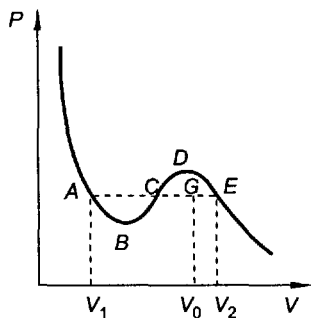


Рис. 20

Как мы покажем в § 26, положение изобары определяется равенством площадей фигур ABC и CDE — *правилом Максвелла*.

Точки изобары-изотермы AE изображают двухфазные состояния вещества. Чем ближе изображающая точка к A , тем больше в системе жидкости, и чем ближе она к E , тем больше в системе пара. Если обозначить максимальный объем моля жидкости и минимальный объем моля пара при температуре T через V_1 и V_2 соответственно, а объем двухфазной системы в точке G через V_0 (см. рис. 20), то $V_0 = xV_1 + (1-x)V_2$, где x — доля жидкости в состоянии G . Отсюда находим соотношения

$$x = \frac{V_2 - V_0}{V_2 - V_1}, \quad \frac{x}{1-x} = \frac{V_2 - V_0}{V_0 - V_1}, \quad (12.5)$$

называемые (по аналогии с механикой) *правилом рычага*.

Ветви AB и DE изотермы Ван-дер-Ваальса изображают метастабильные состояния вещества: переохлажденную жидкость и пересыщенный пар, которые могут существовать при известных условиях. Участок BCD , на котором $(\partial P / \partial V)_T > 0$, соответствует абсолютно неустойчивым состояниям вещества и ни при каких условиях не реализуется (см. § 27).

Тот факт, что уравнение Ван-дер-Ваальса приводит к таким состояниям, еще раз свидетельствует о его ограниченной ценности. При достаточно низких температурах часть изотермы, относящаяся к жидкому состоянию, может опускаться ниже оси объемов. Такие метастабильные состояния жидкости с отрицательным давлением (растянутая жидкость) действительно могут наблюдаться экспериментально. С ростом температуры область горбов и впадин на изотерме Ван-дер-Ваальса уменьшается (рис. 21) и при температуре T_k — *критическая температура* — превращается в точку перегиба с горизонтальной касательной. В этой точке (*критическая точка*) имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_k = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_k = 0. \quad (12.6)$$

Из уравнений (12.2) и (12.6) можно найти все три параметра критической точки — критическую температуру T_k , критическое давление P_k и критический объем V_k .

Можно также воспользоваться тем, что в критической точке три корня кубического уравнения (12.4) сливаются в один, так что это уравнение вблизи от критической точки имеет вид

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0. \quad (12.7)$$

Приравнявая коэффициенты в (12.7) и (12.4), получаем систему уравнений

$$V_k^3 = \frac{ab}{P_k}, \quad 3V_k^2 = \frac{a}{P_k}, \quad 3V_k = b + \frac{RT_k}{P_k},$$

решая которую, находим

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b. \quad (12.8)$$

Введем вместо давления, объема и температуры безразмерные параметры $\tilde{P} = P/P_k$, $\tilde{V} = V/V_k$ и $\tilde{T} = T/T_k$ — приведенные давление,

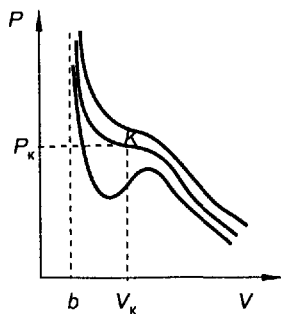


Рис. 21

объем и температуру. Уравнение Ван-дер-Ваальса принимает тогда вид

$$\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}, \quad (12.9)$$

из которого теперь исключены все индивидуальные характеристики газа — постоянные a и b . Этот результат представляет собой частный случай более общего утверждения — закона соответственных состояний. Согласно этому закону для всех газов при одинаковых значениях двух приведенных параметров (из трех \tilde{P} , \tilde{V} и \tilde{T}) автоматически оказываются одинаковыми и значения третьего параметра. В такой общей формулировке, не связанной с конкретным видом уравнения (12.9), закон соответственных состояний согласуется с опытом значительно более точно, чем уравнение Ван-дер-Ваальса.

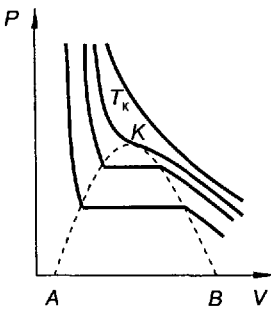


Рис. 22

Изобразим на PV -плоскости систему изотерм Ван-дер-Ваальса, исправленных в соответствии с правилом Максвелла (рис. 22) (область горбов и впадин заменена изобарой). Кривые, соединяющие начальные и конечные точки изобар, сходятся в критической точке и делят PV -плоскость на три области. Область, ограниченная кривой AK и верхней частью критической изотермы, представляет собой область жидкого состояния. Область, лежащая внутри куполообразной кривой AKB (она называется кривой сосуществования), описывает двухфазные состояния — жидкость и насыщенный пар. В области, лежащей выше критической изотермы и правее кривой BK , двухфазное состояние невозможно, и с ростом температуры и объема изотермы приближаются по форме к изотермам идеального газа $PV = \text{const}$.

Следовательно, мы можем придать следующий физический смысл параметрам P_k , V_k , T_k . Критическое давление есть максимальное давление насыщенного пара, критический объем представляет собой максимальный объем 1 моля жидкости и критическая температура есть максимальная температура, при которой вещество может существовать в жидком состоянии. По мере приближения к критической точке разность молярных объемов пара и жидкости $V_2 - V_1$ уменьшается, и в критическом состоянии она обращается в нуль. Это значит, что в критической точке вообще исчезает различие в физических свойствах жидкости и пара.

Мы вернемся к обсуждению поведения газа в окрестностях критической точки в главе VIII, посвященной статистической теории фазовых переходов. Перейдем теперь к термодинамическим соотношениям

и найдем основные термодинамические функции газа Ван-дер-Ваальса, и в первую очередь его энтропию.

Согласно (11.17)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV,$$

откуда с помощью (12.2) находим

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV. \quad (12.10)$$

Как мы видели в предыдущем параграфе, C_V для газа Ван-дер-Ваальса не зависит от объема: $C_V = C_V(T)$. Поэтому в (12.10) оба слагаемых — полные дифференциалы, и, интегрируя, получаем

$$S = \int \frac{C_V(T)}{T} dT + R \ln(V-b) + \text{const}. \quad (12.11)$$

Если считать $C_V = \text{const}$, что можно делать в довольно широких температурных интервалах, то

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V-b}{V_0-b}. \quad (12.12)$$

Переходя к переменным P , V с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса, находим две другие формулы для S :

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{P+a/V^2}{P_0+a/V_0^2} + C_P \ln \frac{V-b}{V_0-b}, \quad (12.13)$$

$$S - S_0 = C_P \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P+a/V^2}{P_0+a/V_0^2}.$$

Исключить из (12.12) или (12.13) объем и представить энтропию как функцию T и P можно лишь, решая кубическое уравнение (12.4), что приводит к крайне громоздким формулам.

Найдем внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса. С помощью (12.2) и (12.10) получаем

$$dU = T dS - P dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

Интегрируя, находим

$$U = \int C_V(T) dT - \frac{a}{V} + \text{const} \quad (12.14)$$

и при $C_V = \text{const}$

$$U - U_0 = C_V(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}. \quad (12.15)$$

Нетрудно выразить внутреннюю энергию как функцию естественных переменных S, V . Исключая из (12.15) температуру с помощью формулы (12.12), находим

$$U - U_0 = C_V T_0 \left[e^{\frac{S - S_0}{C_V}} \left(\frac{V_0 - b}{V - b} \right)^{\frac{R}{C_V}} - 1 \right] - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}. \quad (12.16)$$

Вычислим также разность $C_P - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса. Согласно формуле (11.23) имеем

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

и, находя с помощью (12.2) соответствующие производные, получим

$$C_P - C_V = R \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \bigg/ \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right).$$

Считая $a/V^2 \ll P$, $b \ll V$ и сохраняя только малые величины первого порядка, найдем

$$C_P - C_V \approx R \left(1 + \frac{2a}{PV^2} \right) \approx R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right). \quad (12.17)$$

Найдем, далее, изменение температуры при адиабатическом расширении газа в зависимости от давления. Имеем согласно (12.2) и (11.24)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{C_P \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)} \approx \frac{RT}{PC_P} \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right). \quad (12.18)$$

Так как правая часть этого выражения положительна, то $(\partial T / \partial P)_S > 0$ и с уменьшением давления (расширением газа) температура газа падает, причем это понижение температуры является более сильным, чем для идеального газа.

Укажем в заключение (без подробного анализа) некоторые другие уравнения состояния, применяемые для описания реальных газов.

Первое уравнение Дитеричи

$$P(V - b) = RT e^{-a/RTV}. \quad (12.19)$$

Второе уравнение Дитеричи

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT. \quad (12.20)$$

Уравнение Бертло

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T}\right)(V - b) = RT. \quad (12.21)$$

Уравнение Камерлинг – Оннеса (или вириальное разложение (см. § 65))

$$PV = RT \left(1 + \frac{A_2}{V} + \frac{A_3}{V^2} + \dots\right). \quad (12.22)$$

Величины A_i называются *вириальными коэффициентами* и выражаются формулами вида

$$A_i = b_{i1} + \frac{b_{i2}}{T} + \frac{b_{i3}}{T^2} + \dots$$

Задачи.

1. Найти свободную энергию газа Ван-дер-Ваальса.

О т в е т. $F - F_0 = C_V(T - T_0) - C_V T \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) - RT \ln \frac{V - b}{V_0 - b}.$

2. Найти работу при изотермическом расширении газа Ван-дер-Ваальса от объема V_1 до V_2 .

О т в е т. $A_T = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}.$

3. Найти количество тепла, которое надо подвести к 1 моль газа Ван-дер-Ваальса при увеличении объема на единицу, чтобы его температура осталась неизменной.

О т в е т. $\left(\frac{\delta Q}{\delta V}\right)_T = \frac{RT}{V - b}.$

4. Найти критические параметры и записать уравнение состояния в безразмерных переменных $\tilde{P}, \tilde{V}, \tilde{T}$ для газа, подчиняющегося а) первому уравнению Дитеричи; б) второму уравнению Дитеричи; в) уравнению Бертло.

О т в е т.

а) $P_K = \frac{a}{4b^2 e^2}, V_K = 2b, T_K = \frac{a}{4Rb}, \tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{2\tilde{V} - 1} \exp \frac{2(\tilde{V}\tilde{T} - 1)}{\tilde{V}\tilde{T}};$

б) $P_K = \frac{a}{2^{16/3} b^{5/3}}, V_K = 4b, T_K = \frac{15a}{2^{16/3} Rb^{2/3}}, \tilde{P} = \frac{15\tilde{T}}{4\tilde{V} - 1} - \frac{4}{\tilde{V}^{5/3}};$

$$в) P_k = \left(\frac{aR}{216b^3} \right)^{1/2}, \quad V_k = 3b, \quad T_k = \left(\frac{8a}{27Rb} \right)^{1/2}, \quad \tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2\tilde{T}}.$$

§ 13. Методы охлаждения газа.

Процессы Гей-Люссака и Джоуля – Томсона

Как видно из формулы (12.18), обратимое адиабатическое расширение газа может быть использовано как способ его охлаждения. Однако медленное обратимое расширение газа в условиях адиабатической изоляции не представляет собой технически удобный прием получения низких температур. Рассмотрим в связи с этим еще два эксперимента.

Первый из этих экспериментов был поставлен Гей-Люссаком. Газ из сосуда A (рис. 23) в результате открывания крана B вырывается в сосуд C , который первоначально был откачан, причем весь процесс происходит в условиях теплоизоляции. По прошествии некоторого времени (большого, чем время релаксации давления, но меньшего характерного времени теплопроводности сквозь теплоизолирующие стенки) в сосудах установится термодинамическое равновесие и может быть измерено изменение температуры $T_2 - T_1$. В опытах Гей-Люссака в пределах погрешности опыта оказалось, что $T_2 = T_1$. Легко видеть, что отсюда следует независимость внутренней энергии от объема. Действительно, поскольку процесс Гей-Люссака адиабатический и протекает без совершения работы против внешних сил (газ расширяется в пустоту), то внутренняя энергия остается постоянной

$$U(V_1, T_1) = U(V_2, T_2).$$

Отсюда, благодаря тому, что $T_1 = T_2$, приходим к выводу о независимости внутренней энергии от объема. Посмотрим, каким изменением температуры должен на самом деле сопровождаться процесс Гей-Люссака в реальном газе. Заметим прежде всего, что этот процесс является необратимым адиабатическим процессом и, строго говоря, лежит вне рамок развитых до сих пор представлений. В частности, мы не можем утверждать, что в процессе Гей-Люссака энтропия остается постоянной: как мы увидим несколько позже в § 23, при необратимых адиабатических процессах энтропия возрастает. Мы можем, однако, расширить круг решаемых нами задач и включить в него процесс Гей-Люссака с помощью следующего, часто используемого в термодинамике рассуждения.

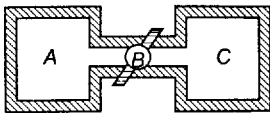


Рис. 23

Поскольку нас интересует только конечное равновесное состояние газа после его расширения до объема V_2 , заменим мысленно необратимый процесс Гей-Люссака воображаемым

обратимым процессом, ведущим к тому же конечному состоянию. Мы можем мыслить себе этот процесс как бесконечно медленное расширение газа до объема V_2 , протекающее при постоянной внутренней энергии U . Этот воображаемый процесс, конечно, не будет ни адиабатическим, ни изознтропийным. Напротив, как мы убедимся в § 23, он должен сопровождаться подводом к газу некоторого количества тепла.

Поскольку нас интересует изменение температуры газа, сопровождающее процесс Гей-Люссака (это изменение, очевидно, будет таким же, как и в воображаемом изоэнергетическом процессе), найдем производную $(\partial T / \partial V)_U$. Переходя к „естественным“ переменным внутренней энергии S и V , получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, U)} = \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right]. \quad (13.1)$$

Пользуясь формулой (11.19), имеем окончательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{T}{C_V} \left[\frac{P}{T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (13.2)$$

Легко видеть, что для идеального газа это выражение обращается в нуль.

Однако для реального газа, пользуясь в качестве модели уравнением Ван-дер-Ваальса, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 C_V}.$$

Из этой формулы видно, что для реального газа процесс Гей-Люссака должен сопровождаться охлаждением, правда, небольшим, так как поправка a/V^2 в уравнении Ван-дер-Ваальса мала по сравнению с давлением P и понижение температуры — $(a/V^2 C_V)\Delta V$ мало по сравнению с T . Поэтому в опытах Гей-Люссака, связанных с большими погрешностями (так как теплоемкость стенок сосуда велика по сравнению с теплоемкостью газа), такие малые изменения температуры не могли быть зафиксированы.

В связи с этим Джоулем и Томсоном был поставлен эксперимент, позволяющий провести значительно более точные измерения. Прежде чем переходить к описанию этого эксперимента, нам придется ввести еще одну термодинамическую функцию помимо адиабатического потенциала — внутренней энергии U и изотермического потенциала — свободной энергии F . Эта новая функция называется *энтальпией*, или *теплосодержанием*, и определяется формулой

$$W = U + PV. \quad (13.3)$$

Ее дифференциал равен

$$dW = dU + P dV + V dP,$$

или

$$dW = T dS + V dP, \quad (13.4)$$

и естественными переменными для W являются S и P . Производные энтальпии по этим переменным равны

$$\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S = V. \quad (13.5)$$

Рассмотрим теперь процесс, называемый *процессом Джоуля – Томсона*, идеальная схема которого изображена на рис. 24. Газ в теплоизолирующей трубе продавливается с помощью поршня сквозь пористую перегородку.

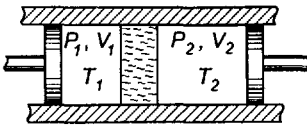


Рис. 24

Слева и справа от перегородки поддерживается с помощью поршней постоянное давление P_1 и P_2 ($P_1 > P_2$), так что весь процесс является стационарным. (В реальных производственных условиях процесс Джоуля – Томсона осуществляется несколько иначе:

роль поршней выполняет компрессор, создающий перепад давлений и стационарный поток газа, а роль пористой перегородки — вентиль.)

Докажем, что процесс Джоуля – Томсона происходит при постоянной энтальпии — *изоэнтальпийный процесс*. Пусть некоторое количество газа, занимавшее слева от перегородки объем V_1 , занимает после продавливания справа от перегородки объем V_2 . Изменение внутренней энергии газа $U_2 - U_1$ равно работе, проведенной над газом $P_1V_1 - P_2V_2$, откуда

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2, \quad W_2 = W_1. \quad (13.6)$$

Обратим внимание на то, что процесс Джоуля – Томсона так же, как и процесс Гей-Люссака, является необратимым адиабатическим процессом. Рассуждая так же, как и в случае процесса Гей-Люссака, заменим его воображаемым *изоэнтальпийным процессом*, ведущим из того же начального состояния P_1, V_1, T_1 в то же конечное состояние P_2, V_2, T_2 , что и реальный процесс Джоуля – Томсона.

Поскольку нас интересует изменение температуры газа, сопровождающее процесс Джоуля – Томсона (это изменение, очевидно, будет таким же и в воображаемом *изоэнтальпийном процессе*), найдем производную $(\partial T / \partial P)_W$. Имеем, переходя к естественным для W переменным S, P :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, W)} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S \right].$$

В силу равенства $dW = T dS + V dP$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \frac{V}{C_P}.$$

Пользуясь формулой (11.24), получим окончательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{T}{C_P} \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{T} \right). \quad (13.7)$$

В случае идеального газа получаем $(\partial T / \partial P)_W = 0$, т. е. эффект Джоуля – Томсона отсутствует.

Для исследования формулы (13.7) в случае реальных газов удобно перейти в правой части к переменным T, P , пользуясь соотношением

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T;$$

тогда получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = - \left[V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = - \frac{\lambda(\partial V / \partial P)_T}{C_P}. \quad (13.8)$$

Так как $(\partial P / \partial V)_T < 0$, то знак производной $(\partial T / \partial P)_W$ совпадает со знаком величины $\lambda = V(\partial P / \partial V)_T + T(\partial P / \partial T)_V$.

Рассмотрим поведение газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. В этом случае

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$$

и

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2}. \quad (13.9)$$

При $\lambda < 0$ имеем отрицательный эффект Джоуля – Томсона — про-сачивание газа сквозь перегородку сопровождается нагреванием, при $\lambda > 0$ — положительный эффект — газ охлаждается и при $\lambda = 0$ — так называемую точку инверсии (смена знака эффекта). Точки инверсии определяются уравнением

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RT_i b}{(V-b)^2} = 0. \quad (13.10)$$

Так как нас интересует температура инверсии как функция давления, исключим из этого уравнения объем с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Из уравнения (13.10) находим

$$\frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}}.$$

Введем обозначение $\sqrt{RT_i b / 2a} = x$. Тогда

$$V = \frac{b}{1-x}, \quad V-b = \frac{bx}{1-x}. \quad (13.11)$$

Подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса, получим для x квадратное уравнение

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{Pb^2}{a}\right) = 0, \quad (13.12)$$

откуда

$$x = \frac{2}{3} \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3Pb^2}{a}} \right], \quad (13.13)$$

и температура инверсии равна

$$T_i = \frac{8a}{9Rb} \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3Pb^2}{a}} \right]^2.$$

Вводя критическую температуру $T_k = 8a/27Rb$ и критическое давление $P_k = a/27b^2$, перепишем последнюю формулу в виде

$$T_i = 3T_k \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{P}{9P_k}} \right]^2. \quad (13.14)$$

Мы видим, что при $P < 9P_k$ существуют две точки инверсии: верхняя \bar{T}_i и нижняя \underline{T}_i , разница между которыми уменьшается с ростом давления; при $P = 9P_k$ обе точки инверсии сливаются в одну $T_i' = 3T_k$. Наоборот, при $P \rightarrow 0$ имеем $\bar{T}_i \rightarrow \frac{27}{4} T_k$; $\underline{T}_i \rightarrow \frac{3}{4} T_k$. Для большинства газов при низких давлениях нижняя точка инверсии находится в области жидкого состояния. На плоскости PT кривая инверсии имеет куполообразную форму, изображенную на рис. 25. Область положительного эффекта лежит внутри кривой. Это видно хотя бы из того, что согласно формуле (13.9) при $T \rightarrow \infty$ и фиксированном V величина λ становится отрицательной.

Для большинства газов (за исключением водорода и гелия) верхние температуры инверсии велики по сравнению с комнатными, и для

них уже при комнатных температурах $\lambda > 0$. Следовательно, эффект Джоуля – Томсона приводит к понижению температуры газа, с чем связано его техническое использование в установках для сжижения азота и т. д.

Для H_2 и He верхние температуры инверсии при обычно употребляемых давлениях очень низки, и при комнатных температурах процесс Джоуля – Томсона приводит к нагреванию газа. В связи с этим для сжижения H_2 и He необходимо предварительное их охлаждение ниже температуры инверсии другими методами. Для водорода используется охлаждение с помощью теплового контакта с жидким воздухом, а для гелия — с жидким водородом.

Как видно из выражения (13.9), положительный эффект имеет место в условиях, когда большую роль играет поправка a/V^2 в уравнении Ван-дер-Ваальса, а отрицательный эффект — когда превалирует поправка b . Это обстоятельство легко понять, пользуясь соображениями молекулярной теории. Поправка a/V^2 связана с действием сил притяжения между молекулами, и когда эти силы преобладают, они тормозят движение молекул при их удалении друг от друга — при расширении газа после прохождения через пористую перегородку. При этом кинетическая энергия молекул и, следовательно, температура газа снижаются. Поправка b связана с конечностью объема молекул, т. е. с действием сил отталкивания между ними при непосредственном сближении. Если эти силы превалируют, то они ускоряют молекулы при их удалении друг от друга. При этом кинетическая энергия молекул и температура газа возрастают.

Мы рассматривали до сих пор дифференциальный эффект Джоуля – Томсона, имеющий место при бесконечно малых перепадах давлений. Технический интерес представляет интегральный эффект, для которого

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_W dP. \quad (13.15)$$

В реальных условиях величина T_1 фиксирована выбором метода предварительного охлаждения газа, а величина P_2 приблизительно совпадает с атмосферным давлением. Найдем, при каком выборе начального давления P_1 эффект будет максимальным. Дифференцируя (13.15) по P_1 , найдем $(\partial T_2 / \partial P)_W = 0$ при $P = P_1$, $T = T_1$, но это есть условие того, что начальное состояние лежит на кривой инверсии для дифференциального эффекта Джоуля – Томсона; следовательно, выб-

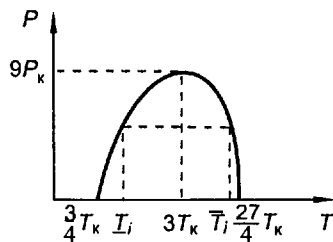


Рис. 25

рав температуру T_1 предварительного охлаждения, мы по кривой инверсии находим оптимальное начальное давление.

Заметим в заключение, что все полученные результаты только качественно согласуются с опытом, так как уравнение Ван-дер-Ваальса лишь приближенно описывает поведение реальных газов.

Задача.

Найти уравнение кривой инверсии в переменных \tilde{P}, \tilde{T} для а) первого уравнения Дитеричи; б) уравнения Бергло.

Отв е т. а) $\tilde{P} = 8 \left(1 - \frac{1}{8} \tilde{T} \right) \exp \left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\tilde{T}} \right);$

б) $\tilde{P} = 18\sqrt{2} \left(1 - \frac{2\sqrt{2}}{9} \tilde{T} \right) - \frac{27}{\tilde{T}} \left(1 - \frac{2\sqrt{2}}{9} \tilde{T} \right)^2.$

§ 14. Термодинамика стержней

Перейдем теперь от рассмотрения термодинамических свойств однородных систем, описываемых параметрами P, V , к рассмотрению других термодинамических систем.

В качестве первого примера рассмотрим стержень длины l , растягиваемый продольной силой f . Работа, совершаемая при растяжении стержня на величину dl , выражается в соответствии с выбранным правилом знаков формулой

$$\delta A = -f dl. \quad (14.1)$$

Сравнивая с формулой работы для газов $\delta A = P dV$, мы видим, что для перехода от соотношений термодинамики газов к соотношениям термодинамики стержней нужно во всех формулах сделать замену

$$P \rightarrow -f, \quad V \rightarrow l. \quad (14.2)$$

Таким образом, роль обобщенной силы в термодинамике стержней выполняет величина $-f$, а роль обобщенной координаты — длина стержня l . Основное термодинамическое тождество запишется в виде

$$dU(S, l) = T dS + f dl \quad (14.3)$$

или с помощью якобиана

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(f, l)} = -1. \quad (14.4)$$

В термодинамике стержней уравнение состояния, которое для газов записывалось в виде $P = P(V, T)$, будет, очевидно, представлять собой соотношение вида $f = f(l, T)$. Явный вид этого соотношения в области

больших деформаций и в широких температурных интервалах достаточно сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широких интервалах температур, далеких от точки плавления, и в области небольших упругих деформаций мы можем пользоваться для длины стержня как функции температуры и растягивающей силы $l(T, f)$ формулами

$$l(T, 0) = l(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0)], \quad (14.5)$$

где $T_0 = 273,15$ К, α — коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящей только от материала стержня, но не от его длины и температуры, и согласно закону Гука

$$\frac{l(T, f) - l(T, 0)}{l(T, 0)} = \frac{1}{E\sigma} f, \quad (14.6)$$

где E — модуль Юнга, зависящий от материала стержня и слабо зависящий от температуры, а σ — площадь поперечного сечения стержня.

Объединяя соотношения (14.5) и (14.6), получим уравнение состояния идеального стержня

$$f = E\sigma \left\{ \frac{l}{l_0 [1 + \alpha(T - T_0)]} - 1 \right\}, \quad (14.7)$$

где $l_0 = l(T_0, 0)$.

В дальнейшем мы будем считать для „идеального“ стержня величины E и α постоянными, а также пренебрежем изменением при растяжении поперечного сечения σ (учет этого изменения дает эффекты второго порядка малости по относительной деформации $\Delta l / l$). Так как для большинства твердых тел коэффициент линейного расширения $\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, то произведение $\alpha(T - T_0)$ остается весьма малым по сравнению с единицей вплоть до температур, близких к температуре плавления, и мы будем в дальнейшем пренебрегать величинами второго порядка малости по αT . В частности, формулу (14.7) мы можем записать в пределах указанной точности в виде

$$f = E\sigma \left\{ \frac{l}{l_0} [1 - \alpha(T - T_0)] - 1 \right\}. \quad (14.8)$$

В дальнейшем мы будем пользоваться уравнением состояния стержня исключительно в форме (14.8).

Таким образом, на плоскости (f, l) изотермы идеального стержня имеют вид, изображенный на рис. 26. Штриховые части кривых — изотермы вне области упругих деформаций, где модуль Юнга становится зависящим от деформации и уменьшается по сравнению со своим значением в упругой области.

Найдем теперь важнейшие термодинамические функции идеального стержня, и прежде всего его энтропию. Для этого воспользуемся формулой $(\partial S / \partial l)_T = -(\partial f / \partial T)_l$, которая получается из формулы (11.17) стандартной заменой (14.2), тогда

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = \frac{C_l}{T} dT - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl. \quad (14.9)$$

На основании уравнения состояния (14.8) находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\frac{\alpha E \sigma l}{l_0},$$

тогда

$$dS = \frac{C_l}{T} dT + \frac{\alpha E \sigma l}{l_0} dl. \quad (14.10)$$

Для того чтобы проинтегрировать последнее равенство, надо знать зависимость C_l от T и l . Несмотря на то, что мы рассматриваем стержни — термодинамический объект, совершенно отличный по своей природе от газов, как идеальных, так и реальных, имеется важное, хотя и формальное, сходство между уравнениями состояния в этих трех случаях — идеальные газы, реальные газы, идеальные стержни. Это сходство заключается в том, что во всех трех случаях обобщенная сила (P в случае газов, f в случае стержней) является линейной функцией температуры (уравнение (14.8)). Отсюда следует, что для идеального стержня C_l не зависит от l , подобно тому как для идеального и реального газов C_V не зависит от V .

Доказательство этого утверждения может быть получено путем замены $P \rightarrow -f$, $V \rightarrow l$ в формуле (11.15):

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_l = 0.$$

Интегрируя теперь равенство (14.10), найдем

$$S = \int \frac{C_l(T) dT}{T} + \frac{\alpha E \sigma l^2}{2l_0} + \text{const.} \quad (14.11)$$

Зависимость C_l от температуры, аналогично C_V для газов, не может быть найдена в рамках термодинамики и определяется в статисти-

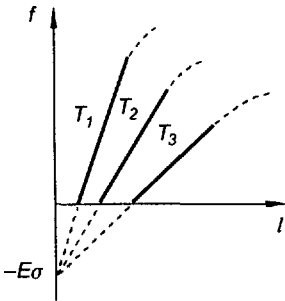


Рис. 26

ческой физике. В § 53 мы убедимся, что для целого ряда тел при не слишком низких температурах C_l постоянна и составляет около 25 Дж/(К · моль) (закон Дюлонга и Пти). Для таких (совершенных) стержней формула (14.11) приобретает вид

$$S = C_l \ln T + \frac{\alpha E \sigma l^2}{2l_0} + \text{const.} \quad (14.12)$$

Найдем выражение для внутренней энергии идеального стержня. Согласно (14.10) и (14.8)

$$dU = T dS + f dl = C_l dT + \left(\alpha E \sigma T \frac{l}{l_0} + f \right) dl \approx C_l dT + E \sigma \frac{l - l_0}{l_0} dl$$

и

$$U = \int C_l(T) dT + \frac{E \sigma (l - l_0)^2}{2l_0} = \text{const.}, \quad (14.13)$$

и для совершенных стержней

$$U = C_l T + \frac{E \sigma (l - l_0)^2}{2l_0} + \text{const.} \quad (14.14)$$

В отличие от идеальных газов, энергия которых не зависит от объема, энергия идеальных стержней является квадратичной функцией деформации.

Мы можем составить для термодинамики стержней таблицу термодинамических коэффициентов, аналогичную таблице (11.5) для газов, которую удобно представить в виде

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_l \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial S} \right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l & \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial S} \right)_l & \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_S \end{pmatrix}. \quad (14.15)$$

Так же как и в случае газов, только три из этих коэффициентов являются независимыми. В термодинамике стержней удобно в качестве основных трех коэффициентов выбрать $(\partial l / \partial T)_f$, $(\partial f / \partial l)_T$ и $(\partial S / \partial T)_f = C_f / T$. Первые два из этих коэффициентов, с одной сто-

роны, легко могут быть измерены и, с другой стороны, определяются уравнением состояния стержня.

В частности, для идеальных стержней имеем

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = \alpha l_0, \quad (14.16)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T = \frac{E\sigma}{l_0} [1 - \alpha(T - T_0)] \approx \frac{E\sigma}{l_0}. \quad (14.17)$$

Теплоемкость C_f для стержней измеряется легче, чем C_l . Найдем разность $C_f - C_l$ для идеальных стержней. Проводя стандартную замену (14.2) в формуле (11.23), получим

$$C_f - C_l = T \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f^2. \quad (14.18)$$

Подставляя (14.16) и (14.17) в (14.18), находим

$$C_f - C_l = (\alpha T)^2 \frac{E\sigma l_0}{T}, \quad (14.19)$$

и так как правая часть является величиной второго порядка по αT , то разность $C_f - C_l$ очень мала и в выбранном нами приближении должна считаться равной нулю.

Выразим в качестве иллюстрации коэффициент $(\partial T / \partial f)_S$, характеризующий изменение температуры при адиабатическом растяжении стержня, через легко измеримые величины. Пользуясь формулой (11.24) и проводя стандартную замену (14.2), получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S = -\frac{T}{C_f} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f \approx -\frac{\alpha l_0 T}{C_f}. \quad (14.20)$$

Так как для большинства твердых тел $\alpha > 0$, то $(\partial T / \partial f)_S < 0$, т. е. при увеличении нагрузки стержни охлаждаются. Опыты по адиабатическому растяжению проволок ставились Джоулем и Хага и привели к весьма хорошему согласию с теорией. Отметим, что эти эксперименты наряду с опытами по адиабатическому сжатию жидкостей явились одной из первых опытных проверок II начала термодинамики — принципа энтропии.

Для некоторых тел (резина, некоторые полимеры) $\alpha < 0$, так что при нагревании стержень из такого материала сокращается. Тогда из формулы (14.20) следует $(\partial T / \partial f)_S > 0$, т. е. стержень из такого материала при растяжении нагревается. Это обстоятельство легко проверить на опыте с резиновым жгутом.

Задачи.

1. Медный стержень $l_0 = 1$ м растягивается изотермически при $T = 300$ К силой $f = 10^3$ Н. Модуль Юнга $E = 1,2 \cdot 10^{11}$ Па, коэффициент линейного растяжения $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, площадь поперечного сечения $\sigma = 0,1 \text{ см}^2$. Найти работу, проделанную над стержнем A , и количество тепла Q , подведенное от термостата. (Обратить внимание на разницу в порядках величин Q и A , и объяснить физическую причину этой разницы.)

$$\text{О т в е т. } A = \frac{l_0 f^2}{2E\sigma} \approx 0,4 \text{ Дж, } Q = \alpha T f l_0 = 4,8 \text{ Дж}$$

2. Изобразить на f - и TS -плоскостях цикл, состоящий из следующих трех процессов: а) стержень изотермически при температуре T_1 растягивается силой f ; б) при $f = \text{const}$ стержень охлаждается до температуры T_2 ; в) адиабатически снимается нагрузка, и стержень возвращается в исходное состояние. Как выглядит такой цикл, если он проводится с резиновым жгутом?

§ 15. Термодинамика магнетиков

Мы будем рассматривать в этом параграфе термодинамические свойства пара- и диамагнетиков, помещенных во внешнее магнитное поле H . Термодинамика ферромагнетиков оказывается значительно более сложной, благодаря тому что в них происходят фазовые переходы — превращение ферромагнетика в парамагнетик. Мы рассмотрим теорию ферромагнетиков в главе VIII, посвященной статистической теории фазовых переходов (§ 78). Так же как и в случае стержней, нам необходимо иметь, во-первых, выражение элементарной работы и, во-вторых, знать уравнение состояния.

Как известно из электродинамики, полная элементарная работа, которую совершают источники магнитного поля по изменению поля и по намагничению вещества при изменении вектора индукции на величину $d\mathbf{B}$, отнесенная к одному моллю с объемом V , выражается формулой $\delta A = -\frac{VH}{4\pi} d\mathbf{B}^*$. Мы ограничимся рассмотрением однородных полей и однородных и изотропных магнетиков. В этом случае направление векторов H и B совпадает, и формула работы принимает вид

$$\delta A = -\frac{VH}{4\pi} dB. \quad (15.1)$$

Знак минус в формуле (15.1) указывает, так же как и в термодинамике стержней, на то, что при $dB > 0$ работа совершается внешним полем над магнетиком. Из (15.1) видно, что для перехода от термодинамики газов к термодинамике магнетиков нужно в соответствующих формулах делать замену

* В §§ 15 и 16, посвященных электрическим и магнитным явлениям, мы пользуемся системой единиц Гаусса.

$$P \rightarrow -\frac{VH}{4\pi}, \quad V \rightarrow B, \quad (15.2)$$

и дифференциал внутренней энергии записать в виде

$$dU = T dS + \frac{VH}{4\pi} dB. \quad (15.3)$$

Основное термодинамическое тождество в якобианной форме записывается в виде

$$-4\pi \frac{\partial(T, S)}{\partial(HV, B)} = 1. \quad (15.4)$$

Мы считаем в этом параграфе объем моля магнетика V постоянным, т. е. пренебрегаем явлениями магнитострикции и пьезомагнетизма — они будут кратко рассмотрены в § 21.

Выражение для работы (15.1) удобно представить и в несколько иной форме. С помощью соотношения $B = H + \frac{4\pi}{V} M$, где M — вектор намагничения, или средний магнитный момент моля, мы можем представить выражение (15.1) в виде суммы двух слагаемых

$$\delta A = \delta A' + \delta A'' = -d\left(\frac{VH^2}{8\pi}\right) - H dM. \quad (15.5)$$

Вводя новую термодинамическую функцию $U^* = U - \frac{VH^2}{8\pi}$, для которой своими переменными являются S и M , получим для ее дифференциала

$$dU^* = T dS + H dM. \quad (15.6)$$

Условие калибровки абсолютной энтропии в якобианной форме запишется теперь так:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(H, M)} = -1, \quad (15.7)$$

а стандартная замена для перехода от формул термодинамики газов к формулам термодинамики магнетиков будет иметь вид

$$P \rightarrow -H, \quad V \rightarrow M. \quad (15.8)$$

Следует при этом отдавать себе ясный отчет в том, что U^* отнюдь не имеет смысл внутренней энергии за вычетом энергии магнитного поля в вакууме. Это следует из того, что H представляет собой напряженность поля, уже измененную присутствием магнетика. Для нахождения H в каждой конкретной задаче следует решить уравнения электродинамики с граничными условиями ($B_{1n} = B_{2n}$, $H_{1t} = H_{2t}$), и резуль-

тат этого решения существенно зависит от формы и размеров магнетика.

Перейдем теперь к обсуждению уравнения состояния $f(B, H, T) = 0$ или $f(M, H, T) = 0$ и начнем с рассмотрения парамагнетиков, т. е. веществ, которые намагничиваются только в присутствии внешнего поля и для которых направление намагничивания совпадает с направлением внешнего поля. Мы могли бы построить термодинамику парамагнетиков чисто феноменологическим путем, не прибегая к атомно-молекулярным моделям, взяв из статистической физики только вид уравнения состояния. Мы, однако, предпочтем такому чисто феноменологическому описанию качественное рассмотрение молекулярной модели парамагнетика, так как оно позволяет предвидеть важные свойства уравнения состояния (насыщение или предельное намагничение), не пользуясь его явным видом.

С молекулярной точки зрения парамагнетик представляет собой вещество, каждая молекула которого имеет магнитный момент. В отсутствие внешнего поля ориентация магнитных моментов отдельных молекул хаотична, и в среднем сумма магнитных моментов равна нулю. Включение магнитного поля с напряженностью H приводит к преимущественной ориентации магнитных диполей по направлению поля и к возникновению отличного от нуля намагничения M . С ростом напряженности поля H и с уменьшением интенсивности теплового движения (с уменьшением T) степень ориентации элементарных магнитных диполей увеличивается. Имеется эффект насыщения (предельного намагничения): при $H \rightarrow \infty$ или $T \rightarrow 0$ степень ориентации магнитных диполей стремится к единице и $M \rightarrow M_0$. Каждому фиксированному значению напряженности поля H и заданной температуре T соответствует промежуточное значение намагничения между $M = 0$ и $M = M_0$.

Оказывается возможным провести аналогию между идеальным газом и парамагнетиком. У идеальных газов внутренняя энергия U зависит только от температуры и не зависит от объема $U = U(T)$.

Найдем общий вид уравнения состояния газов, у которых $U = U(T)$. Из формулы $dS = \delta Q / T$ получаем

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV.$$

Если $U = U(T)$, то dU/T — полный дифференциал. Тогда и член $\frac{P}{T} dV$ является полным дифференциалом. Последнее возможно только, если V есть функция P/T . Идеальный газ является частным случаем газов, уравнения состояния которых имеют вид $V = f(P/T)$.

По аналогии с идеальным газом предположим, что для парамагнетиков также $U^* = U^*(T)$ (идеальный парамагнетик). Отсюда немедлен-

но следует $M = f(H/T)$. Запишем это уравнение состояния идеального парамагнетика в безразмерной форме, вводя в качестве аргумента отношение M_0H/RT :

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{M_0H}{RT}\right). \quad (15.9)$$

Аналитический вид функции $L(x)$ может быть найден только методами статистической физики. Мы будем называть ее *обобщенной функцией Ланжевена*, или для краткости просто функцией Ланжевена; по своему физическому смыслу она представляет собой степень ориентации элементарных магнитных моментов. Мы увидим в дальнейшем, что существует несколько различных функций $L(x)$ — классическая функция Ланжевена и ряд квантовых функций Ланжевена. По этой причине мы не будем пользоваться явным видом функции $L(x)$, тем более, что для получения большинства физических результатов существенны только следующие качественные свойства всех функций $L(x)$: при $x = M_0H/RT \gg 1$ (сильные поля и низкие температуры) имеет место эффект насыщения и $L(x) \rightarrow 1$ при $x \rightarrow \infty$. Наоборот, при $x \ll 1$ (слабые поля и высокие температуры) степень ориентации магнитных моментов мала и $L(x) \ll 1$. Тангенс угла наклона кривой Ланжевена при $x = 0$ отличен от нуля: $L'(0) \neq 0$, и разложение функции $L(x)$ при малых x начинается с члена, пропорционального x :

$$L(x) \cong L'(0)x. \quad (15.10)$$

Наконец, и функция Ланжевена и ее производная $L'(x)$ монотонны ($L(x)$ монотонно возрастает, а $L'(x)$ монотонно убывает), так что качественно кривая Ланжевена имеет вид, изображенный на рис. 27.

При достижимых в настоящее время магнитных полях почти всегда, за исключением области температур, очень близких к нулю, имеет место случай $M_0H/RT \ll 1$ и

$$M = M_0L\left(\frac{M_0H}{RT}\right) \approx \frac{M_0^2L'(0)}{RT}H = \chi_m H = \frac{A}{T}H. \quad (15.11)$$

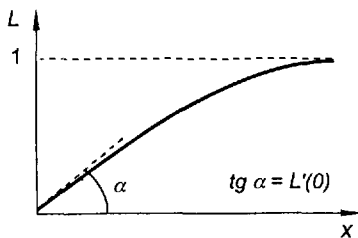


Рис. 27

Величина $\chi_m = M_0^2L'(0)/RT$ называется *магнитной восприимчивостью вещества*, и формула (15.11) выражает *закон Кюри*, согласно которому магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна температуре.

Установим теперь вид уравнения состояния для диамагнетиков. Как известно из электродинамики, атомы диамагнетика не обладают в отсутствие магнитно-

го поля магнитными моментами. При включении поля возникает прецессия электронных оболочек вокруг направления магнитного поля — *прецессия Лармора*. Еще более элементарное описание этого процесса таково: при включении магнитного поля в электронных оболочках атома индуцируются токи, они не затухают, когда поле перестает меняться, так как в атомных контурах отсутствует сопротивление. По известному правилу Ленца направление этих токов таково, что индуцированные магнитные моменты и, следовательно, намагничение противоположны по направлению внешнему полю. В электродинамике доказывается, что намагничение диамагнетиков пропорционально напряженности поля H (так же как и для парамагнетиков вдали от области насыщения), но в отличие от парамагнетиков восприимчивость диамагнетиков отрицательна $\kappa_m < 0$.

Таким образом, уравнение состояния и для парамагнетиков вдали от области насыщения, и для диамагнетиков может быть записано в единой форме

$$M = \kappa_m(T)H, \quad (15.12)$$

или

$$B = \mu(T)H, \quad (15.13)$$

где μ — магнитная проницаемость вещества, равная

$$\mu(T) = 1 + \frac{4\pi\kappa_m(T)}{\nu}. \quad (15.14)$$

Отличие в свойствах различных магнетиков (кроме того что для диамагнетиков $\kappa_m < 0$) проявляется в характере зависимости κ_m и μ от температуры. Для классических ланжевеновских парамагнетиков, как мы видели (формула (15.11)), $\kappa_m = A/T$, справедлив закон Кюри и κ_m обратно пропорциональна температуре. Для разреженных диамагнитных газов восприимчивость при постоянной плотности не зависит от температуры; это объясняется тем, что тепловое движение не препятствует и не способствует возникновению индуцированных магнитных моментов. В кристаллических магнетиках характер зависимости κ_m и μ от температуры может быть существенно иным: с повышением температуры атомы или молекулы переходят в возбужденные состояния, в которых и постоянные магнитные моменты (парамагнетизм), и индуцированные магнитные моменты (диамагнетизм) могут стать существенно иными, чем в нормальных состояниях. Поэтому температурный ход величин κ_m и μ зависит от конкретных свойств вещества, и $\kappa'_m(T)$ и $\mu'(T)$ могут быть и положительными, и отрицательными.

Найдем теперь основные термодинамические функции магнетика, и прежде всего его энтропию, ограничиваясь линейным по полю при-

ближением $M = \chi_m(T)H$. Пользуясь (15.7), имеем для dS в переменных T, M выражение

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T dM = \frac{C_M}{T} dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM. \quad (15.15)$$

Учитывая уравнение состояния (15.12), получаем

$$dS = \frac{C_M}{T} dT + \frac{\chi'_m M dM}{\chi_m^2}. \quad (15.16)$$

Так как в линейном приближении $H \sim M$, то $(\partial C_M / \partial M)_T = 0$ (так же как $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ для идеальных и реальных газов и $(\partial C_l / \partial l)_T = 0$ для идеальных стержней), и первое слагаемое в (15.16), а следовательно, и второе представляют собой полные дифференциалы. Для дифференциала функции U^* получаем на основании (15.6)

$$dU^* = C_M dT + \frac{1 + T\chi'_m / \chi_m}{\chi_m} M dM, \quad (15.17)$$

где вновь оба слагаемых — полные дифференциалы.

Так, для ланжевеновских идеальных парамагнетиков $\chi_m = A/T$ и выражения для энтропии и внутренней энергии имеют вид

$$S = \int \frac{C_M(T) dT}{T} - \frac{M^2}{2A} + \text{const}, \quad (15.18)$$

$$U = \int C_M(T) dT + \text{const}. \quad (15.19)$$

В частности, для совершенных парамагнетиков ($C_M = \text{const}$) находим

$$S = C_M \ln T - \frac{M^2}{2A} + \text{const}, \quad (15.20)$$

$$U = C_M T + \text{const}. \quad (15.21)$$

Для диамагнитных газов $\chi_m(T) = \text{const}$, и согласно (15.16) и (15.17) получаем при $C_M = \text{const}$

$$S = C_M \ln T + \text{const}, \quad (15.22)$$

$$U = C_M T + \frac{M^2}{2\chi_m} + \text{const}. \quad (15.23)$$

Мы могли бы так же, как и в случае стержней и газов, выписать таблицу из 12 термодинамических коэффициентов и выразить их через любые три коэффициента. В случае магнетиков удобно в качестве независимых коэффициентов выбрать величины

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \chi'_m(T)H, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \chi_m, \quad C_M(T).$$

Найдем разность теплоемкостей $C_H - C_M$. С помощью стандартной замены (15.8) в формуле (11.23) получаем

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2. \quad (15.24)$$

Подставляя $(\partial H / \partial M)_T = \chi_m^{-1}$ и $(\partial M / \partial T)_H = \chi'_m H$, находим

$$C_H - C_M = \frac{T(\chi'_m)^2}{\chi_m} H^2. \quad (15.25)$$

Для газообразных диамагнетиков разность $C_H - C_M$ обращается в нуль, а для ланжевенских парамагнетиков, пользуясь формулой (15.11), получаем

$$C_H - C_M = \frac{AH^2}{T^2} = L'(0)R \left(\frac{M_0H}{RT}\right)^2, \quad (15.26)$$

и, следовательно, при $M_0H/RT \ll 1$ (вдали от области насыщения) разность $C_H - C_M$ становится весьма малой, так же как разность $C_f - C_l$ в термодинамике стержней.

Вычислим коэффициент $(\partial T / \partial H)_S$, описывающий изменение температуры при адиабатическом размагничивании (намагничивании) магнетика. С помощью стандартной замены (15.8) в формуле (11.24) находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad (15.27)$$

Конкретизируем эти формулы для случая парамагнетика, используя (15.9). Имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{M_0^2 H}{RTC_H} L' \left(\frac{M_0 H}{RT}\right).$$

Если образец далек от насыщения, $M_0H/RT \ll 1$, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = L'(0) \frac{M_0^2 H}{RC_H T} = \frac{AH}{C_H T}.$$

При низких температурах, как мы убедимся в § 53, теплоемкость твердых тел пропорциональна T^3 , $C_H = \alpha T^3$ и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{AH}{\alpha T^4}. \quad (15.28)$$

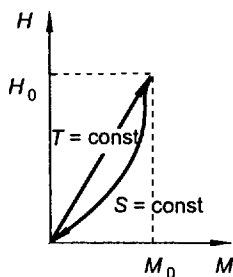


Рис. 28

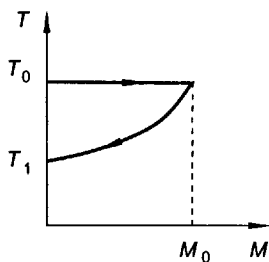


Рис. 29

Так как $(\partial T / \partial H)_S > 0$, то адиабатическое выключение поля приводит к охлаждению. В силу того что $(\partial T / \partial H)_S \sim T^{-4}$, этот метод получения низких температур становится особенно эффективным, если исходная температура уже низка. Поэтому вплоть до последних лет метод адиабатического размагничивания является наиболее действенным методом получения сверхнизких температур. Заметим, однако, что замена $L'(M_0 H / RT)$ на $L'(0)$ становится незаконной при сверхнизких температурах. Более того, при $T \rightarrow 0$ производная $L'(M_0 H / RT)$ стремится к нулю, и, следовательно, метод магнитного охлаждения становится неэффективным, равно как и любые другие методы охлаждения, как это следует из принципа Нернста.

Полезно обратить внимание на некоторую особенность MH -плоскости при описании явлений в парамагнетиках и диамагнетиках. Рассмотрим следующий процесс. Поместим ненамагниченный магнетик в термостат и включим магнитное поле H . Достигнув точки с намагничением M , поместим магнетик в адиабат и проведем процесс адиабатического размагничивания. Не задаваясь вопросом о том, как выглядят эти процессы на MH -плоскости (см. задачу к этому параграфу), заметим, что к концу процесса адиабатического размагничивания мы вернемся в начало координат ($H = 0, M = 0$) (рис. 28).

В результате мы получаем „цикл“, состоящий из одной изотермы и одной адиабаты, т. е. вечный двигатель второго рода (все тепло, подведенное на изотермическом участке, превращается в работу). Иначе говоря, вопреки тому, что говорилось в § 3, адиабата и изотерма пересеклись в двух точках. Разрешение парадокса заключается в том, что начало координат MH -плоскости не описывает однозначно состояние магнетика. Ненамагниченный магнетик ($H = 0, M = 0$) может иметь произвольную температуру, и рассмотренный процесс лишь иллюзорно является круговым. Это хорошо видно, например, на MT -плоскости (рис. 29). Формально неоднозначность соответствия между точками MT - и MH -плоскостей проявляется в том, что якобиан перехода от MH - к MT -плоскостям

$$\frac{\partial(M, H)}{\partial(M, T)} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M = \frac{H}{T}$$

обращается в нуль при $H = 0$. Ясно, что в окрестности точки $H = 0$, $M = 0$ становится невозможной и калибровка $\partial(T, S) / \partial(M, H) = 1$, так как

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(M, H)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, M)} \frac{\partial(T, M)}{\partial(M, H)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_M = - \frac{q_T}{H};$$

здесь q_T — тепло, которое надо подвести к магнетику при изменении намагничивания на единицу, чтобы температура оставалась постоянной; и при $H \rightarrow 0$ этот якобиан неограниченно растет.

Задачи.

1. Найти уравнение адиабаты парамагнетика на MT -плоскости и на MH -плоскости в линейном приближении. Изобразить „цикл“, состоящий из изотермического намагничивания и адиабатического размагничивания, на MH - и MT -плоскости.

Решение. В линейном приближении имеем

$$M = \frac{AH}{T}, \quad S(M, H) = C_M \ln \frac{H}{M} - \frac{M^2}{2A} + \text{const},$$

откуда находим уравнения адиабаты и изотермы, проходящих через точку $H_0 M_0$ на MH -плоскости:

$$H = \begin{cases} H_0 \frac{M}{M_0} \exp \frac{M^2 - M_0^2}{2AC_M} & \text{при } S = \text{const}, \\ \frac{T_0}{A} M & \text{при } T = T_0 = \text{const}. \end{cases}$$

Обе кривые изображены на рис. 28.

На MT -плоскости уравнение адиабаты имеет вид $T = T_0 \exp \frac{M^2 - M_0^2}{2AC_M}$, и на рис. 29 видно, что магнетик „возвращается“ в ненамагниченное состояние с $M = 0$ с другой температурой $T_1 = T_0 \exp(-M_0^2 / 2AC_M)$.

2. Показать, что если $\partial C_M / \partial M = 0$, то зависимость χ_m от T обязана иметь вид $\chi_m = (BT + C)^{-1}$ (B и C — постоянные) и что этот результат самосогласован.

Указание. Использовать условие полного дифференциала для $dS(M, T)$ (формула (15.16)).

§ 16. Термодинамика диэлектриков

Рассмотрим в этом параграфе термодинамические свойства поляризующихся сред (диэлектриков), помещенных во внешнее электрическое поле E . Как известно из электродинамики, полная элементарная работа, совершенная источниками электрического поля при изменении вектора индукции на dD , отнесенная к одному моллю для

однородного и изотропного диэлектрика ($\mathbf{D} \parallel \mathbf{E}$), выражается формулой

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi} E dD. \quad (16.1)$$

Работа, определяемая формулой (16.1), есть полная работа источников поля, которая расходуется как на изменение поля \mathbf{E} , созданного этими источниками совместно со связанными зарядами диэлектрика, так и на поляризацию диэлектрика. Из (16.1) следует, что для перехода от формул термодинамики газов к формулам термодинамики диэлектриков надо сделать замену

$$P \rightarrow -\frac{V}{4\pi} E, \quad V \rightarrow D, \quad (16.2)$$

а дифференциал внутренней энергии записать в виде

$$dU = T dS + \frac{V}{4\pi} E dD. \quad (16.3)$$

Мы считаем объем диэлектрика фиксированным, т. е. пренебрегаем электрострикцией и пьезоэлектрическим эффектом.

Основное термодинамическое тождество в якобианной форме приобретает вид

$$-4\pi \frac{\partial(T, S)}{\partial(E, D)} = 1. \quad (16.4)$$

Представим выражение для работы (16.1) в несколько иной форме — аналогичной форме (15.5) предыдущего параграфа. Пользуясь известным соотношением $\mathbf{D} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{V} \mathbf{p}$, где \mathbf{p} — вектор поляризации (средний дипольный момент одного моля), V — объем одного моля, представим работу δA в виде суммы двух слагаемых

$$\delta A = \delta A' + \delta A'' = -d\left(\frac{VE^2}{8\pi}\right) - E dp. \quad (16.5)$$

Вводя термодинамическую функцию $U^* = U - \frac{VE^2}{8\pi}$, для которой естественными переменными являются S и p , получим для ее дифференциала выражение

$$dU^* = T dS + E dp, \quad (16.6)$$

а условие калибровки абсолютной энтропии запишется в виде

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(E, p)} = -1. \quad (16.7)$$

Стандартная замена для перехода от формул термодинамики газов к термодинамике диэлектриков имеет теперь вид

$$P \rightarrow -E, \quad V \rightarrow p. \quad (16.8)$$

Так же как и в случае магнетиков, следует иметь в виду, что E представляет собой напряженность поля, уже измененную присутствием диэлектрика. Она существенным образом зависит от формы и размеров диэлектрика. Поэтому функция U^* не имеет непосредственного физического смысла внутренней энергии за вычетом энергии электрического поля в вакууме.

Для поляризующихся в электрическом поле сред — диэлектриков — уравнение состояния представляет собой соотношение между вектором поляризации p , напряженностью электрического поля E и температурой. Вид уравнения состояния различен для двух типов диэлектриков — неполярных и полярных. К неполярным диэлектрикам относятся такие, у которых молекулы (атомы, ячейки кристаллической решетки) в отсутствие внешнего поля не имеют дипольных моментов. После включения поля E положительные и отрицательные заряды смещаются в противоположных направлениях, и молекулы приобретают дипольные моменты, причем для не слишком сильных полей возникающая поляризация пропорциональна приложенному полю

$$p = \kappa_e E. \quad (16.9)$$

Величина κ_e называется *электрической восприимчивостью* вещества и для неполярных газообразных диэлектриков не зависит от температуры. Качественно это следует из того, что тепловое движение не влияет на процесс деформации молекул диэлектрика под действием электрического поля, подобно тому как оно не влияет на намагничение диамагнетиков. Уравнение (16.9) и представляет собой уравнение состояния неполярного диэлектрика.

К полярным диэлектрикам относятся такие, элементарные единицы которых (атомы, молекулы) обладают дипольными моментами даже в отсутствие внешнего поля. Однако при $E = 0$ эти дипольные моменты ориентированы хаотически, и вектор поляризации равен нулю. Включение электрического поля E вызывает помимо слабого эффекта деформации молекул преимущественную ориентацию дипольных моментов по направлению поля и создает отличную от нуля поляризацию. Теория поляризации полярных диэлектриков весьма сходна с теорией намагничения парамагнетиков и приводит к результату, аналогичному полученному в § 15:

$$\frac{p}{p_0} = L \left(\frac{p_0 E}{RT} \right), \quad (16.10)$$

где p_0 — поляризация насыщения (достигаемая в пределе $p_0 E/RT \gg \gg 1$), а L — функция Ланжевена, имеющая в этой формуле смысл степени ориентации элементарных диполей и обладающая свойствами, описанными в предыдущем параграфе. В частности, в случае слабых полей и высоких температур $p_0 E/RT \ll 1$, с которым приходится иметь дело в большинстве практически важных задач, функция Ланжевена может быть взята в линейном приближении $L(x) \approx L'(0)x$, и мы действительно получаем, аналогично формуле (15.11) предыдущего параграфа, выражение (16.9), где $\kappa_e = \frac{p_0^2}{RT} L'(0) = \frac{A}{T}$.

Таким образом, имеется некоторое сходство в зависимости восприимчивости от температуры между термодинамикой полярных диэлектриков и парамагнетиков, с одной стороны, и термодинамикой неполярных диэлектриков и диамагнетиков, с другой стороны. В то же время существенное отличие между электрическими и магнитными явлениями заключается в том, что электрическая восприимчивость κ_e для любых диэлектриков положительна, в то время как магнитная восприимчивость диамагнетиков отрицательна.

Таким образом, уравнение состояния и для полярных диэлектриков вдали от области насыщения, и для неполярных диэлектриков может быть записано в единой форме:

$$p = \kappa_e(T)E, \quad (16.11)$$

или

$$D = \varepsilon(T)E, \quad (16.12)$$

где $\varepsilon(T)$ — диэлектрическая проницаемость вещества, равная

$$\varepsilon(T) = 1 + \frac{4\pi}{V} \kappa_e(T). \quad (16.13)$$

Формулы термодинамики диэлектриков весьма сходны с формулами термодинамики магнетиков и могут быть получены из соотношений предыдущего параграфа путем замены $H \rightarrow E$, $M \rightarrow p$ (формальный характер этого соответствия виден из того, что вектор E представляет собой истинную усредненную напряженность микрополя, в то время как вектор H есть некая вспомогательная величина, а истинной усредненной напряженностью магнитного микрополя является индукция B). С помощью этой замены получаем, например, из формулы (15.15) выражение

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p dp. \quad (16.14)$$

Далее, при $p = \text{const}$ напряженность E является линейной функцией температуры для полярных диэлектриков (это следует из формулы

(16.10)) или постоянной для газообразных неполярных диэлектриков. Отсюда следует так же, как для газов, стержней и магнетиков, что теплоемкость C_p зависит только от температуры и первое слагаемое в (16.14) есть полный дифференциал. Коэффициент во втором слагаемом для полярных диэлектриков вдали от области насыщения равен

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T_p}\right)_p = \frac{\kappa'_e p}{\kappa_e^2},$$

а для газообразных неполярных диэлектриков он равен нулю.

В силу этого имеем для полярных диэлектриков

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{\kappa'_e(T)}{\kappa_e^2} p dp = \frac{C_p}{T} dT - \frac{p dp}{A} \quad (16.15)$$

и для неполярных диэлектриков

$$dS = \frac{C_p}{T} dT, \quad (16.16)$$

откуда, интегрируя, находим для полярных диэлектриков

$$S = C_p \ln T - \frac{p^2}{2A} + \text{const}, \quad (16.17)$$

а для неполярных диэлектриков

$$S = C_p \ln T + \text{const}. \quad (16.18)$$

Для функции \tilde{U} в случае полярных диэлектриков на основании (16.6) и (16.15) имеем

$$dU^* = C_p dT, \quad U^* = C_p T + \text{const}. \quad (16.19)$$

Для газообразных неполярных диэлектриков с учетом того, что $(\partial p / \partial T)_E = 0$, получаем

$$dU^* = C_p dT + E dp = C_p dT + \frac{p dp}{\kappa_e},$$

откуда при $\kappa_e = \text{const}$ находим

$$U^* = C_p T + \frac{p^2}{2\kappa_e} + \text{const}. \quad (16.20)$$

Мы предоставляем читателю в качестве упражнения найти разность $C_E - C_p$ и изменение температуры при адиабатической поляризации для случая полярных и неполярных диэлектриков. Некоторые из этих задач будут дополнительно решены в § 19 другим методом. За-

метим, наконец, что для диэлектриков также имеет место „парадокс“, рассмотренный в конце предыдущего параграфа и связанный с непригодностью pE -плоскости вблизи от точки $p = 0, E = 0$.

Задачи.

1. Найти разность $C_E - C_p$ для полярных и неполярных диэлектриков.

$$\text{О т в е т. } C_E - C_p = T \frac{(\kappa'_e)^2}{\kappa_e} E^2 = \begin{cases} 0 - \text{ неполярный диэлектрик,} \\ \frac{AE^2}{T^2} - \text{ полярный диэлектрик.} \end{cases}$$

2. Найти изменение температуры при адиабатическом включении поля E для полярного и неполярного диэлектриков.

$$\text{О т в е т. } \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S = - \frac{\kappa'_e T E}{C_E};$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S = \begin{cases} \frac{AE}{C_E T} - \text{ для полярных диэлектриков,} \\ 0 - \text{ для неполярных диэлектриков.} \end{cases}$$

§ 17. Термодинамика излучения

Рассмотрим замкнутую полость, стенки которой имеют температуру T . Благодаря излучению стенок полость заполнена электромагнитным излучением со всевозможными направлениями распространения, поляризациями и частотами. В равновесном состоянии во всех точках полости устанавливается одинаковая и не зависящая от времени *плотность энергии излучения*, определяемая температурой T . Более того, равноправие всех точек полости и стационарность равновесного состояния подразумевают, что в каждой точке полости устанавливается одинаковое и постоянное распределение энергии по спектру, что позволяет ввести *спектральную плотность энергии* $\rho(\nu, T)$, так что произведение $\rho(\nu, T) d\nu$ есть количество энергии излучения в единице объема с частотами в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Очевидно, между спектральной и объемной плотностью энергии существует следующая связь:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu. \quad (17.1)$$

Внутренняя энергия излучения связана с объемной плотностью соотношением

$$U = u(T) V. \quad (17.2)$$

Заметим, что малое отверстие в стенке полости с хорошей точностью представляет собой модель абсолютно черного тела, так как

излучение, падающее извне на это отверстие, будет частично поглощаться при каждом падении на внутренние стенки полости и практически целиком поглотится, прежде чем когда-либо выйдет из отверстия. В связи с этим равновесное излучение в полости принято называть *абсолютно черным излучением*.

Легко видеть, что спектральная (и объемная) плотность энергии черного излучения не зависит от свойств стенок полости и представляет собой универсальную функцию частоты и температуры (объемная плотность — только температуры).

Действительно, пусть две такие полости с разными материалами стенок, но одинаковой температурой имеют хотя бы для одной частоты ν разные спектральные плотности. Тогда, соединяя их световодом с фильтром, пропускающим свет только частоты ν , мы получили бы сначала поток энергии от одной полости к другой при равенстве температур, а затем от полости с более низкой температурой к полости с более высокой температурой, что запрещено принципами термодинамики (см. § 10).

Введем наряду с функцией $\rho(\nu, T)$ спектральную излучательную способность абсолютно черного тела $\varepsilon(\nu, T)$, определив ее как количество энергии, излучаемой с единицы площади поверхности черного тела за единицу времени. Покажем, что $\varepsilon(\nu, T)$ лишь множителем $c/4$ отличается от функции $\rho(\nu, T)$. Вследствие изотропии черного излучения из каждой точки полости исходит поток энергии, равномерно распределенный по всем направлениям и равный (в расчете на единицу телесного угла) $\frac{c}{4\pi} \rho(\nu, T)$. На единицу площади поверхности полости за единицу времени под углом θ к нормали в телесном угле $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ падает поток энергии $\frac{c}{4\pi} \rho(\nu, T) \cos \theta d\Omega = \frac{c}{2} \rho(\nu, T) \times \sin \theta \cos \theta d\theta$. В равновесном состоянии такое же количество энергии излучается. Интегрируя это выражение по полусфере, получим спектральную излучательную способность

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{c}{2} \rho(\nu, T) \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{c}{4} \rho(\nu, T). \quad (17.3)$$

Интегрируя (17.3) по частотам, получим выражение для полной (интегральной) излучательной способности абсолютно черного тела $E(T)$

$$E(T) = \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu, T) d\nu = \frac{c}{4} u(T). \quad (17.4)$$

Если рассматривать излучение как газ фотонов, то тот факт, что плотность энергии $u(T)$ зависит только от температуры, но не от объе-

ма, делает фотонный газ похожим на насыщенный пар. Действительно, при опускании поршня над паром часть его молекул переходит в жидкую фазу, и при неизменной температуре плотность энергии (или энергии, приходящейся на одну молекулу) остается неизменной. Аналогично можно ожидать, что при сжатии фотонного газа с помощью поршня часть фотонов поглощается стенками полости и поршнем, и плотность энергии остается неизменной. Из наглядных соображений следует поэтому ожидать, что фотонный газ так же, как и насыщенный пар, не пружинит, т. е. давление фотонного газа, подобно давлению насыщенного пара, не зависит от объема, а зависит только от температуры.

Приведенные соображения, конечно, не могут рассматриваться как доказательство и вообще лежат вне рамок термодинамики; однако они поясняют вид уравнения состояния для излучения.

Это уравнение будет нами доказано в § 52 в рамках представления об излучении как о фотонном газе. Оно может быть также получено на основе уравнений классической электродинамики Максвелла и заключается в том, что давление светового излучения, падающего изотропно, т. е. под всевозможными углами, на любую поверхность, равно одной трети объемной плотности энергии и, следовательно, зависит только от температуры:

$$P = \frac{1}{3} u(T). \quad (17.5)$$

Уравнения (17.2) и (17.5) совместно с выражением (11.25) для производной $(\partial U / \partial V)_T$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{T} \right] \quad (17.6)$$

позволяют найти зависимость U от температуры. Подставляя (17.2), (17.5) в (17.6), получаем

$$4u(T) = Tu'(T).$$

Интегрируя, получаем отсюда для объемной плотности энергии формулу

$$u(T) = aT^4, \quad (17.7)$$

а для полной излучательной способности $E(T)$ выражение

$$E(T) = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4. \quad (17.8)$$

Эта формула выражает известный закон *Стефана – Больцмана* для объемной плотности энергии излучения. Численное значение величин a и σ не может быть найдено методами термодинамики. Эксперимен-

тальное значение σ (оно может быть вычислено методами статистической физики, см. § 52) равно

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4).$$

Вычислим энтропию равновесного излучения. Имеем

$$dS = \frac{dU + P dV}{T} = \frac{d(uV) + (1/3)u dV}{T} = \frac{4}{3} aT^3 dV + 4aVT^2 dT,$$

откуда, интегрируя полный дифференциал, находим

$$S = \frac{4}{3} aT^3 V + \text{const.} \quad (17.9)$$

Таким образом, уравнение адиабаты для равновесного излучения имеет вид

$$T^3 V = \text{const.}$$

С помощью (17.9) можно найти теплоемкость

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 4aT^3 V. \quad (17.10)$$

Теплоемкость при постоянном давлении, очевидно, не имеет смысла (так как $P = P(T)$) и формально $C_P = (\delta Q / \delta T)_P = \pm \infty$.

Что касается спектральной плотности энергии излучения $\rho(\nu, T)$, то методами термодинамики ее найти не удастся, и ее определение представляет задачу статистической физики. Однако и в термодинамике удастся получить некоторые важные сведения о виде функции $\rho(\nu, T)$. Эти сведения составляют содержание *закона Вина*, к выводу которого мы теперь и приступим.

Для вывода закона Вина оказывается достаточно воспользоваться соображениями, связанными с размерностями, и законом Стефана – Больцмана.

С точки зрения классической физики в формулу, определяющую спектральную плотность энергии $\rho(\nu, T)$, могут входить величины ν, T и две универсальные постоянные: скорость света в вакууме c и газовая постоянная R . Удобно, впрочем, ввести вместо газовой постоянной связанную с ней *постоянную Больцмана* $k = R/N_A$. Если принять в качестве основных величин энергию (размерность ϵ), длину (размерность λ), время (размерность τ) и температуру (размерность θ), то величины $\rho(\nu, T), \nu, T, c, k$ имеют размерности

$$[\rho] = \epsilon \tau \lambda^{-3}, \quad [\nu] = \tau^{-1}, \quad [T] = \theta, \quad [c] = \lambda \tau^{-1}, \quad [k] = \epsilon \theta^{-1}.$$

Положим, что $\rho(\nu, T)$ с точностью до безразмерного множителя Λ есть произведение некоторых степеней ν, T, c, k :

$$\rho(\nu, T) = \Lambda \nu^m T^n c^p k^q.$$

Приравнявая размерности основных величин в левой и правой частях последнего равенства, получим $m = 2$, $n = 1$, $p = -3$, $q = 1$, и, следовательно, искомая зависимость имеет вид

$$\rho(\nu, T) = \Lambda \frac{kT}{c^3} \nu^2. \quad (17.11)$$

В § 52 мы увидим, что к точно такому же результату приводит классическая статистическая физика, причем оставшийся неопределенный множитель Λ оказывается равным 8π . Закон, выражаемый формулой (17.11), носит название *закона Рэлея – Джинса* и хорошо согласуется с опытом при малых частотах излучения; однако при больших частотах формула Рэлея – Джинса резко расходится с опытными данными, указывающими на то, что $\rho(\nu, T)$ как функция частоты имеет максимум при некоторой частоте и дальше с ростом частоты убывает. Закон Рэлея – Джинса, содержащий утверждение о неограниченном росте $\rho(\nu, T)$ с ростом частоты ν , приводит к абсурдному выводу о том, что объемная плотность энергии в равновесном состоянии $u(T)$ (см. (17.1)) бесконечно велика — парадокс, который в истории физики получил название *ультрафиолетовой катастрофы*.

Чтобы избежать этого парадокса и получить осмысленный результат, приходится выйти за рамки классической физики и допустить, что существует еще одна универсальная постоянная h , не фигурирующая в классических законах, и что она входит в определение $\rho(\nu, T)$. Это значит, что безразмерный множитель Λ не является постоянной величиной, а зависит на самом деле от некоторой комбинации новой постоянной и величин ν и T . Мы можем, не нарушая общности, считать при этом, что в эту комбинацию частота ν входит в первой степени (в противном случае мы возвели бы весь аргумент функции в подходящую степень, чтобы сделать показатель степени при ν равным единице), а температура T в некоторой степени r .

Коэффициент при ν обозначим через h/k . Тогда получим

$$\Lambda = \Lambda \left(\frac{h\nu T^r}{k} \right), \quad \rho(\nu, T) = \Lambda \left(\frac{h\nu T^r}{k} \right) \frac{kT}{c^3} \nu^2.$$

Определим теперь показатель r требованием, чтобы для $u(T)$ выполнялся закон Стефана – Больцмана. Имеем из (17.1)

$$u(T) = \frac{kT}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^2 \Lambda \left(\frac{h\nu T^r}{k} \right) d\nu,$$

или, вводя переменную интегрирования $y = h\nu T^r / k$,

$$u(T) = \frac{k^4 T^{1-3r}}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} y^2 \Lambda(y) dy.$$

Так как вся зависимость от температуры определяется теперь множителем T^{1-3r} , то для согласия с законом Стефана – Больцмана необходимо, чтобы $1 - 3r = 4$, т. е. $r = -1$.

Итак, мы получили для $\rho(\nu, T)$ выражение

$$\rho(\nu, T) = \frac{kT}{c^3} \nu^2 \Lambda\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (17.12)$$

Утверждение, содержащееся в (17.12), называется *законом Вина*.

Нетрудно видеть, что размерность новой постоянной h равна размерности действия $[h] = \varepsilon \tau$. Забегая вперед, заметим, что в статистической физике постоянная h оказывается совпадающей с постоянной Планка, и ее появление в законах излучения связано с существенной ролью в этих явлениях квантовых закономерностей.

Умножая числитель и знаменатель выражения (17.12) на ν , запишем закон Вина в более распространенной форме

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (17.13)$$

Таким образом, закон Вина сводит отыскание функции двух переменных $\rho(\nu, T)$ к отысканию функции одной переменной $f(\nu/T)$ (или $\Lambda(h\nu/kT)$).

Закон Вина позволяет установить важное правило, определяющее положение максимума излучаемой энергии в спектре черного излучения. Дифференцируя (17.12) по ν и приравнявая производную нулю, получим

$$\frac{\partial \rho(\nu, T)}{\partial \nu} = \frac{kT\nu}{c^3} \left[2\Lambda\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + \frac{h\nu}{kT} \Lambda'\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \right] = 0 \quad (17.14)$$

при $\nu = \nu_m$.

Обозначая $h\nu_m / kT = z$, получим уравнение

$$2\Lambda(z) + z\Lambda'(z) = 0. \quad (17.15)$$

Из эксперимента известно, что на кривой, изображающей зависимость ρ от частоты при фиксированной температуре, есть лишь один максимум, и, следовательно, уравнение (17.15) имеет только один положительный корень $z = b$, т. е.

$$h\nu_m / kT = b \quad (17.16)$$

— мы получили закон смещения Вина, который показывает, что с ростом температуры излучающего тела максимум энергии смещается в высокочастотную часть спектра и наоборот.

Подставляя (17.16) в (17.12), получим значение $\rho(\nu, T)$ в максимуме

$$\rho(\nu_m, T) = AT^3, \quad (17.17)$$

где $A = \frac{k^3 b^2}{c^3 h^2} \Lambda(b)$ — постоянная. Значение $\rho(\nu_m, T)$ пропорционально кубу абсолютной температуры.

Подчеркнем еще раз, что установление закона Вина представляет собой максимум того, что может дать термодинамический метод в теории излучения. Точный вид функции $\Lambda(h\nu / kT)$, а следовательно, и численное значение постоянной b в законе смещения и постоянной a в законе Стефана – Больцмана методами термодинамики нельзя найти, и эта задача остается на долю статистического метода.

Задачи.

1. Абсолютно черный шар с радиусом $R = 0,1$ м и начальной температурой $T_1 = 1000$ К охлаждается путем излучения. Окружающая среда имеет $T = 0$ К. За какое время температура шара упадет до $T_2 = 100$ К? Теплоемкость $C = 5 \cdot 10^2$ Дж/(кг · К), плотность $\rho = 8 \cdot 10^3$ кг/м³.

$$\text{О т в е т. } t = \frac{\rho CR}{9\sigma} (T_2^{-3} - T_1^{-3}) = 220 \text{ ч.}$$

2. Найти изотермическую K_T и адиабатическую сжимаемость K_S черного излучения.

$$\text{О т в е т. } K_T = \pm \infty, \quad K_S = 9/4aT^4.$$

§ 18. Термодинамика воды

Мы видели в §§ 15 и 16, что калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии (15.7) и (16.7) становится непригодной вблизи от начала координат MH -плоскости (соответственно pE -плоскости) из-за неоднозначного соответствия между точками этих плоскостей и физическими состояниями системы (состояние $M = 0$, $H = 0$ или $E = 0$, $p = 0$ возможно при любых температурах).

Рассмотрим теперь пример термодинамической системы, для которой калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$ (см. (4.1)) не может быть использована в окрестностях некоторой линии. Тогда применение PV - и TS -плоскостей для описания термодинамических свойств весьма неудобно и явно не адекватно физической сути проблемы.

Следует, однако, подчеркнуть, что речь идет о довольно редких исключениях (например, вода и еще некоторые жидкости, а также не-

которые твердые вещества), причем непригодность калибровки (4.1) относится лишь к небольшой части PV -плоскости. Для большинства же термодинамических систем на большей части и TS -плоскости, и плоскости „обобщенная сила — обобщенная координата“ калибровка эта является пригодной и применение метода якобианов для решения конкретных задач — допустимым.

Большинство термодинамических формул, полученных в §§ 1—11, справедливы не только для газов, но и для жидкостей. Однако в случае жидкостей значительно труднее извлечь из общих термодинамических формул конкретные результаты, поскольку не существует универсального уравнения состояния, пригодного для всех жидкостей — в противоположность идеальным газам, для которых справедливо уравнение $RT = PV$, и реальным газам, свойства которых приближенно описываются уравнением Ван-дер-Ваальса. Для жидкостей можно лишь качественно указать некоторые общие их свойства (например, то, что их сжимаемость по сравнению с газами очень мала), в то время как остальные свойства жидкостей весьма индивидуальны и описываются чаще всего эмпирическими соотношениями, различными для разных жидкостей.

Мы ограничимся качественным рассмотрением термодинамических свойств воды и некоторых других жидкостей, например иодистого серебра, для которых характерной чертой является так называемая *тепловая аномалия* — изобарический коэффициент теплового расширения при некоторой температуре T_0 меняет знак. Так, для воды производная $(\partial V / \partial T)_P$ положительна при $t > 4^\circ\text{C}$, отрицательна при $t < 4^\circ\text{C}$ и равна нулю при $t = 4^\circ\text{C}$.

Для веществ с такой аномалией калибровка (4.1) становится невозможной в точках аномалии. Действительно, физическим принципом, справедливым для любых однородных физических систем, является основное термодинамическое тождество

$$dU = T dS - P dV.$$

Условие полного дифференциала дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (18.1)$$

или

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}. \quad (18.2)$$

Однако для того чтобы получить калибровку (4.1), следовало бы разделить последнее равенство на якобиан

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

обращающийся в нуль в точках аномалии; в связи с этим в этом параграфе указанная калибровка не используется.

Рассмотрим термодинамические свойства воды на TV -плоскости. Заметим, что якобиан преобразования от PV - к TV -плоскости равен

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (18.3)$$

и обращается в нуль на линии аномалий L (рис. 30). Это делает особенно поучительным рассмотрение термодинамических свойств воды, так как в этой ситуации становится несправедливой теорема о взаимно однозначном соответствии между точками малых областей TV - и PV -плоскостей.

Найдем качественно вид изобар и адиабат на TV -плоскости. Угловой коэффициент изобары на TV -плоскости равен

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{(\partial V / \partial T)_P};$$

он является положительным выше линии L , отрицательным ниже нее и обращается в $\pm \infty$ на самой линии L (см. рис. 30). Следовательно, изобары пересекают линию L , имея вертикальную касательную, и сама линия L является геометрическим местом точек, в которых объем при $P = \text{const}$ имеет минимальное значение.

Обратимся теперь к рассмотрению адиабат на TV -плоскости. Согласно (18.1) имеем для углового коэффициента адиабаты

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \\ &= \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (18.4)$$

Так как $(\partial P / \partial V)_T < 0$, то выше линии L адиабаты имеют отрицательный наклон к оси объемов, а ниже ее — положительный. Убедимся в том, что линия L является изотермой. Действительно, допустим, что на некотором участке линия L на TV -плоскости имеет, например, отрицательный наклон. Тогда согласно (18.4) в области, лежащей ниже линии L , найдется адиабата (рис. 31), которая в некоторой точке пересечет линию L (эта адиабата имеет положительный наклон). В точке пересечения она будет иметь горизонтальную касательную, а в области выше линии L ее наклон станет отрицательным. Таким образом, адиабата $S = \text{const}$ на TV -плоскости имела бы в этом случае макси-

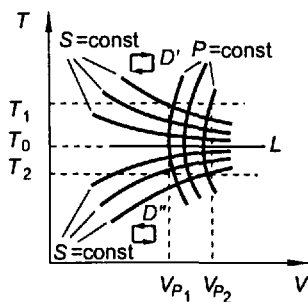


Рис. 30

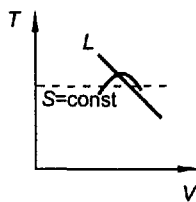


Рис. 31

мум и пересекалась бы с некоторыми изотермами в двух точках, что противоречит принципу энтропии. Совершенно так же, если бы линия L имела на некотором участке положительный наклон, то некоторые адиабаты имели бы вблизи от линии L точки минимума и также пересекались бы дважды с изотермами. Таким образом, линия L является изотермой и, как это следует из (18.4), одновременно предельной адиабатой с наклоном $(\partial T / \partial V)_S = 0$. Картина адиабат и изобар на TV -плоскости имеет вид, изображенный на рис. 30.

Интересно отметить, что требование того, чтобы линия L была изотермой, приводит к равенству $(\partial V / \partial T)_P = f(T)$, интегрируя которое, получаем несколько неожиданный вид уравнения состояния $V = f_1(T) + f_2(P)$; этот вид, однако, должен быть справедливым только в малой окрестности линии L (в малой окрестности температуры T_0). Этот результат согласуется с часто применяемым эмпирическим уравнением состояния жидкости $V = V_0[1 + \alpha(T - 273) - K_T P]$.

Рассмотрим теперь кажущийся парадокс, указанный Зоммерфельдом [1].

Умножая обе части (18.2) на якобиан $\partial(V, S) / \partial(T, P)$, получим

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\delta P} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (18.5)$$

где $(\delta Q / \delta P)_T$ — тепло, которое нужно подвести или отвести при изменении давления на единицу, чтобы температура оставалась постоянной. Представим себе цикл Карно, в котором вода служит рабочим веществом, причем температура нагревателя выше 4°C , а температура холодильника ниже 4°C . Тогда на участке изотермического расширения давление падает, $\delta P < 0$ и, с другой стороны, $(\partial V / \partial T)_P > 0$. Следовательно, согласно (18.5) $\delta Q > 0$ — тепло подводится к рабочему веществу. На участке изотермического сжатия давление растет, $\delta P > 0$, но $(\partial V / \partial T)_P < 0$. Следовательно, и на этом участке $\delta Q > 0$. Так как остальные процессы в цикле Карно адиабатические, то мы получили

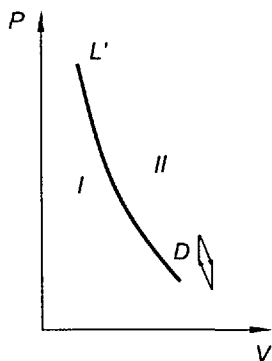


Рис. 32

машину, которая все подведенное тепло трансформирует в работу, т. е. вечный двигатель второго рода, что запрещено законами термодинамики. Разрешение „парадокса“ следует немедленно из рассмотрения рис. 30. Как видно из него, не существует адиабат, соединяющих изотермы, лежащие выше и ниже изотермы L , и, следовательно, цикл Карно с температурой нагревателя $T_1 > T_0$ и температурой холодильника $T_2 < T_0$ невозможен.

Рассмотрим теперь термодинамическое поведение воды на PV -плоскости. Здесь изотерма-адиабата L изображается круто спадающей, благодаря малой сжимаемости воды, кривой L' , делящей PV -плоскость на две части — I и II (рис. 32). Легко видеть, что область I представляет собой нефизическую область: точкам этой области не соответствуют никакие реально существующие состояния жидкой воды. Это следует из того, что, как видно на рис. 30, при каждом фиксированном давлении P существует минимальный объем V_P , соответствующий точке пересечения изобары $P = \text{const}$ с изотермой L .

Наоборот, каждой точке области II соответствуют два различных физических состояния. Действительно, из рис. 30 видно, что каждая изохора пересекается с изобарой в двух точках, имеющих разные ординаты T_1 и T_2 , и, следовательно, две разные точки TV -плоскости переходят в одну и ту же точку PV -плоскости, лежащую в области II .

Отметим еще одно любопытное свойство двузначного соответствия. Если рассмотреть на PV -плоскости в двукратно вырожденной области II не точку, а малый круговой процесс, то ему соответствуют два разных круговых процесса на TV -плоскости — один, лежащий выше, и другой, лежащий ниже линии L . Покажем, что эти два цикла на TV -плоскости имеют противоположные направления обхода.

Рассмотрим в области II PV -плоскости малый круговой процесс D (см. рис. 32), состоящий из двух изотерм и двух изохор с направлением обхода по часовой стрелке $\delta A > 0$. На TV -плоскости ему соответствуют два цикла — D' и D'' на рис. 30. Площади обоих циклов определяются формулой

$$\delta T \delta V = \delta P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \delta V = \delta A \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V.$$

Мы воспользовались тем, что на каждой изохоре можно приближенно для малого цикла заменить δT на $\delta P (\partial T / \partial P)_V$. Но для цикла D' , лежащего выше линии L , величина $(\partial T / \partial P)_V$ положительна, и так как $\delta A > 0$, то положительна и его площадь. Следовательно, цикл D' обходится по часовой стрелке. Для цикла D'' , лежащего ниже линии L , все

обстоит противоположным образом, и он обходится против часовой стрелки.

Итак, круговой процесс, работающий по схеме тепловой машины, дающий выигрыш в работе $A > 0$, изображается на TV -плоскости замкнутой кривой с направлением обхода по часовой стрелке, если он лежит выше линии L , и с направлением обхода против часовой стрелки, если он лежит ниже линии L . Для кругового процесса, работающего по схеме холодильной машины — $A < 0$, все направления обхода меняются на противоположные.

Цикл Карно с изотермой нагревателя и холодильника T_0 вырождается в отрезок изотермы-адиабаты L .

Итак, пользование PV -плоскостью для изображения термодинамических свойств воды мало удобно ввиду отсутствия взаимно однозначного соотношения между физическими состояниями воды и точками этой плоскости. Еще хуже обстоит дело с использованием TS -плоскости. Изотерма-адиабата L на этой плоскости вообще не может быть изображена как двумерный континуум — она вырождается в точку. Поэтому наиболее адекватна физике явлений в этом случае TV -плоскость. Заметим, однако, что состояния жидкой воды, далекие от точек аномалии, вполне могут рассматриваться на PV - и TS -плоскостях, и пользование калибровкой $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$ для таких состояний допустимо.

Задача.

Исследовать пригодность TP - и SP -плоскостей в окрестности изотермы-адиабаты L для описания термодинамического поведения воды. Изобразить качественно адиабаты и изохоры на TP -плоскости и изотермы и изохоры на SP -плоскости.

§ 19. Термодинамический потенциал. Метод термодинамических функций

В §§ 6 и 13 мы ввели три термодинамических потенциала.

Внутренняя энергия (адиабатический потенциал), для которой естественными переменными являются S и V ,

$$U = U(S, V), \quad dU = T dS - P dV, \quad (19.1)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

Свободная энергия (изотермический потенциал), для которой естественными переменными являются T и V ,

$$F(T, V) = U - TS, \quad dF = -S dT - P dV, \quad (19.2)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Энтальпия, для которой естественными переменными являются S и P ,

$$W(S, P) = U + PV, \quad dW = T dS + V dP, \quad (19.3)$$

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S.$$

Преобразования $F = U - TS$ и $W = U + PV$ называются *касательными* преобразованиями или *преобразованиями Лежандра* (по переменным T, S и P, V соответственно) и дают общий метод получения новых термодинамических функций.

Имеется еще одна пара переменных, а именно T и P , которую можно составить из двух пар T, S и P, V , беря по одной переменной из каждой пары. Для того чтобы получить характеристическую термодинамическую функцию для этих переменных, сделаем с U преобразование Лежандра по обоим парам переменных T, S и P, V , т. е. прибавим к левой и правой частям равенства (19.1) величину $d(PV - TS)$. Тогда получим *термодинамический потенциал* Гиббса (или просто термодинамический потенциал), для которого естественными переменными являются T и P :

$$\Phi = U - TS + PV = F + PV = W - TS, \quad d\Phi = -S dT + V dP, \quad (19.4)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T.$$

Зная любую из термодинамических функций в своих переменных, мы можем в принципе найти все термодинамические свойства системы, включая ее теплоемкость, и уравнение состояния.

Так, например, зная $\Phi(T, P)$, находим по формуле $S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P$ энтропию и, следовательно, теплоемкость $C_P = T(\partial S / \partial T)_P$, а из формулы $(\partial \Phi / \partial P)_T = V$ находим связь между P, V, T , т. е. уравнение состояния.

Следует, однако, подчеркнуть, что, с другой стороны, термодинамика дает нам только соотношения между термодинамическими функциями и их производными, позволяющие решить ряд конкретных термодинамических задач, если хотя бы одна термодинамическая функция известна. Нахождение же явного вида любой термодинамической функции требует знания уравнения состояния и зависимости теплоемкости от температуры. (Напоминаем, что производные типа $(\partial C_V / \partial V)_T$, $(\partial C_P / \partial T)_T$ и т. д. могут быть найдены термодинамическим методом.) Действительно, уже для нахождения внутренней энергии U требуется знание производных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Таким образом, соотношение между информацией, которую содержат термодинамические потенциалы (U , F , W , Φ), с одной стороны, и информацией, содержащейся в уравнении состояния и в зависимости теплоемкости от температуры, с другой стороны, имеет двойственный характер.

Зная термодинамические функции в своих переменных, мы можем с помощью термодинамических соотношений получить полную термодинамическую информацию о системе и, в частности, найти вид уравнения состояния и теплоемкость, а также сжимаемость, коэффициент объемного расширения и любые термодинамические коэффициенты. Мы увидим, что в статистической физике используется именно такой путь — вычисляются независимым образом по формулам статистической физики термодинамические функции, после чего с помощью термодинамических соотношений (19.1)—(19.4) находится уравнение состояния и теплоемкость.

С другой стороны, для нахождения термодинамических функций в рамках термодинамики необходимо знать уравнение состояния и зависимость теплоемкости от температуры. Вид этих зависимостей должен быть почерпнут из статистической физики или из опыта.

Заметим, что многие соотношения между термодинамическими коэффициентами, полученные нами в § 11 методом якобианов, могут быть найдены еще проще на основе того, что выражения для dU , dF , dW , $d\Phi$ представляют собой полные дифференциалы. Так, формула (11.11) представляет собой условие того, что $d\Phi(T, P)$ есть полный дифференциал, а формула (11.10) — условие того, что $dF(T, V)$ есть полный дифференциал.

Заметим, однако, что уравнение состояния, энтропия и теплоемкости находятся путем простого дифференцирования только в случае, если термодинамические потенциалы заданы как функции своих аргументов. Если же термодинамический потенциал задан в чужих переменных, то задача сводится к дифференциальному уравнению в частных производных, для решения которого требуется указать некоторое граничное условие.

Полезно отметить, что случаи, когда термодинамическая функция задана в чужих переменных, можно разделить на два типа (мы ограничиваемся рассмотрением таких случаев, когда из двух аргументов термодинамической функции только один „чужой“).

Случай I. Аргумент T заменен на S или наоборот. В этом случае необходимое граничное условие дает принцип Нернста, согласно которому энтропия при $T = 0$ равна нулю.

Пусть, например, нам задана внутренняя энергия как функция T и V вместо S и V . Так как переменные T , V являются собственными переменными свободной энергии, перейдем к своему, для этих переменных, потенциалу, используя связь между U и F :

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (19.5)$$

Это уравнение называется *уравнением Гиббса – Гельмгольца*. Для его интегрирования поделим обе части на T^2 и представим полученное уравнение в виде

$$\frac{T(\partial F / \partial T)_V - F}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = - \frac{U}{T^2}, \quad (19.6)$$

откуда имеем

$$F = -T \int_0^T \frac{U(T', V)}{(T')^2} dT' + \varphi(V)T, \quad (19.7)$$

где $\varphi(V)$ — произвольная функция объема. Для ее определения вычисляем энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \int_0^T \frac{U(T', V)}{(T')^2} dT' + \frac{U(T, V)}{T} - \varphi(V) = \psi(T, V) - \varphi(V), \quad (19.8)$$

откуда согласно принципу Нернста находим $\varphi(V) = \psi(0, V)$ и тем самым получаем свободную энергию как функцию своих переменных T и V .

Аналогичным образом могут быть рассмотрены случаи, когда свободная энергия задана как функция S и V , энтальпия как функция T и P и потенциал Гиббса как функция S и P . Во всех этих случаях принцип Нернста позволяет найти один из термодинамических потенциалов в своих переменных и, следовательно, получить полную термодинамическую информацию о системе. Следует, однако, оговориться, что выполнение намеченной выше программы перехода к своему потенциалу иногда не может быть осуществлено, если исходный, заданный в чужих переменных, потенциал известен в некотором диапазоне параметров и экстраполяция к $T \rightarrow 0$ невозможна. Тогда становится невозможным использование принципа Нернста.

Простейший пример дает нам идеальный газ, для которого U в переменных T , V выражается формулой $U = C_V T$ и интеграл в формулах (19.7) и (19.8) оказывается расходящимся (C_V для идеального газа при $T \rightarrow 0$ стремится к постоянной $3R/2$, см. § 40). Это значит, что понятие идеального газа непригодно в области очень низких температур. На это указывает и формула энтропии идеального газа (4.5), которая

формально приводит к $S \rightarrow -\infty$ при $T \rightarrow 0$ в противоречии с принципом Нернста. Все сказанное, естественно, не значит, что мы не можем найти свободную энергию идеального газа, а указывает лишь на то, что информация, заключающаяся в формуле $U = C_V T$, для этого недостаточна (свободную энергию можно найти по формуле $F = U - TS$, поскольку нам известна энтропия).

Случай II. Аргумент P заменен на V или наоборот. Например, пусть свободная энергия известна как функция T и P вместо T и V . Мы убедимся в том, что такая информация почти бесполезна для нахождения термодинамических свойств системы. Переходя к своему для переменных T, P потенциалу Гиббса, имеем

$$F(T, P) = \Phi - PV = \Phi - P \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (19.9)$$

Деля обе части этого равенства на P^2 и интегрируя, получим

$$\Phi = -P \int_0^P \frac{F(T, P') dP'}{(P')^2} + P\varphi(T),$$

откуда находим

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = P \int_0^P \frac{F(T, P') dP'}{(P')^2} - P\varphi'(T)$$

и убеждаемся, что принцип Нернста позволяет лишь найти $\varphi'(0)$, что, очевидно, почти не увеличивает наших сведений о системе. Поэтому формула (19.9) позволяет только судить о зависимости Φ от давления. В частности, дифференцируя обе части по P , находим

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = - \int_0^P \frac{F(T, P') dP'}{(P')^2} - \frac{F(T, P)}{P} + \varphi(T), \quad (19.10)$$

и только сжимаемость

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{F'_P(T, P)}{P}$$

может быть найдена однозначно без неопределенного слагаемого $\varphi(T)$.

Подчеркнем в заключение, что метод исследования термодинамических систем с помощью термодинамических функций является наиболее удобным в настоящее время для решения конкретных термодинамических задач. Этот метод был создан Дж. У. Гиббсом. Некоторые дополнительные аспекты этого метода будут нами рассмотрены в § 24.

Приведем примеры решения термодинамических задач с помощью метода термодинамических функций.

Задачи.

1. Найти количество тепла, выделяющееся (поглощенное) в диэлектрике при изотермическом включении поля с напряженностью E (см. § 16).

Решение. Выберем в качестве независимых переменных T и E ($V = \text{const}$). Переходя от внутренней энергии U (см. (16.3)) к потенциалу Гиббса $\Phi = U - TS - \frac{VED}{4\pi}$, получим

$$d\Phi = -S dT - \frac{V}{4\pi} D dE.$$

Интегрируя это выражение при $T = \text{const}$ и пользуясь соотношением $D = \epsilon(T)E$, находим

$$\Phi(T, E) = \Phi(T, 0) - \frac{V}{8\pi} \epsilon E^2.$$

Так как $S = -(\partial\Phi / \partial T)_E$, получаем

$$S(T, E) = S(T, 0) + \frac{V}{8\pi} \epsilon'(T) E^2,$$

откуда имеем

$$Q_T = T[S(T, E) - S(T, 0)] = \frac{V T \epsilon'(T) E^2}{8\pi}.$$

Для неполярных диэлектриков ($\epsilon = \text{const}$) получаем $Q_T = 0$, для полярных диэлектриков $\epsilon(T) = 1 + A/T$, $\epsilon'(T) = -A/T^2$ и $Q_T = -VAE^2 / 8\pi T$. Отрицательный знак Q_T указывает на то, что тепло выделяется. Легко дать наглядную физическую интерпретацию этого эффекта, исходя из молекулярных представлений. При включении поля над диэлектриком совершается работа. Вместе с тем потенциальная энергия диполей уменьшается, поскольку они ориентируются вдоль поля. Поэтому кинетическая энергия, а с ней и температура должны были бы возрастать. Так как процесс идет при $T = \text{const}$, то тепло должно отдаваться при этом термостату.

2. Показать, что для равновесного излучения потенциал Гиббса равен нулю.

3. Что можно сказать об уравнении состояния системы, для которой потенциал Гиббса равен нулю?

$$\text{Отв. } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad P = f(T).$$

4. Стержень с начальной длиной l_0 растягивается силой f . Найти тепло, выделяемое (поглощенное) стержнем. Дать решение с помощью свободной энергии $F(T, l)$ и с помощью потенциала Гиббса $\Phi(T, f)$.

$$\text{Отв. } Q_T = \alpha T l_0 f \left(1 + \frac{f}{2E\sigma} \right) \approx \alpha T l_0 f.$$

§ 20. Термодинамика плазмы

Мы рассмотрим в этом параграфе термодинамику сильно ионизированного газа, в котором подавляющая доля частиц обладает элект-

рическим зарядом (электроны и ионы). Микроскопическая теория плазмы, основанная на статистической физике, будет рассмотрена в §§ 49, 66. Следует подчеркнуть, что плазменное состояние вещества весьма распространено в окружающей нас Вселенной — вещество звезд, ионосферы планет представляют собой плазму. В земных условиях мы сталкиваемся с плазмой при изучении газового разряда, пламени, взрывных волн, а также в связи с проблемами конструирования магнитогидродинамических генераторов и термоядерных реакторов.

В высокотемпературной плазме с температурами порядка 10^5 К и выше частицы плазмы излучают много квантов, вследствие чего существенную долю энергии плазмы составляет энергия излучения. Для грубой оценки (по порядку величины) температуры, при которой кинетическая энергия частиц становится сравнимой с энергией излучения, можно положить, что при этой температуре давление излучения $(1/3) \sigma T^4$ становится сравнимым с газокинетическим давлением в плазме P , откуда получаем оценку $T \sim (P/\sigma)^{1/4}$. При давлении порядка 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. это дает температуру порядка 10^4 — 10^5 К. Мы ограничимся в этом параграфе рассмотрением низкотемпературной плазмы, пренебрегая ролью излучения. Как будет показано в § 66 для разреженной плазмы, в выражении для внутренней энергии возникает добавка к внутренней энергии идеального газа, связанная с кулоновским взаимодействием частиц плазмы, имеющая вид $\Delta U = -AN^{3/2} / (T^{1/2}V^{1/2})$, $A = \text{const}$. Отрицательный знак этой добавки объясняется преобладанием сил притяжения над силами отталкивания. Это преобладание связано с тем, что каждый ион в плазме окружен „облаком“ зарядов противоположного знака.

Полная внутренняя энергия одного моля равна

$$U = U_{\text{ид}} + \Delta U = C_V T - \frac{A}{T^{1/2}V^{1/2}}. \quad (20.1)$$

Мы получили выражение для внутренней энергии в чужих переменных T , V (вместо S , V). В соответствии с общими принципами, изложенными в § 19, мы должны перейти к описанию термодинамических свойств плазмы с помощью своей термодинамической функции для переменных T , V , а именно свободной энергии F . Используем для этой цели уравнение Гиббса – Гельмгольца и вытекающее из него соотношение

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + \varphi(V)T \quad (20.2)$$

$\varphi(V)$ — произвольная функция объема.

Мы сталкиваемся, однако, с затруднением, отмеченным в § 19. Выражение (20.1), содержащее внутреннюю энергию идеального газа, не

может быть экстраполировано в область $T \rightarrow 0$, и для определения $\varphi(V)$ нельзя воспользоваться принципом Нернста. Интегрирование в (20.2) приводит к выражению

$$F(T, V) = -C_V T \ln T - \frac{2A}{3T^{1/2}V^{1/2}} + \varphi(V)T, \quad (20.3)$$

непригодному при $T \rightarrow 0$. Функция $\varphi(V)$ может, тем не менее, быть определена с помощью предельного перехода $V \rightarrow \infty$ при $T = \text{const}$, так как для очень разреженной плазмы выражение $-C_V T \ln T + \varphi(V)T$ должно совпасть со свободной энергией идеального газа (поправка на кулоновское взаимодействие в этом пределе исчезает). Следовательно, из (20.3) получаем

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2}{3} \frac{A}{T^{1/2}V^{1/2}}, \quad (20.4)$$

откуда по формулам $S = -(\partial F / \partial T)_V$ и $P = -(\partial F / \partial V)_T$ получим энтропию

$$S = S_{\text{ид}} - \frac{1}{3} \frac{A}{T^{3/2}V^{1/2}} \quad (20.5)$$

и уравнение состояния

$$P = P_{\text{ид}} - \frac{1}{3} \frac{A}{T^{1/2}V^{3/2}} \quad (20.6)$$

разреженной плазмы. Дифференцируя формулу (20.5), находим теплоемкость C_V плазмы

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = (C_{\text{ид}})_V + \frac{1}{2} \frac{A}{T^{3/2}V^{1/2}}. \quad (20.7)$$

Формула (20.6) показывает, что давление в плазме меньше, чем в идеальном газе, что объясняется так же, как и отрицательный знак поправки ΔU , преобладанием в плазме сил притяжения между ионами. Формула (20.7) указывает на то, что теплоемкость плазмы больше, чем у идеального газа. Это является следствием того, что тепло, подводимое к плазме при $V = \text{const}$, тратится не только на увеличение кинетической энергии частиц, но и на увеличение потенциальной энергии сил взаимодействия между частицами плазмы.

Разность $C_P - C_V$ для плазмы может быть найдена по формуле (11.23)

$$C_P - C_V = - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = R \frac{\left(1 + \frac{A}{6RT^{3/2}V^{1/2}} \right)^2}{1 - \frac{A}{2RT^{3/2}V^{1/2}}},$$

или с точностью до малых величин порядка $A/(RT^{3/2}V^{1/2})$

$$C_P - C_V = R \left(1 + \frac{5}{6} \frac{A}{RT^{3/2}V^{1/2}} \right). \quad (20.8)$$

Найдем, наконец, изменение температуры при адиабатическом процессе в плазме. Согласно формуле (11.12)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{P}{(C_{\text{ид}})_V} \frac{1 + A / (6RT^{3/2}V^{1/2})}{1 + A / [2(C_{\text{ид}})_V T^{3/2}V^{1/2}]}$$

В частности, для одноатомного газа $(C_{\text{ид}})_V = (3/2)R$, и с точностью до малых величин первого порядка получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{3P}{2R} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{A}{RT^{3/2}V^{1/2}} \right). \quad (20.9)$$

Задача.

Найти количество тепла, необходимое для нагревания одного моля плазмы при $P = \text{const}$ от температуры T_1 до T_2 (с точностью до малых порядка $A/[RT^{3/2}V^{1/2}]$), и работу, совершенную плазмой.

$$\text{О т в е т. } Q_P = \frac{5}{2} R \left[1 + \frac{8}{15} \frac{AP^{1/2}}{R^{3/2} T_1 T_2} \right] (T_2 - T_1),$$

$$A_P = R \left[1 + \frac{1}{3} \frac{AP^{1/2}}{R^{3/2} T_1 T_2} \right] (T_2 - T_1).$$

§ 21. Поливариантные системы.

Магнитострикция и пьезомагнитный эффект

Подведем некоторые итоги изложенному в предыдущих параграфах, в которых мы рассматривали термодинамику различных моновариантных, имеющих одну механическую степень свободы, систем. В общем случае произвольной моновариантной системы основное термодинамическое тождество записывается в виде

$$dU = T dS - X dx \quad (21.1)$$

или с помощью якобиана в виде

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(X, x)} = 1, \quad (21.2)$$

где величина X называется обобщенной силой, а x — обобщенной координатой (в случае стержня $X = -f$, $x = l$, в случае магнетика $X = -H$, $x = M$ и т. д.).

Заметим, что для моновариантных систем второе начало термодинамики, утверждающее, что выражение $\delta Q / T$ есть полный дифференциал, строго говоря, не является в полном объеме постулатом, а есть частично следствие известной математической теоремы о том, что линейное дифференциальное выражение для двух переменных $dU + X dx$ всегда имеет интегрирующий делитель. Постулат, который мы вводим в термодинамике, заключается в том, что этот интегрирующий делитель мы отождествляем с температурой.

Мы можем для произвольной моновариантной системы записать также таблицу термодинамических коэффициентов

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T & \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S & \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_X \end{pmatrix} \quad (21.3)$$

и выразить 9 коэффициентов через 3 коэффициента — наиболее легко измеримые или легко находимые в статистической физике, выбранные в качестве независимых. Определение свободной энергии $F = U - TS$ остается в силе и для произвольных моновариантных систем, а определения энтальпии и потенциала Гиббса обобщаются очевидным образом:

$$W = U + Xx, \quad \Phi = U - TS + Xx.$$

Перейдем теперь к рассмотрению систем, имеющих несколько механических, нетепловых степеней свободы, — так называемых *поливариантных систем*. Выражение для элементарной работы имеет для таких систем вид

$$\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i, \quad (21.4)$$

где X_i — обобщенная сила, сопряженная с i -й обобщенной координатой x_i , и n — число механических степеней свободы. Принцип энергии по-прежнему выражается уравнением

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - \sum_{i=1}^n X_i dx_i. \quad (21.5)$$

Мы могли бы, подобно тому как это было сделано для моновариантных систем, сформулировать принцип температуры и принцип эн-

ропии и для поливариантных систем. При этом условная температура τ и условная энтропия σ оказались бы функциями всех обобщенных координат x_i и обобщенных сил X_i . Однако симметрия между PV -описанием и $\tau\sigma$ -описанием состояний исчезает для поливариантных систем, так как вместо пары P, V имеется n пар механических параметров X_i, x_i , в то время как тепловая степень свободы остается единственной и в случае поливариантной системы (одна пара сопряженных тепловых величин τ, σ). Поэтому в случае поливариантной системы целесообразно непосредственно перенести в теорию в качестве постулата соотношение $\delta Q = T dS$. Следует особенно обратить внимание на то, что для поливариантных систем утверждение о том, что выражение

$dU + \sum_{i=1}^n X_i dx_i$ имеет интегрирующий делитель, уже не есть триви-

альное следствие математических теорем, а представляет собой истинный постулат, согласно которому для обратимых процессов выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \sum_{i=1}^n X_i dx_i}{T} \quad (21.6)$$

есть полный дифференциал.

Основное термодинамическое тождество запишется в виде

$$dU = T dS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i. \quad (21.7)$$

Условием того, что правая часть этого равенства есть полный дифференциал функции $U(S, x_1, x_2, \dots, x_n)$, является справедливость соотношений

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(X_i, x_i)} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (21.8)$$

$$\frac{\partial(X_j, x_j)}{\partial(X_i, x_i)} = -1 \quad (i \neq j = 1, 2, \dots, n). \quad (21.9)$$

Таким образом, вместо одного равенства $\partial(T, S) / \partial(X, x) = 1$ в случае моновариантной системы основное термодинамическое тождество дает нам в случае n -вариантной системы $n + \frac{n(n-1)}{2} = \frac{n(n+1)}{2}$ равенств (21.8) и (21.9).

Для поливариантных систем определение свободной энергии $F = U - TS$ остается прежним. Энтальпию W и термодинамический потенциал Φ определим формулами

$$W = U + \sum_{i=1}^n X_i x_i, \quad \Phi = U - TS + \sum_{i=1}^n X_i x_i = F + \sum_{i=1}^n X_i x_i.$$

Заметим, что мы можем проделать преобразование Лежандра над U или F не по всем обобщенным координатам, а только по части их, добавив к U или F слагаемое $\sum_{i=1}^m X_i x_i$ ($m < n$).

Тогда мы получим ряд новых термодинамических функций, для которых естественными переменными будут частично обобщенные силы X_i ($i = 1, \dots, m$) и частично обобщенные координаты x_i ($i = m + 1, m + 2, \dots, n$). Эти функции не имеют специальных названий, но пользование ими иногда может быть удобным.

Рассмотрим в качестве простого примера бивариантную систему — стержень в магнитном поле. Выражение для работы имеет вид

$$\partial A = -f dl - H dM, \quad (21.10)$$

т. е. мы имеем

$$X_1 = -f, \quad x_1 = l, \quad X_2 = -H, \quad x_2 = M.$$

Равенства

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(X_1, x_1)} = 1, \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(X_2, x_2)} = 1 \quad (21.11)$$

вновь дадут нам ранее полученные результаты — выражения для изменения температуры или при адиабатическом растяжении стержня с дополнительным условием постоянства намагничения, или при размагничивании стержня с постоянной длиной. Для рассмотрения интересующих нас физических эффектов удобно перейти от переменных l, M к переменным f и H . Для этой цели введем энтальпию W^* :

$$W^* = U^* - f l - HM, \quad dW^* = T dS - l df - M dH. \quad (21.12)$$

Условием того, что правая часть есть полный дифференциал при $S = \text{const}$, является равенство

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{S, f} = \left(\frac{\partial M}{\partial f} \right)_{S, H}. \quad (21.13)$$

Производная, стоящая в левой части (21.13), характеризует явление адиабатической магнитострикции: деформацию стержня (удлинение или сокращение его) при изменении магнитного поля. Производная, стоящая в правой части (21.13), связана с адиабатическим пьезомагнитным эффектом — эффектом намагничивания (размагничивания) стержня при действии растягивающей (сжимающей) силы. Аналогично, вводя потенциал Гиббса $\Phi^* = U^* - TS - f l - HM$, из выражения

$$d\Phi^* = -S dT - l df - M dH \quad (21.14)$$

получим

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{T, f} = \left(\frac{\partial M}{\partial f}\right)_{T, H} \quad (21.15)$$

— связь между изотермической магнитострикцией и изотермическим пьезомагнитным эффектом. Соотношения (21.13) и (21.15) без всякого анализа внутреннего (молекулярного) механизма явлений указывают на глубокую физическую связь этих эффектов. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект могут существовать только одновременно, т. е. если для некоторого стержня $(\partial M / \partial f)_{S, H} = 0$, то и $(\partial l / \partial H)_{S, f} = 0$ (аналогично и при $T = \text{const}$).

Далее, соотношения (21.13) и (21.15) указывают на связь между направлениями обоих эффектов. Если при увеличении растягивающей силы намагничение стержня возрастает $(\partial M / \partial f)_{S, H} > 0$, то стержень удлинится при увеличении напряженности поля, $(\partial l / \partial H)_{S, f} > 0$, и наоборот. В природе существуют вещества и того, и другого типа.

Два других условия, вытекающих из (21.12),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S, f} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{H, f}$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_{S, H} = -\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{H, f}$$

описывают уже известные нам эффекты: охлаждение при адиабатическом размагничивании (§ 15) и изменение температуры стержня при адиабатическом растяжении (§ 14).

Два других условия, вытекающих из (21.14),

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial f}\right)_{T, H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{T, H} = T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{f, H} = l_0 \alpha T,$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta H}\right)_{T,f} = T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,f} = T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{f,H} = HT\chi'_m$$

связывают тепловой эффект при деформации и намагничивании с коэффициентом линейного расширения и производной от магнитной восприимчивости соответственно.

Еще один интересный пример бивариантной системы дает нам вещество, находящееся одновременно в электрическом и магнитном полях. Определим энтальпию W^* формулой $W^* = U^* - HM - pE$. Имеем

$$dW^* = T dS - M dH - p dE. \quad (21.16)$$

Аналогично для потенциала Гиббса $\Phi^* = U^* - TS - HM - pE$ находим

$$d\Phi^* = -S dT - M dH - p dE. \quad (21.17)$$

Из (21.16) и (21.17) помимо уже известных соотношений следуют, как условия полного дифференциала, формулы

$$\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{H,S} = \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_{E,S}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{H,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_{E,T}. \quad (21.18)$$

Формулы (21.18) могут оказаться тривиальными тождествами вида $0 = 0$. Если это, однако, не так, то эти формулы предсказывают определенную связь между двумя новыми перекрестными эффектами: намагничение вещества в электрическом поле и поляризация вещества в магнитном поле.

Эти факты могут, очевидно, существовать в полярных диэлектриках (парамагнетиках), если в молекулах существует корреляция между направлениями дипольного и магнитного моментов, а также в кристаллах неполярных диэлектриков (диамагнетиков), если коррелированы направления наиболее легкой поляризации и наиболее легкого намагничения. Такие эффекты в кристаллах были действительно обнаружены и исследованы теоретически и экспериментально (см. [4]).

Задача.

Найти связь между электрострикцией и пьезоэлектрическим эффектом.

$$\text{Ответ.} \quad \left(\frac{\partial l}{\partial E}\right)_{S,f} = \left(\frac{\partial p}{\partial f}\right)_{S,E}, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial E}\right)_{T,f} = \left(\frac{\partial p}{\partial f}\right)_{T,E}.$$

Глава II. СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ВЕЩЕСТВА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 22. Системы с переменным количеством вещества. Химический потенциал

До сих пор мы рассматривали системы с постоянным количеством вещества. Перейдем теперь к рассмотрению таких термодинамических систем, в которых количество вещества может изменяться. Примерами подобных систем могут служить тела, в которых происходят те или иные химические превращения (тогда количество данного химического соединения является переменным), или системы, в которых происходят фазовые превращения (плавление, кристаллизация, испарение, переход из одной кристаллической модификации в другую и т. д.), — в этом случае переменным является количество вещества в определенной фазе.

Внутренняя энергия такой системы с переменной массой, очевидно, зависит не только от своих естественных переменных S и V , но и от количества вещества, которое мы будем характеризовать числом молей N . Следовательно,

$$dU = T dS - P dV + \mu dN, \quad (22.1)$$

где величина μ имеет размерность энергии в расчете на моль и называется *химическим потенциалом* вещества. Химический потенциал, очевидно, определяется формулой

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}. \quad (22.2)$$

Разделим все термодинамические величины на *экстенсивные* (аддитивные) и *интенсивные*. К первому классу величин отнесем те, которые с ростом количества вещества в системе при неизменных прочих условиях возрастают пропорционально N . К числу таких

величин, очевидно, относятся объем вещества V , внутренняя энергия U , для которых имеем

$$V = N\tilde{V}, \quad U = N\tilde{U}, \quad (22.3)$$

где \tilde{V} и \tilde{U} — объем и внутренняя энергия одного моля. В противоположность этому такие величины, как температура T и давление P , не меняются при увеличении размеров системы и относятся к классу интенсивных величин. В силу формулы $dS = \delta Q / T$ энтропия является также аддитивной величиной — энтропия равновесной системы равна сумме энтропий ее частей, и мы можем ввести молярную энтропию \tilde{S} , связанную с полной энтропией соотношением

$$S = N\tilde{S}. \quad (22.4)$$

Наконец, в силу формул

$$F = U - TS, \quad W = U + PV, \quad \Phi = U - TS + PV$$

все термодинамические потенциалы являются величинами экстенсивными, и мы можем ввести молярные величины $\tilde{F}, \tilde{W}, \tilde{\Phi}$. Очевидно, все молярные величины — молярный объем \tilde{V} , молярная энтропия \tilde{S} , молярные внутренняя и свободная энергии \tilde{U}, \tilde{F} , молярная энтальпия \tilde{W} и т. д. являются интенсивными величинами.

Заметим, что молярные термодинамические функции зависят от T, P и от молярных аргументов $\tilde{V} = V/N, \tilde{S} = S/N$, т. е. мы имеем

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= N\tilde{U}\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), & F(T, V, N) &= N\tilde{F}\left(T, \frac{V}{N}\right), \\ W(S, P, N) &= N\tilde{W}\left(\frac{S}{N}, P\right), & \Phi(T, P, N) &= N\tilde{\Phi}(T, P). \end{aligned} \quad (22.5)$$

Вернемся теперь к химическому потенциалу и заметим, что в силу определений функций F, W, Φ слагаемое μdN войдет в дифференциалы всех термодинамических функций

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV + \mu dN, & dF &= -S dT - P dV + \mu dN, \\ dW &= T dS + V dP + \mu dN, & d\Phi &= -S dT + V dP + \mu dN, \end{aligned} \quad (22.6)$$

откуда

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T, P}. \quad (22.7)$$

Из соотношений (22.7) мы видим, что химический потенциал наиболее просто связан с термодинамическим потенциалом, аргументами которого кроме N являются только интенсивные величины T и P , именно,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu(T,P) = \tilde{\Phi}(T,P) = \frac{\Phi}{N}, \quad (22.8)$$

т. е. химический потенциал есть термодинамический потенциал, относенный к одному молю вещества. Вследствие этого имеем для дифференциала μ выражение

$$d\mu = -\tilde{S} dT + \tilde{V} dP. \quad (22.9)$$

Заметим, что система с переменным количеством вещества представляет собой особый случай бивариантной системы, имеющей помимо механической координаты V еще одну своеобразную координату — число молей N , для которой сопряженной обобщенной силой является химический потенциал μ .

Рассмотрим выражение для дифференциала внутренней энергии

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (22.10)$$

Условия того, что правая часть представляет собой полный дифференциал, могут быть записаны в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Переходя к якобианам, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} &= \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \quad \text{при } N = \text{const}, \\ \frac{\partial(T, S)}{\partial(N, S)} &= \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(N, S)} \quad \text{при } V = \text{const}, \\ \frac{\partial(P, V)}{\partial(N, V)} &= \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(N, V)} \quad \text{при } S = \text{const}, \end{aligned} \quad (22.11)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} &= 1 \quad \text{при } N = \text{const}, \\ \frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, N)} &= -1 \quad \text{при } V = \text{const}, \\ \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, N)} &= 1 \quad \text{при } S = \text{const}. \end{aligned} \quad (22.12)$$

При аналогичном рассмотрении дифференциалов свободной энергии, энтальпии и термодинамического потенциала получим дополнительно к (22.10) — (22.12)

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, N)} = 1 \quad \text{при } T = \text{const}, \quad (22.13)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, N)} = -1 \quad \text{при } P = \text{const}. \quad (22.14)$$

В качестве иллюстрирующего примера выразим производную $(\partial N / \partial \mu)_{T, V}$ через легко измеримые величины. С помощью формулы (22.13) получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} &= \left[\frac{\partial(N, V)}{\partial(\mu, V)}\right]_T = \left[\frac{\partial(N, V)}{\partial(N, P)} \frac{\partial(N, P)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, V)}\right]_T = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N, T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V, T} \left[\frac{\partial(N, P)}{\partial(\mu, N)}\right]_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N, T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V, T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N, T}. \end{aligned}$$

Химический потенциал, как интенсивная величина, не зависит ни от числа молей, ни от объема, и в силу формулы (22.9) имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N, T} = \frac{1}{V} = \frac{N}{V}. \quad (22.15)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N, T} \frac{N^2}{V^2}.$$

З а д а ч а.

Доказать формулу $\mu(T, P) = \tilde{\Phi}(T, P) = \Phi(T, P)/N$, исходя из определений

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P}.$$

§ 23. Рост энтропии в процессах выравнивания. Парадокс Гиббса

До сих пор мы занимались изучением равновесных термодинамических систем и равновесных процессов. Однако термодинамика позволяет сделать важные выводы и о направлении протекания неравновесных процессов, для которых и начальное и промежуточные со-

стояния не являются равновесными. В частности, к таким процессам относятся все *процессы выравнивания*, т. е. процессы, в ходе которых замкнутая система, состоящая из двух или нескольких частей, находящихся в равновесном состоянии, но между которыми равновесие отсутствует, переходит в полностью равновесное состояние. Рассмотрим несколько примеров подобных процессов и покажем, что если процесс выравнивания происходит в теплоизолированной системе, $\delta Q = 0$, то энтропия этой системы не остается постоянной, как было бы в случае равновесного адиабатического процесса, а возрастает.

Выравнивание температур. Два тела с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) приводятся в тепловой контакт, в целом система этих двух тел теплоизолирована. Пусть за некоторое время первое тело отдает тепло δQ ($\delta Q_1 = -\delta Q$), а второе тело получает тепло δQ ($\delta Q_2 = \delta Q$). Если бы процесс теплопередачи был обратимым (происходил при бесконечно малом перепаде температур), то энтропия тел изменилась бы на $dS_1 = -\delta Q / T_1$ и $dS_2 = \delta Q / T_2$ соответственно. Так как, однако, энтропия каждого из тел является функцией его состояния, то ее изменение не может зависеть от того, каким образом тепло δQ отведено от тела — обратимо или необратимо, а зависит лишь от этого количества тепла. Поэтому и для реального необратимого процесса выражения $dS_1 = -\delta Q / T_1$, $dS_2 = \delta Q / T_2$ остаются верными, а для изменения суммарной энтропии находим

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0.$$

Выравнивание давления. В теплоизолированном цилиндре имеется закрепленный поршень, разделяющий две порции газа с одинаковой температурой, но разными давлениями P_1 и P_2 ($P_1 > P_2$). Поршень освобождается, и начинается процесс выравнивания давления. Реальный необратимый процесс является изоэнергетическим, так как система не совершает работы над внешними телами и не получает тепло извне. Для того чтобы иметь возможность пользоваться формулой $dS = \delta Q / T$, заменим этот реальный процесс воображаемым изоэнергетическим равновесным процессом. Представим для этого, что на поршень справа действует внешняя сила, на бесконечно малую долю меньшая, чем $P_1 - P_2$ (на единицу площади поршня). Тогда сила давления на поршень будет почти уравновешена внешней силой и процесс расширения газа будет обратимым. Так как начальное и конечное состояния одинаковы для реального необратимого и воображаемого обратимого процессов (они лежат на одной и той же изоэнергетической линии), то изменения энтропии одинаковы для этих двух процессов. В ходе воображаемого процесса при расширении газа в левом отсеке на dV система совершает против внешней силы работу ($P_1 -$

– P_2) dV . Так как процесс изоэнергетический, он сопровождается подводом тепла $\delta Q = \delta A = (P_1 - P_2) dV$ и, следовательно, приростом энтропии на

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P_1 - P_2}{T} dV > 0.$$

Таким образом, в рассмотренных процессах выравнивание температуры и давления сопровождается возрастанием энтропии.

Подчеркнем при этом фундаментальной важности факт: поскольку в этих двух примерах система двух рассматриваемых тел теплоизолирована, энтропия в этих процессах не подводится извне, а вырабатывается внутри системы. Это значит, что когда в системе идет необратимый процесс выравнивания температуры и давления, в ней работают внутренние источники, которые продуцируют энтропию. По мере приближения к состоянию равновесия эти источники иссякают и перестают производить энтропию, как только система приходит в равновесное состояние.

Изучим с этой точки зрения еще два неравновесных процесса, рассматривавшихся нами ранее.

Процесс Гей-Люссака. Эквивалентный обратимый процесс должен протекать при постоянной внутренней энергии:

$$dU = T dS - P dV = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0, \quad (23.1)$$

т. е. энтропия в процессе необратимого расширения газа в вакуум увеличивается.

Полезно сопоставить реальный процесс Гей-Люссака и воображаемый процесс, которым мы его мысленно заменили, с помощью следующей таблицы:

Реальный процесс Гей-Люссака	Воображаемый процесс
Неравновесный	Равновесный
Адиабатический $\delta Q = 0$	Неадиабатический $\delta Q \neq 0$
Неизоэнтропийный $dS \neq \delta Q / T$	Неизоэнтропийный $dS = \delta Q / T$
Изоэнергетический $dU = 0$	Изоэнергетический $dU = 0$

Процесс Джоуля – Томсона. Эквивалентный обратимый процесс протекает при постоянном теплосодержании

$$DW = T dS + V dP = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T} < 0, \quad (23.2)$$

и так как в процессе Джоуля – Томсона газ просачивается сквозь пористую пробку в область с пониженным давлением, то энтропия в этом процессе также возрастает.

Сопоставим реальный процесс Джоуля – Томсона и воображаемый процесс, которым мы его заменили, с помощью таблицы

Реальный процесс Джоуля – Томсона	Воображаемый процесс
Неравновесный	Равновесный
Адиабатический $\delta Q = 0$	Неадиабатический $\delta Q \neq 0$
Неизэнтропийный $dS \neq \delta Q / T$	Неизэнтропийный $dS = \delta Q / T$
Изоэнтальпийный $dW = 0$	Изоэнтальпийный $dW = 0$

Для того чтобы рассмотреть еще один важный пример возрастания энтропии, нам понадобится предварительно распространить формулу (4.6) молярной энтропии совершенного газа

$$\tilde{S} - \tilde{S}_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T\tilde{V}^{\gamma-1}}{T_0\tilde{V}_0^{\gamma-1}}$$

на случай произвольного количества газа. (Мы обозначим энтропию \tilde{S} и объем \tilde{V} , чтобы подчеркнуть, что формула (4.6) относится к одному молу газа.)

Вследствие аддитивности энтропии и объема заменим в (4.6) $\tilde{S} = S/N$ и $\tilde{V} = V/N$ (S и V — энтропия и объем N молей). Формула для энтропии может быть теперь записана в виде

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln(TV^{\gamma-1}) + A, \quad (23.3)$$

где постоянная A зависит от числа молей

$$A = N \left[\tilde{S}_0 - \frac{R}{\gamma - 1} \ln(T_0\tilde{V}_0^{\gamma-1}) \right] - NR \ln N = BN - R N \ln N. \quad (23.4)$$

Постоянная B , зависящая только от интенсивных величин $\tilde{S}_0, \tilde{V}_0, T_0$, от числа молей не зависит.

Рассмотрим теперь вопрос о вычислении энтропии смеси двух различных совершенных газов. Пусть в сосуде с объемом V находится N_1 молей первого газа и N_2 молей второго газа. Следуя Гиббсу, проведем

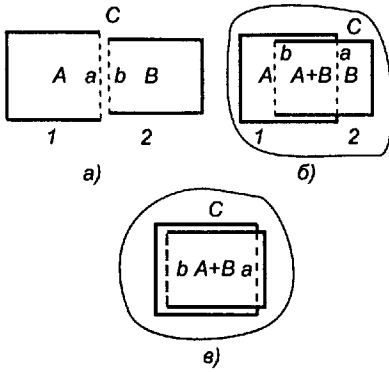


Рис. 33

мысленно эксперимент, показывающий, что эту смесь можно обратимым образом без совершения работы и подвода тепла получать из составных компонентов. Представим себе два цилиндра 1 и 2 с одинаковыми объемами V (рис. 33), свободно без трения входящих друг в друга и окруженных теплоизолирующей оболочкой C . Начальное положение обоих цилиндров изображено на рис. 33, *а*, в цилиндре 1 находится газ A , в цилиндре 2 — газ B . Правая стенка a цилиндра 1 проницаема для молекул газа a , а левая стенка b цилиндра B обладает противоположными свойствами. Начнем медленно вдвигать сосуд 2 в 1 (см. рис. 33, *б*). В области, лежащей левее перегородки b , находится газ A , в области ba — смесь газов A и B , в области, лежащей правее a , — газ B . Заметим, что перемещение сосуда B происходит без совершения работы, так как давления на левую и правую стенки сосуда 2 одинаковы и равны парциальному давлению P_2 газа B . Газ A свободно проникает через перегородку b и не оказывает на нее давления, и суммарная сила, действующая на сосуд 2, равна нулю. К концу этого процесса в объеме V совмещенных цилиндров (см. рис. 33, *в*) будет находиться смесь газов A и B , причем, поскольку процесс смешения изотермический ($A = 0, Q = 0$), температура газов не изменится. Так как процесс, кроме того, обратимый, то энтропия газов не меняется, и мы имеем для энтропии смеси выражение

$$S(T, V) = S_1(T, V) + S_2(T, V). \quad (23.5)$$

Таким образом, приходим к *теореме Гиббса*: для вычисления энтропии смеси совершенных газов надо сложить энтропии компонентов смеси, считая, что они имеют ту же температуру и занимают весь объем смеси.

Рассмотрим теперь еще один пример адиабатического неравновесного процесса, сопровождаемого возрастанием энтропии.

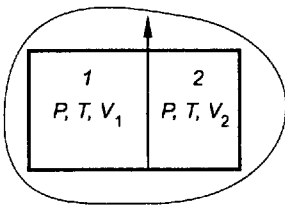


Рис. 34

Встречная диффузия двух газов. В теплоизолированном сосуде (рис. 34), разделенном перегородкой на две части с объемами V_1 и V_2 , находятся два различных совершенных газа с одинаковыми давлениями и температурами. Согласно формулам (23.3) и (23.4) их энтропии равны соответственно

$$S_1 = \frac{N_1 R}{\gamma_1 - 1} \ln (TV_1^{\gamma_1 - 1}) + B_1 N_1 - R N_1 \ln N_1, \quad (23.6)$$

$$S_2 = \frac{N_2 R}{\gamma_2 - 1} \ln (TV_2^{\gamma_2 - 1}) + B_2 N_2 - R N_2 \ln N_2.$$

После удаления перегородки происходит изотермическое смешение газов ($\Delta A = 0$, $\Delta Q = 0$, $\Delta U = 0$). В конце процесса согласно (23.5) имеем для энтропии смеси выражение

$$S = \frac{N_1 R}{\gamma_1 - 1} \ln [T(V_1 + V_2)^{\gamma_1 - 1}] + B_1 N_1 - R N_1 \ln N_1 + \\ + \frac{N_2 R}{\gamma_2 - 1} \ln [T(V_1 + V_2)^{\gamma_2 - 1}] + B_2 N_2 - R N_2 \ln N_2. \quad (23.7)$$

Для изменения энтропии $\Delta S = S - S_1 - S_2$ находим

$$\Delta S = N_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0. \quad (23.8)$$

Таким образом, и в этом необратимом адиабатическом процессе — процессе выравнивания концентраций — энтропия системы возрастает.

Формула (23.8) приводит к так называемому *парадоксу Гиббса*: так как в правой части этой формулы величины, характеризующие индивидуальность газов γ_1 и γ_2 , выпали, то могло бы показаться, что возрастание энтропии происходит и при смешении двух порций одного и того же газа. Однако в этом случае удаление перегородки не приводит вообще ни к какому изменению состояния, и энтропия не должна изменяться.

Разрешение парадокса Гиббса в рамках термодинамики заключается в том, что формулы (23.5) и (23.7) относятся только к смеси двух разных газов. В противоположном случае двух порций одного и того же газа перегородки a и b в мысленном эксперименте (см. рис. 33) являются либо не проницаемыми для обеих порций газа, либо проницаемыми для обеих порций. И в том и в другом случае в результате движения сосуда B происходит не смешивание двух порций газа, а сжатие газа. Оно сопровождается совершением работы над газом и, если процесс происходит в термостате, отводом тепла. Таким образом, энтропия в этом процессе уменьшается, и теорема Гиббса оказывается неприменимой. Поэтому энтропию любого числа молей совершенного газа надо вычислять по формулам (23.3), (23.4), не прибегая к формуле (23.5).

Формулы (23.3), (23.4), которые мы и получили из требования экстенсивности энтропии, естественно, ни к каким парадоксам не приводят. Особенно это ясно видно, если записать эти формулы в виде

$$S = N \left[\frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\left(\frac{V}{N} \right)^{\gamma - 1} T \right) + B \right].$$

Если увеличить число молей N и объем V в α раз, не меняя температуру, то и энтропия увеличится в такой же пропорции.

Рассмотренные примеры показывают, что в процессах выравнивания в замкнутой системе энтропия возрастает. В полном объеме этот закон может быть доказан только с использованием атомно-молекулярных представлений, и это доказательство мы рассмотрим в разделе, посвященном кинетике (§ 91).

Мы принимаем, таким образом, пока в качестве постулата, положение о том, что в процессах выравнивания энтропия изолированной системы возрастает, $dS > 0$. Конечным результатом процесса выравнивания является полностью равновесное состояние. При малых отклонениях от состояния равновесия градиенты всех параметров системы также малы, и все процессы вблизи от состояния равновесия становятся медленными, приближенно равновесными процессами. Следовательно, в состоянии равновесия $dS = 0$. Отсюда вытекает важный вывод о том, что по мере приближения к состоянию равновесия энтропия изолированной системы возрастает и в состоянии равновесия достигает своего максимального значения.

Закон возрастания энтропии в изолированной системе играет чрезвычайно важную роль. Можно сказать, что в известном смысле он физически содержательнее, чем закон сохранения энергии. В самом деле, закон сохранения энергии для изолированной системы утверждает, что переход из состояния I в состояние II возможен лишь при условии, что $U_1 = U_2$ — энергия системы в начальном состоянии равна энергии системы в конечном состоянии. Но если это условие выполнено, то с точки зрения энергетической столь же возможным является и обратный процесс перехода системы из состояния II в состояние I .

Например, с точки зрения закона сохранения энергии одинаково возможны следующие процессы.

1. Процессы перехода тепла от более нагретого тела к более холодному и обратный процесс (если соблюдается баланс энергии).

2. Процесс постепенного замедления и остановки благодаря трению тела, движущегося по шероховатой поверхности (при этом кинетическая энергия тела переходит в энергию беспорядочного движения молекул), и обратный процесс (энергия беспорядочного движения молекул переходит в энергию упорядоченного движения тела), в ходе которого покоящееся тело несколько остывает, но зато приходит в движение.

3. Расширение газа в пустоту (процесс Гей-Люссака) и обратный процесс самопроизвольного сжатия газа.

4. Встречная диффузия двух различных газов и самопроизвольное разделение смеси.

Количество подобных примеров, естественно, можно было бы умножить.

Закон возрастания энтропии разрешает для теплоизолированных систем прямые процессы 1—4, связанные с возрастанием (продуцированием) энтропии, но запрещает обратные, связанные с ее убыванием*.

Таким образом, глубокий смысл закона возрастания энтропии заключается в констатации существования необратимых процессов, в частности, всех процессов выравнивания. Все эти процессы становятся обратимыми, когда система приближается к состоянию равновесия, а энтропия достигает максимальной величины.

Заметим в заключение этого параграфа (отвлекаясь от основной его темы — возрастания энтропии), что мы несколько расширили рамки равновесной термодинамики и рассмотрели некоторые неравновесные процессы. Метод, который мы при этом использовали, заключался в замене реального неравновесного процесса эквивалентным воображаемым равновесным процессом.

Существует еще один способ рассмотрения неравновесных процессов, применимый в тех случаях, когда исходное и конечное состояния системы являются полностью равновесными или равновесными по некоторым параметрам. Этот метод несколько напоминает задачу о „черном ящике“ в кибернетике: дано некоторое устройство с неизвестной внутренней структурой — черный ящик, и задача заключается в том, чтобы научиться связывать входные сигналы и выходные. Аналогично этому термодинамика равновесных процессов не дает нам никаких сведений о ходе необратимого процесса. Мы можем, однако, пользоваться любыми уравнениями, справедливыми для начального и конечного (равновесных!) состояний, в частности, принципом энергии, уравнением состояния и т. д.

Рассмотрим в качестве иллюстрации следующую задачу: в сосуд, в котором первоначально был вакуум, через малое отверстие врывается газ. Температура и давление в атмосфере T_0 и P_0 считаются постоянными. Требуется найти температуру газа в сосуде к моменту выравнивания давлений внутри и вне сосуда. Время релаксации температур гораздо больше времени выравнивания давления, и неравновесное по температуре состояние газа в сосуде с $T > T_0$ можно считать метастабильным за время измерения. Газ считаем совершенным.

Ответ на поставленный вопрос даст принцип энергии. Так как теплообмен не успевает совершиться за время втекания газа, то измене-

* По образному выражению Зоммерфельда, „в гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит“ [1].

ние внутренней энергии вошедшего газа $nC_V(T - T_0)$ равно работе внешней силы (атмосферы) над газом. Если газ, вошедший в сосуд, занимал в атмосфере объем V_0 , то эта работа (изобарическая) равна $P_0V_0 = nRT_0$. Отсюда имеем уравнение $C_V(T - T_0) = RT_0$, $T = (C_V + R)T_0 / C_V = \gamma T_0$. Интересно отметить, что мы нигде не пользовались условием выравнивания давлений, и, следовательно, уже первая сколь угодно малая порция газа, вошедшего в сосуд, приобретает температуру γT_0 . Последующие порции газа, втекая в сосуд, нагреваются до меньших температур, так как они вталкиваются в сосуд давлением $P_0 - P$, где P — давление в сосуде, но зато они сжимают и нагревают ранее вошедшие порции. Результат показывает, что эти эффекты взаимно компенсируются и повышение температуры не зависит от количества вошедшего в сосуд газа.

Задача.

Сосуд объемом $2V$ находится в адиабате и разделен перегородкой на две одинаковые части. В обеих половинах находится газ с температурой T_0 и разными давлениями P_1 и P_2 ($P_1 > P_2$). В перегородке открывается отверстие (размеры которого велики по сравнению с длиной свободного пробега) и происходит выравнивание давлений. Найти общее давление P , температуры газа в обеих половинах T_1 и T_2 (время наблюдения мало по сравнению со временем теплообмена) и число молей газа, перешедшего из одной половины в другую ΔN :

$$\text{О т в е т. } P = \frac{1}{2}(P_1 + P_2), \quad \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

$$\frac{T_2}{T_0} = \left[2 - \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]^{-1}, \quad \Delta N = \frac{PV}{RT_0} \left[1 - \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \right].$$

У к а з а н и е. Выделить ту массу газа в первой половине сосуда, которая после открытия отверстия заполнит ее целиком, и применить к этой массе уравнение равновесного адиабатического процесса.

§ 24. Экстремальные свойства термодинамических функций

Убедимся теперь, что подобно энтропии экстремальными свойствами обладают и другие термодинамические функции.

Рассмотрим прежде всего необратимый процесс в системе, которая не является теплоизолированной, а получает или отдает количество тепла δQ . Мы можем мысленно представить себе такой процесс как последовательность двух процессов — процесс перехода системы в равновесное состояние без подвода тепла, при котором энтропия возрастает: $dS_1 > 0$, и последующий обратимый подвод или отвод тепла,

при котором энтропия изменится на величину $\delta Q / T = dS_2 > 0$, если тепло подводится, или $dS_2 < 0$, если тепло отводится от системы.

Объединяя эти два соотношения, получаем неравенство

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q \leq T dS, \quad (24.1)$$

причем знак равенства имеет место только для равновесных, обратимых процессов. Используя теперь принцип энергии

$$dU = \delta Q - P dV,$$

получим неравенство, заменяющее в случае необратимых процессов основное термодинамическое тождество,

$$dU \leq T dS - P dV. \quad (24.2)$$

Используя определения свободной энергии $F = U - TS$, энтальпии $W = U + PV$ и термодинамического потенциала $\Phi = U - TS + PV$, получаем из (24.2) также неравенства

$$dF \leq -S dT - P dV, \quad (24.3)$$

$$d\Phi \leq -S dT + V dP, \quad (24.4)$$

$$dW \leq T dS + V dP. \quad (24.5)$$

Обратимся вначале к следствиям, вытекающим из неравенств (24.3)—(24.4). Рассмотрим процессы, протекающие в термостате ($T = \text{const}$) при двух разных дополнительных условиях: $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$. Имеем согласно (24.3), (24.4)

$$dF < 0 \quad \text{при } V = \text{const}, T = \text{const}, \quad (24.6)$$

$$d\Phi < 0 \quad \text{при } P = \text{const}, T = \text{const}. \quad (24.7)$$

Таким образом, при протекании необратимого процесса приближения к равновесию при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ убывает свободная энергия, а при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — убывает термодинамический потенциал. Вблизи от равновесного состояния все процессы становятся равновесными, и мы имеем

$$dF = 0 \quad \text{при } V = \text{const}, T = \text{const}, \quad (24.8)$$

$$d\Phi = 0 \quad \text{при } P = \text{const}, T = \text{const}. \quad (24.9)$$

Отсюда следует, что в равновесном состоянии системы с $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ принимает минимальное значение свободная энергия $F =$

$= F_{\min}$, а в системе с $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ — термодинамический потенциал $\Phi = \Phi_{\min}$.

Сделаем теперь следующее важное замечание. Неравенства (24.2) — (24.5) имеют смысл только в предположении, что параметры P , V , T , S имеют определенные значения и для неравновесных состояний системы. Тот факт, что энтропия имеет определенное значение и в неравновесных состояниях, подразумевается и в самой формулировке закона возрастания энтропии. Впоследствии в §§ 35 и 63 мы увидим, что формулы статистической физики действительно определяют энтропию любого, как равновесного, так и неравновесного, состояния системы. Что же касается параметров P , V , T , то мы ограничимся рассмотрением таких неравновесных состояний, в которых и эти величины имеют определенные значения. В частности, в этих состояниях отсутствуют градиенты давления и температуры. Отсюда следует, что имеются в виду такие термодинамические системы, состояния которых характеризуются кроме величин P , V , T , S еще одним или несколькими переменными параметрами ξ_i , и термодинамические потенциалы U , F , W , Φ зависят помимо своих естественных аргументов от параметров ξ_i . В состоянии термодинамического равновесия эти параметры принимают значения $\xi_i^{(0)}$, которые и должны быть найдены из условий минимальности свободной энергии F при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ или термодинамического потенциала Φ при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$.

Примерами подобных систем могут служить, например, системы, состоящие из нескольких химических веществ, реагирующих друг с другом, или системы, состоящие из нескольких фаз, в которых могут происходить процессы плавления, кипения и т. д. В этих случаях роль параметров ξ_i выполняют числа, определяющие состав системы, например числа молей всех химических компонентов или всех фаз системы.

Рассмотрим теперь тело, находящееся в контакте с внешней средой, причем будем считать, что термодинамическое равновесие тела со средой еще не установилось, так что температура T_0 и давление P_0 среды отличны от температуры T и давления P тела. Энергию и объем среды будем считать настолько большими, что при любых процессах, происходящих с телом, величины T_0 и P_0 можно считать постоянными. Среда вместе с находящимся в ней телом образует замкнутую систему. Вследствие этого имеем

$$\Delta U = -\Delta U_0 = -T_0\Delta S_0 + P_0\Delta V_0 = -T_0\Delta S_0 - P_0\Delta V \quad (24.10)$$

(все величины с индексом 0 относятся к среде, без индекса — к телу). С другой стороны, в процессе выравнивания суммарная энтропия должна возрастать $\Delta S_0 + \Delta S \geq 0$, откуда находим неравенство

$$\Delta(U - T_0S + P_0V) \leq 0. \quad (24.11)$$

В частном случае $T = T_0 = \text{const}$, $V = \text{const}$ мы вновь получаем неравенство $dF \leq 0$ и условие термодинамического равновесия $F = F_{\min}$. В случае $T = T_0 = \text{const}$, $P = P_0 = \text{const}$ получаем неравенство $d\Phi \leq 0$ и условие равновесия $\Phi = \Phi_{\min}$. Однако в общем случае $T \neq T_0$, $P \neq P_0$ из (24.11) мы видим, что в ходе процесса выравнивания температур и давлений убывает потенциал $\Phi^* = U - T_0S + P_0V$ и в состоянии равновесия $\Phi^* = \Phi^*_{\min}$.

Рассмотрим в качестве иллюстрации два простых примера.

1. Цилиндр, разделенный легко скользящим поршнем на два отсека с объемами V_1 и V_2 , в которых находятся N_1 и N_2 молей совершенного газа, помещен в термостат с температурой T . Вначале поршень закреплен, и в отсеках существуют разные давления P_1 и P_2 . Затем поршень освобождается, и в системе происходит установление равновесия. Согласно (24.8) условием равновесия является минимальность свободной энергии. Для F_1 и F_2 имеем выражения

$$\begin{aligned} F_i &= U_i - TS_i = N_i C_{V_i} T - \frac{N_i RT}{\gamma_i - 1} \ln(TV_i^{\gamma_i - 1}) - TA_i = \\ &= f_i(T) - N_i RT \ln V_i, \end{aligned}$$

откуда

$$F = f(T) - N_1 RT \ln V_1 - N_2 RT \ln(V - V_1).$$

Свободная энергия неравновесной системы помимо своих аргументов T , V , которые фиксированы, зависит от параметра V_1 , по которому и следует минимизировать F . Необходимым условием равновесия является равенство

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = -\frac{N_1 RT}{V_1} + \frac{N_2 RT}{V - V_1} = 0,$$

т. е. равенство давлений в отсеках $P_1 = P_2$, причем $V_2/V_1 = N_2/N_1$.

2. Заменим в предыдущем примере левую стенку вторым легко скользящим поршнем, находящимся под постоянным давлением термостата P_0 . В начальный момент поршни закреплены и давление в отсеках $P_1 \neq P_2 \neq P_0$. Затем поршни освобождаются и идет процесс установления равновесия. Согласно (24.11) равновесие достигается при условии минимальности потенциала $\Phi^* = U - TS + P_0V$, который, аналогично тому, что мы имели в предыдущем примере, равен

$$\Phi^* = f(T) + N_1 RT \ln P_1 + N_2 RT \ln P_2 + P_0 \left(\frac{N_1 RT}{P_1} + \frac{N_2 RT}{P_2} \right)$$

(мы воспользовались формулой

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T^\gamma}{P^{\gamma - 1}} \right) + \text{const}$$

и равенством $V_i = N_i R T / P$). Потенциал Φ^* помимо своих аргументов T и P_0 , которые фиксированы, зависит от параметров P_1 и P_2 , по которым его и следует минимизировать. Имеем

$$\frac{\partial \Phi^*}{\partial P_i} = \frac{N_i R T}{P_i} - \frac{P_0 N_i R T}{P_i^2} = 0, \quad P_i = P_0, \quad V_i = \frac{N_i R T}{P_i}.$$

Перейдем теперь к рассмотрению неравновесных процессов, протекающих при $S = \text{const}$ и двух дополнительных условиях: либо $V = \text{const}$, либо $P = \text{const}$. Подчеркнем, что в отличие от процессов с $T = \text{const}$, легко реализуемых в термостате, необратимые процессы с $S = \text{const}$ могут быть реализованы только в весьма искусственных условиях. В самом деле, при необратимых процессах в системе продуцируется энтропия, и для того чтобы поддерживать ее постоянной, необходимо кибернетическое устройство с обратной связью, которое бы отводило энтропию (тепло) как раз в нужном количестве. Поэтому условия

$$U = U_{\min} \quad \text{при } S = \text{const}, V = \text{const}$$

и

$$W = W_{\min} \quad \text{при } S = \text{const}, P = \text{const},$$

которые могут быть получены из неравенств (24.2) и (24.5), не имеют практического значения и приводятся только с методической целью.

Замеченное нами здесь различие между потенциалами U и W , с одной стороны, и потенциалами F и Φ , с другой стороны, имеет в своей основе следующий фундаментальный факт.

Потенциалы U и W не имеют ни источников, ни стоков внутри системы и могут только „подводиться“ к системе извне или „отводиться“ из системы наружу. Для внутренней энергии этот факт непосредственно очевиден — внутренняя энергия может меняться только за счет подвода или отвода тепла и совершения положительной или отрицательной работы.

Для энтальпии это следует из того, что данная функция может рассматриваться как энергия некоторой „расширенной“ системы. Например, для газа в цилиндре, закрытом поршнем с площадью σ и грузом массой m на поршне, имеем для полной энергии

$$U_{\text{полн}} = U + mgh = U + P\sigma h = U + PV = W$$

(h — высота столба газа под поршнем).

Поэтому функции U и W однозначно определены и в равновесных и в неравновесных состояниях системы, и при неравновесных процессах выравнивания они не меняются: при $\delta Q = 0$ и $V = \text{const}$ для внут-

ренной энергии, при $\delta Q = 0$ и $P = \text{const}$ для энтальпии. Конечно, в неравновесных состояниях внутренняя энергия U , являясь однозначной функцией состояния, уже не может рассматриваться как однозначная функция параметров S и V , а энтальпия, являясь однозначной функцией состояния, не может рассматриваться как однозначная функция параметров S и P (эти параметры, в общем случае, не имеют определенных значений в неравновесных состояниях).

Отсутствие внутренних источников для функций состояния U и W проявляется в том, что помимо неравенств

$$dU \leq T dS - P dV, \quad dW \leq T dS + V dP$$

для них справедливы равенства

$$dU = \delta Q - P dV, \quad dW = \delta Q - P dV + d(PV),$$

показывающие, что величины U и W могут меняться только за счет подвода (отвода) тепла и совершения работы. Для W это работа над „расширенной“ системой, включающая работу поднятия груза, лежащего на поршне, $d(PV) = d(mgh)$.

В противоположность этому, для функций F и Φ , поскольку в их определения входит энтропия

$$F = U - TS, \quad \Phi = U + PV - TS,$$

существуют отрицательные источники (стоки), функционирующие внутри системы при необратимых процессах. Их существование есть следствие того, что при этих процессах энтропия имеет положительные источники внутри системы. Вследствие этого функции F и Φ , в противоположность функциям U и W , в неравновесных состояниях не определяются однозначно значениями T и V или T и P , а зависят от других параметров. Именно поэтому они обладают отмеченными выше экстремальными свойствами, которых не имеют функции U и W .

Рассмотрим в заключение этого параграфа термодинамическое равновесие при наличии не зависящего от времени потенциального внешнего поля.

В выражение для дифференциала потенциала Гиббса при наличии поля, очевидно, войдет дополнительное слагаемое $U(x, y, z) dN$ (где $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия во внешнем поле, рассчитанная на один моль):

$$d\Phi = -S dT + V dP + [\mu + U(x, y, z)] dN. \quad (24.12)$$

Из (24.12) имеем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T, P} = \mu(T, P) + U(x, y, z), \quad (24.13)$$

откуда для полного потенциала Φ находим

$$\Phi = \int [\mu(T, P) + u(x, y, z)] dN, \quad (24.14)$$

где dN — число молей в малом элементе объема dV .

Условие минимальности Φ по отношению к малым вариациям $\delta(dN)$ с дополнительным условием $\int \delta(dN) = 0$ (условие нормировки) приводит к равенству

$$\int [\mu(T, P) + u(x, y, z) - \lambda] \delta(dN) = 0$$

(λ — множитель Лагранжа), откуда

$$\mu(T, P) + u(x, y, z) = \lambda = \text{const}. \quad (24.15)$$

Так как другим условием равновесия является $T = \text{const}$, то из (24.15) следует, что давление при наличии поля меняется от точки к точке. Вычисляя градиент от левой и правой части (24.15), получим

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \nabla P + \nabla u(x, y, z) = 0,$$

или

$$\tilde{V} \nabla P = F(x, y, z) = -\nabla u(x, y, z). \quad (24.16)$$

Равенство (24.16) показывает, как зависит в равновесном состоянии давление от координат при наличии внешнего поля. В частности, для идеального газа в однородном поле тяжести $u(x, y, z) = Mgz$ получим (M — молярная масса)

$$\frac{RT}{P} \frac{dP}{dz} = -Mg,$$

откуда, интегрируя, находим известную *барометрическую формулу*

$$P = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}.$$

Задачи.

1. Сосуд объемом $2V$ с идеальным газом разделен на две одинаковые части легко скользящим поршнем с весом $P_0\sigma$ (σ — площадь поперечного сечения) и располагается горизонтально в термостате с температурой T . Давление в обеих половинах равно P . Сосуд поворачивают на 90° вокруг центра тяжести. Найти новые объемы и давления V_1, V_2, P_1, P_2 , изменение энтропии ΔS_1 и тепло, отданное термостату, ΔQ . (Дать элементарное решение задачи и решение, основанное на принципе минимальности соответствующей термодинамической функции). Сосуд еще раз поворачивают на 90° вокруг нового центра тяжести. Найти новые изменения энтропии и тепло, ΔS_2 и ΔQ_2 .

От в е т. После первого поворота

$$V_1 = V \left[1 + x - \sqrt{1 - x^2} \right], \quad V_2 = V \left[1 - x + \sqrt{1 - x^2} \right],$$

$$P_1 = \frac{P}{1 + x - \sqrt{1 + x^2}}, \quad P_2 = \frac{P}{1 - x + \sqrt{1 + x^2}}, \quad \Delta S_1 = \frac{PV}{T} \ln \left[2x \left(\sqrt{1 + x^2} - x \right) \right] < 0,$$

$$\Delta Q_1 = P_0 V \left(x - \sqrt{1 + x^2} \right) < 0, \quad x = \frac{P}{P_0} \quad (\Delta Q_1 \neq T \Delta S_1).$$

После второго поворота $\Delta S_2 = -\Delta S_1$, $\Delta Q_2 = 0$.

У к а з а н и е. Свободная энергия с включенной в нее потенциальной энергией поршня, как функция одного из объемов V_1 или V_2 (неравновесный параметр), имеет минимум в состоянии равновесия. V_1 , V_2 , P_1 , P_2 могут быть также найдены из уравнений $P_2 - P_1 = P_0$, $V_1 + V_2 = 2V$ и уравнения состояния.

2*. Какая термодинамическая функция системы газ — пружина (рис. 35) имеет минимальное значение в состоянии равновесия? Поршень на пружине помещен в термостат с температурой T . Коэффициент жесткости пружины $\kappa(T)$ и расстояние между поршнем и левой стенкой, когда пружина на напряжена, равно x_0 , площадь поперечного сечения цилиндра σ .

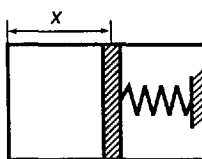


Рис. 35

Найти равновесное значение x и давление газа P из соображений экстремальности и элементарным способом.

О т в е т. В состоянии термодинамического равновесия минимальна суммарная свободная энергия системы газ — пружина

$$F = F_{\text{газа}} + \frac{\kappa(x - x_0)^2}{2}, \quad x = \frac{x_0}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4RT}{\kappa x_0^2}} \right], \quad P = \kappa(x - x_0) / \sigma.$$

§ 25. Термодинамические неравенства

Условием термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении является минимальность термодинамического потенциала. Это значит, что если в равновесном состоянии параметры S и V ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) получают малые приращения δS и δV , то приращение термодинамического потенциала $\delta \Phi$ должно быть неотрицательным при любых δS и δV . Необходимым условием этого является обращение в нуль коэффициентов при δS и δV , так как члены, содержащие δS и δV линейно, меняют знак при перемене знака δS и δV . В качестве достаточного для малых отклонений от равновесия условия минимальности Φ остается требование положительности дифференциала второго порядка. Рассмотрим это условие для однородной системы.

* Задача предложена Г. Л. Коткиным.

При небольшом отклонении от равновесного состояния при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ имеем

$$\begin{aligned} \delta\Phi = \delta(U - TS + PV) = & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 \right] - T \delta S + P \delta V > 0, \end{aligned} \quad (25.1)$$

где все производные внутренней энергии U берутся в равновесном состоянии. В равновесном состоянии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad (25.2)$$

и в выражении (25.1) остаются лишь члены второго порядка.

Далее из (25.2) находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \end{aligned} \quad (25.3)$$

Запишем неравенство (25.1) в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S \delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 > 0. \quad (25.4)$$

Условиями выполнения (25.4) при произвольных δS и δV являются, как известно, неравенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (25.5)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0, \quad (25.6)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0. \quad (25.7)$$

Первое неравенство дает

$$C_V > 0. \quad (25.8)$$

Неравенство (25.8) имеет простой физический смысл. Пусть в некотором фиксированном объеме произошла флуктуация температуры, например, температура возросла по сравнению с равновесной температу-

рой T_0 на ΔT . Тогда при $C_V < 0$, вследствие определения $(\partial U / \partial T)_V = C_V$, внутренняя энергия выделенного объема уменьшилась бы. Это бы вызвало поток тепла из окружающих участков к выделенному и, следовательно, привело к дальнейшему росту температуры. Точно так же и флуктуационное понижение температуры в некоторой области при $C_V < 0$ не рассасывалось бы, а имело бы тенденцию к дальнейшему росту. Таким образом, состояние с $C_V < 0$ было бы абсолютно неустойчивым по отношению к малым флуктуациям температуры: в одних областях происходил бы катастрофический разогрев вещества, в других — охлаждение до абсолютного нуля.

Неравенство (25.7) может быть записано в виде

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

и, вследствие (25.8), дает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (25.9)$$

В устойчивых состояниях однородной системы изотермическое сжатие, как и адиабатическое (см. (25.6)), приводит к росту давления и наоборот.

Наглядный смысл неравенства (25.6) или (25.9) совершенно ясен: в устойчивом состоянии газ должен „пружинить“ — уменьшение объема некоторой массы газа должно сопровождаться увеличением давления внутри этой массы и наоборот. При этом небольшие флуктуации плотности газа будут рассасываться. Наоборот, при $(\partial P / \partial V)_T > 0$ (например, на восходящей ветви изотермы Ван-дер-Ваальса, см. § 12) флуктуации плотности не рассасываются, а растут. Пусть, например, в некоторой области произошло небольшое флуктуационное сжатие вещества. При $(\partial P / \partial V)_T > 0$ оно будет сопровождаться уменьшением давления внутри этой массы, внешнее давление будет и дальше ее сжимать, пока не возникнет капля жидкости. Наоборот, область, в которой произошло флуктуационное уменьшение плотности, будет расширяться возросшим внутренним давлением, пока не перейдет в нормальное газовое состояние с $(\partial P / \partial V)_T < 0$. Иначе говоря, точка, лежащая на восходящей ветви изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 20), если бы такое состояние на мгновение возникло, мгновенно „свалилась“ бы на изотерму-изобару ACE , изображающую двухфазное состояние вещества. Таким образом, состояния с $(\partial P / \partial V)_T > 0$ абсолютно неустойчивы по отношению к малым флуктуациям плотности или к распаду на две фазы.

§ 26. Равновесие фаз. Фазовые переходы первого рода

До сих пор мы рассмотрели термодинамическое поведение систем, однородных по своим физическим свойствам. Перейдем теперь к рассмотрению системы, состоящей из нескольких фаз, находящихся в равновесии друг с другом.

Фазой мы называем физически однородную часть системы, отличающуюся своими физическими свойствами от других ее частей и отделенную от них четко выраженной границей. Примерами двухфазных систем могут служить жидкость и насыщенный пар, жидкость и кристалл, две кристаллические модификации одного и того же вещества, находящиеся в соприкосновении друг с другом, и т. д. Заметим, что в системе, в которой фазы находятся в равновесии, незначительное изменение внешних условий (например, подвод или отвод некоторого количества тепла) приводит к тому, что некоторое количество вещества переходит из одной фазы в другую (плавление, кипение и т. д.). Поэтому, изучая условия равновесия фаз, мы одновременно изучаем протекание так называемых *фазовых переходов*.

Мы будем рассматривать протекание фазового перехода при постоянных давлениях и температуре. Термодинамический потенциал для двухфазной системы зависит кроме T и P от числа молей в каждой фазе N_1 и N_2 :

$$\Phi = \Phi(T, P, N_1, N_2), \quad d\Phi = -S dT + V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \quad (26.1)$$

где

$$\mu_1 = (\partial\Phi / \partial N_1)_{T, P, N_2}, \quad \mu_2 = (\partial\Phi / \partial N_2)_{T, P, N_1}$$

— химические потенциалы первой и второй фазы соответственно, или

$$d\Phi_{T, P} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2.$$

Записывая соотношение (26.1), мы предполагаем, что в системе отсутствуют градиенты давления и температуры, так что состояние равновесно по этим параметрам. Неравновесные значения могут иметь лишь числа молей N_1 и N_2 , и нас интересует, как будут меняться эти числа в процессе выравнивания.

Если в системе происходит процесс выравнивания, то, как было выяснено в § 24, термодинамический потенциал уменьшается: $d\Phi < 0$. Но $N_1 + N_2 = \text{const}$, $dN_2 = -dN_1$ и, следовательно,

$$(\mu_1 - \mu_2) dN_1 \leq 0, \quad (26.2)$$

откуда следует, что $dN_1 \leq 0$ при $\mu_1 \geq \mu_2$ и, наоборот, $dN_1 \geq 0$ при $\mu_1 \leq \mu_2$, т. е. поток вещества направлен от фазы с большим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом.

В состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал системы Φ имеет минимум, $d\Phi = 0$, откуда следует, что равновесие двух фаз достигается при $\mu_1 = \mu_2$.

Таким образом, для потока вещества из одной фазы в другую химический потенциал играет такую же роль, какую температура играет для потока тепла или же давление для потока газа в соответствующих процессах выравнивания. Поток тепла направлен от точек с большей температурой к точкам с меньшей температурой и прекращается, когда температуры выравниваются. Поток газа направлен от точек с большим давлением к точкам с меньшим давлением и прекращается, когда давления выравниваются. Поток вещества направлен от фазы с большим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом и прекращается, когда химические потенциалы выравниваются.

Заметим, что в случаях, когда в веществе возникает вследствие градиента температуры поток тепла или вследствие градиента давления поток массы газа, очевидно, что эти потоки ведут к выравниванию температуры и давления соответственно. Неравенство (26.2) имеет своим непосредственным следствием изменение чисел молей N_1 и N_2 , и возникает вопрос, каким образом переход частиц из одной фазы в другую может вести к выравниванию химических потенциалов фаз μ_1 и μ_2 . Ответ на этот вопрос будет дан в конце этого параграфа, когда мы качественно изучим зависимость химического потенциала от температуры и давления.

Заметим, что если в некоторый момент времени равновесие между фазами отсутствует (например $\mu_1 > \mu_2$), но температуры и давления в соприкасающихся фазах одинаковы, то процесс перехода молекул из первой фазы во вторую представляет собой необратимый адиабатический процесс (систему двух фаз считаем теплоизолированной) и должен сопровождаться возрастанием энтропии.

Покажем, что это действительно так. Мы можем представить себе наглядно этот процесс, например, следующим образом. В теплоизолированном закрытом сосуде находится жидкость и над ней ненасыщенный пар. Отсутствие равновесия (ненасыщенность пара) гарантируется тем, что на поверхности жидкости лежит пленка, непроницаемая для молекул вещества. Затем пленка убирается и происходит необратимый процесс выравнивания химических потенциалов. Следуя обычному методу трактовки необратимых процессов, заменим его мысленно воображаемым медленным обратимым процессом испарения. Мы можем, например, не снимать пленку, а считать, что она становится все более и более проницаемой.

Для воображаемого равновесного процесса мы можем воспользоваться основным термодинамическим тождеством

$$dU_i = T dS_i - P dV_i + \mu_i dN_i$$

($i = 1, 2$, индекс 1 относится к жидкости, индекс 2 — к пару). Отсюда для изменения суммарной энтропии имеем

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T} [d(U_1 + U_2) + P d(V_1 + V_2) - \mu_1 dN_1 - \mu_2 dN_2].$$

Так как воображаемый процесс, так же как и реальный, является изоэнергетическим $dU_1 = -dU_2$ и изохорическим $dV_1 = -dV_2$, причем молекулы только переходят из первой фазы во вторую $dN_2 = -dN_1$, получим

$$dS = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} dN_2 > 0,$$

так как $\mu_1 > \mu_2$, $T > 0$.

Итак, равновесие двух фаз вещества требует помимо равенства давлений $P_1 = P_2$ и равенства температур $T_1 = T_2$ еще равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P). \quad (26.3)$$

Это уравнение в принципе позволяет выразить один из аргументов химического потенциала через другой, т. е. найти зависимость $P = P(T)$ или $T = T(P)$ (например, найти давление насыщенного пара как функцию температуры или температуру плавления как функцию давления и т. д.), и, следовательно, определяет на плоскости PT кривую равновесия фаз. Но для того чтобы найти уравнение кривой $P = P(T)$ в конкретном случае, надо иметь аналитическое выражение для химических потенциалов обеих фаз.

Мы можем, однако, не зная конкретного выражения химических потенциалов $\mu_1(T, P)$, $\mu_2(T, P)$, найти дифференциальное уравнение кривой фазового перехода. Уравнение (26.3) показывает, что при фазовом превращении химический потенциал изменяется непрерывно без скачка. В общем случае производные химического потенциала $(\partial \mu / \partial T)_P = -\tilde{S}$ и $(\partial \mu / \partial P)_T = \tilde{V}$ при фазовом превращении меняются скачком, т. е. молярный объем и молярная энтропия первой фазы не равны молярному объему и молярной энтропии второй фазы: $\tilde{V}_1 \neq \tilde{V}_2$, $\tilde{S}_1 \neq \tilde{S}_2$. Такие фазовые переходы называются *фазовыми переходами первого рода*. Так как фазовый переход происходит при неизменной температуре T , то из формулы $\delta Q = T dS$ находим, что скачок энтропии $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ связан с молярной теплотой перехода λ формулой

$$\lambda = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1). \quad (26.4)$$

Утверждение о том, что при фазовом переходе первого рода $\tilde{S}_2 \neq \tilde{S}_1$, эквивалентно утверждению $\lambda \neq 0$. Таким образом, фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением

объема и поглощением или выделением теплоты перехода. К таким переходам принадлежат все изменения агрегатного состояния (кипение, плавление и т. д.) и многие взаимные превращения кристаллических модификаций одного и того же вещества друг в друга.

Молярная теплота перехода λ может быть вычислена помимо формулы (26.4) еще и другим способом. Согласно принципу энергии имеем

$$\lambda = \tilde{U}_2 - \tilde{U}_1 + \tilde{A} = \tilde{U}_2 - \tilde{U}_1 + P(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) = \tilde{W}_2 - \tilde{W}_1, \quad (26.5)$$

где \tilde{A} — работа, совершаемая при переходе одного моля вещества из первой фазы во вторую, а \tilde{W} — молярная энтальпия. Вследствие этого величину λ часто называют энтальпией перехода (испарения, кипения и т. д.).

Перейдем к выводу дифференциального уравнения кривой равновесия на PT -плоскости.

Переместимся вдоль кривой фазового перехода первого рода из одной точки в другую, весьма близкую первой. В силу уравнения (26.3) при этом

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P), \quad (26.6)$$

и, воспользовавшись формулой (22.9), получим дифференциальное уравнение кривой перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}, \quad (26.7)$$

которое может быть с помощью (26.4) записано в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (26.8)$$

Это уравнение называется *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*.

Уравнение (26.8) показывает, что при $\lambda > 0$ (переход с поглощением тепла) $dP/dT > 0$ при $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$ и наоборот, т. е. при переходе, сопровождающемся увеличением объема, температура перехода возрастает с увеличением давления (например, кипение жидкости), а при переходе, сопровождающемся уменьшением объема, снижается (например, плавление льда).

Для того чтобы проинтегрировать уравнение (26.8) и найти в явном виде зависимость $P(T)$ или $T(P)$ вдоль кривой фазового перехода, надо знать уравнение состояния для каждой фазы $\tilde{V}_1 = f_1(P, T)$ и $\tilde{V}_2 = f_2(P, T)$ и зависимость теплоты перехода от температуры. Однако в некоторых случаях задача интегрирования уравнения (26.8) существенно упрощается.

Рассмотрим в качестве примера равновесие жидкости и пара при температурах, низких по сравнению с критической. В этой области температур $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$, и пар является настолько разреженным, что его молярный объем \tilde{V}_2 с хорошей точностью подчиняется уравнению состояния идеального газа $\tilde{V}_2 = RT/P$. Уравнение (26.8) принимает в этой области вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2}.$$

Считая $\lambda = \text{const}$ и интегрируя, находим

$$P = P_\infty \exp(-\lambda / RT), \quad (26.9)$$

где P_∞ — давление, которое имел бы газ при $T \rightarrow \infty$. На самом деле, выражение (26.9) становится непригодным при $T \sim T_k$.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса позволяет решать ряд задач, относящихся к фазовым переходам первого рода. Пусть имеется некоторая физическая величина, зависящая от давления и температуры, $A(P, T)$ (в качестве такой величины мы можем выбрать молярный объем \tilde{V}_i любой из фаз, молярную энтропию \tilde{S}_i любой из фаз, теплоемкость C_i , теплоту перехода λ и т. д.), и нас интересует изменение этой величины вдоль кривой равновесия фаз при изменении давления или температуры. Имеем следующие очевидные формулы:

$$\left(\frac{dA}{dP}\right)_\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dP} = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{\lambda}, \quad (26.10)$$

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}, \quad (26.11)$$

где $(dA/dP)_\mu$ и $(dA/dT)_\mu$ — производные вдоль кривой равновесия фаз.

Приведем два примера, иллюстрирующих применение формул (26.10) и (26.11).

1. Вычислим производную по температуре молярной теплоты перехода. Согласно формуле $\lambda = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$ и используя (26.11), находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_\mu &= \tilde{S}_2 - \tilde{S}_1 + T \left[\left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial T}\right)_P \right] + \\ &+ T \left[\left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial P}\right)_T \right] \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \end{aligned}$$

Используя $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_P$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, получим

$$\left(\frac{d\lambda}{dT} \right)_\mu = \frac{\lambda}{T} + C_{P_2} - C_{P_1} - \lambda \frac{(\partial \tilde{V}_2 / \partial T)_P - (\partial \tilde{V}_1 / \partial T)_P}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}.$$

В частности, при температурах, низких по сравнению с критической, $\tilde{V}_2 = RT/P \gg \tilde{V}_1$ и $(\partial \tilde{V}_2 / \partial T)_P = R/P \gg (\partial \tilde{V}_1 / \partial T)_P$, откуда

$$\left(\frac{d\lambda}{dT} \right)_\mu = C_{P_2} - C_{P_1}. \quad (26.12)$$

2. Найдем сжимаемость пара $\left| \tilde{V}_2^{-1} (d\tilde{V}_2 / dP)_\mu \right|$ вдоль кривой равновесия фаз. Согласно (26.10)

$$\left(\frac{d\tilde{V}_2}{dP} \right)_\mu = \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T} \right)_P \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{\lambda},$$

и при $T \ll T_k$, $\tilde{V}_2 = RT/P$ имеем

$$\left(\frac{d\tilde{V}_2}{dP} \right)_\mu = - \frac{RT}{P^2} \left(1 - \frac{RT}{\lambda} \right),$$

откуда для сжимаемости получим

$$\left| \tilde{V}_2^{-1} \left(\frac{d\tilde{V}_2}{dP} \right)_\mu \right| = P^{-1} \left(1 - \frac{RT}{\lambda} \right). \quad (26.13)$$

Температура $T_0 = \lambda/R$, выше которой выражение в правой части (26.13) стало бы отрицательным, весьма велика. Например, для воды при $P = 1$ атм она составляет около 5000 К, что значительно превышает критическую температуру, равную 647 К. Поэтому во всей области температур, в которой формула (26.13) применима, второе слагаемое представляет собой малую добавку к изотермической сжимаемости идеального газа, равной P^{-1} .

Мы рассмотрели кривую фазового перехода первого рода на PT -плоскости, на которой интенсивные величины P и T не имеют скачков. Рассмотрим качественно картину фазового перехода первого рода на плоскости переменных T и V , на которой при достижении температуры перехода при данном фиксированном давлении объем меняется скачкообразно (рис. 36).

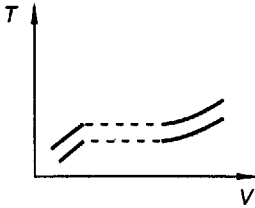


Рис. 36

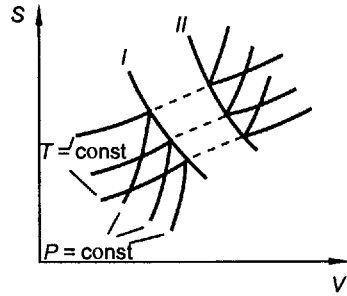


Рис. 37

Рассмотрим качественно также картину фазового перехода первого рода на плоскости экстенсивных переменных S и V . Для каждой из двух фаз имеем термическое и калорическое уравнения состояния $f_1(P, V, T) = 0$ и $f_2(S, V, T) = 0$. Присоединяя к ним уравнение кривой фазового перехода на PT -плоскости $P = f(T)$, мы можем исключить из этих уравнений P и T и найти уравнения двух кривых на SV -плоскости $S = S_1(V)$ и $S = S_2(V)$, на которых перестает быть устойчивой первая и вторая фазы соответственно (рис. 37). Изобары и изотермы первой фазы кончаются на кривой I . В ходе фазового перехода объем и энтропия меняются скачкообразно (штриховые линии), и на кривой II начинаются изобары и изотермы второй фазы. Между кривыми I и II лежит область запрещенных значений S и V .

Рассмотрим фазовый переход первого рода на PV - и TS -диаграммах на примере перехода из жидкого состояния в газообразное, воспользовавшись в качестве конкретной модели газом Ван-дер-Ваальса. Как уже упоминалось в § 12, уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

описывает весьма приблизительно единым образом и жидкое, и газообразное состояния вещества. Изотермы этого уравнения имеют вид, изображенный на рис. 38. Часть кривой между точками 1 и 2 должна описывать переход из жидкой фазы в газообразную. Однако реальный фазовый переход при обычных условиях не идет по кривой $1rq2$, а соответствует изобаре $1-2$ (как и должно быть, поскольку при фазовом переходе давление не испытывает скачка).

Докажем, что уравнение фазового равновесия (26.3) эквивалентно условию равенства площадей I и II на рис. 38 (*правило Максвелла*). Действительно, как мы видели в § 6, работа при изотермическом процессе равна убыли свободной энергии. Для работы на изотерме $1rq2$ имеем

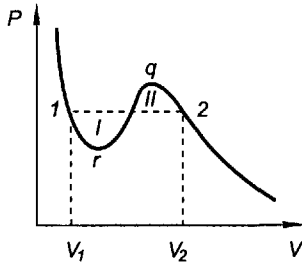


Рис. 38

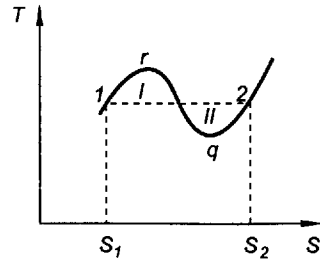


Рис. 39

$$\tilde{A}_T = \int_{1rq2} P d\tilde{V} = \tilde{F}_1 - \tilde{F}_2.$$

С другой стороны, условие равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$\tilde{F}_1 + P\tilde{V}_1 = \tilde{F}_2 + P\tilde{V}_2,$$

откуда имеем

$$\int_{1rq2} P d\tilde{V} = P(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1), \quad (26.14)$$

т. е. интеграл по кривой Ван-дер-Ваальса равен площади прямоугольника, лежащего под изобарой 1—2, и, следовательно, площади I и II равны. На PV -диаграмме мы имеем, таким образом, скачок объема $\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1$, величина которого определяется правилом Максвелла.

Рассмотрим переход из жидкого состояния в газообразное также на TS -плоскости, где отчетливо проявляется скачок энтропии. Изобара на TS -плоскости для газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис. 39. Вид этих кривых может быть найден только качественно, так как выразить в конечном виде энтропию газа Ван-дер-Ваальса как функцию T и P не удастся. Для нахождения температуры фазового перехода и скачка энтропии мы должны провести изотерму 1—2. Докажем, что положение этой изотермы определяется тем же правилом Максвелла — площади I и II должны быть равны.

Из формулы для дифференциала энтальпии (19.3) видно, что при изобарическом процессе подведенное тепло равно изменению энтальпии. Поэтому вдоль изобары 1rq2 для одного моля газа имеем

$$Q = \int_{1rq2} T d\tilde{S} = \tilde{W}_2 - \tilde{W}_1.$$

С другой стороны, условие равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$\tilde{W}_1 - T\tilde{S}_1 = \tilde{W}_2 - T\tilde{S}_2,$$

и, сравнивая эти два равенства, находим

$$\int_{l\text{ и }q2} T dS = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \quad (26.15)$$

т. е. площадь, лежащая под изобарой $l\text{ и }q2$, равна площади, лежащей под изотермой $l-2$.

Рассмотрим качественно характер пересечения кривых $\mu_1(T, P)$ и $\mu_2(T, P)$ при $T = \text{const}$ либо $P = \text{const}$. Так как

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \tilde{V} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T,$$

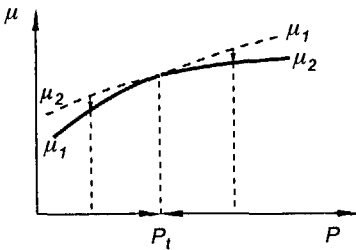


Рис. 40

то кривые $\mu_1(P)$ и $\mu_2(P)$ при $T = \text{const}$ имеют вид, изображенный на рис. 40. Абсцисса точки их пересечения P_1 определяет, очевидно, давление в точке фазового перехода при заданной температуре T . Так как равновесное состояние соответствует минимуму термодинамического потенциала, то при $P < P_1$ устойчивой является вторая фаза с меньшим молярным объемом и при $P > P_1$ — первая фаза с большим молярным объемом. Вертикальные стрелки на рис. 40 указывают направление фазового перехода при $P < P_1$ и $P > P_1$.

Таким образом, на увеличение давления система реагирует превращением фазы с большим молярным объемом в фазу с меньшим молярным объемом, что приводит к уменьшению давления. Это свойство фазового перехода является частным проявлением *принципа Ле-Шателье* — внешнее воздействие на систему вызывает в ней такую реакцию, которая уменьшает результат внешнего воздействия.

Рассмотрим график зависимости $\mu(T)$ при $P = \text{const}$. Имеем

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\tilde{S} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T} < 0.$$

В связи с этим кривые $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ при $P = \text{const}$ имеют вид, изображенный на рис. 41.

На нашем рисунке кривая $\mu_1(T)$ идет круче, чем кривая $\mu_2(T)$, и, следовательно, молярная энтропия первой фазы больше молярной энтропии второй фазы. Абсцисса точки пересечения определяет тем-

пературу фазового перехода при данном давлении. Справа от точки перехода устойчива первая фаза, слева — вторая (смысл вертикальных стрелок на рис. 41 тот же, что и на рис. 40). Заметим, что увеличение температуры приводит к превращению второй фазы в первую. При этом скрытая теплота перехода положительна, $\lambda = T(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2) > 0$, т. е. процесс идет с поглощением тепла, что влечет понижение температуры. Это дает еще один пример проявления принципа Ле-Шателье.

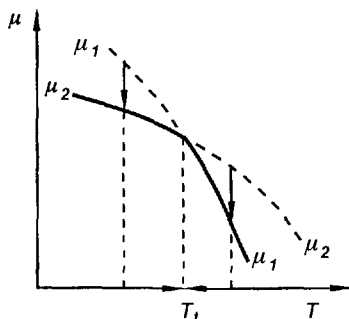


Рис. 41

Мы можем теперь ответить на вопрос, поставленный в начале этого параграфа, о механизме выравнивания химических потенциалов при переходе частиц из одной фазы в другую. Мы убедились, что при отклонении давления или температуры двухфазной системы от равновесных значений P_i и T_i в ту или другую сторону переход частиц из одной фазы в другую приводит к уменьшению этого отклонения (стрелки на оси абсцисс на рис. 40 и 41). Это значит, что равновесие фаз является устойчивым. Мы видим, что в процессе приближения к равновесному состоянию P_i или T_i разность химических потенциалов $\mu_1 - \mu_2$ уменьшается и в точке равновесия обращается в нуль.

Задачи.

1. Найти теплоемкость насыщенного пара C_μ .

О т в е т. $C_\mu = C_{P_2} - \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_P \frac{\lambda}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1} \approx C_{P_2} - \frac{\lambda}{T}$ (последнее равенство справедливо при $T \ll T_k$). (Индекс 2 относится к пару, индекс 1 — к жидкости.)

2. Найти $(\partial V / \partial T)_\mu$ для жидкости и для пара, находящихся в равновесии, взяв уравнение состояния жидкости в виде

$$V_1 = V_0 [1 - \gamma P + \alpha(T - T_0)].$$

О т в е т. Вдали от критической точки

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_\mu = \frac{R}{P} \left(1 - \frac{\lambda}{RT}\right), \quad \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_\mu = V_0 \alpha \left(1 - \frac{\gamma}{\alpha} \frac{\lambda P}{RT^2}\right).$$

3. Найти давление насыщенного пара, учитывая зависимость λ от температуры, вытекающую из формулы (26.12), $\lambda = \lambda_0 - T\Delta C$ ($\Delta C = C_{P_1} - C_{P_2} > 0$).

О т в е т. $P = AR^{-\Delta C/R} e^{-\lambda_0/RT}$.

4. Как изменится давление насыщенного пара, если в сосуде имеется воздух с парциальным давлением P ($P/P_{\text{нас}} \ll 1$)?

О т в е т. $\Delta P_{\text{нас}} \approx (\tilde{V}_1 / \tilde{V}_2) P$.

5. Показать, что при $P < P_k$ изобара газа Ван-дер-Ваальса имеет вид, изображенный на рис. 39.

У к а з а н и е. Доказать, что $(\partial T / \partial S)_P$ дважды меняет знак.

§ 27. Равновесие трех фаз.

Явления перегрева и переохлаждения

Кривая равновесия первой и второй фаз на PT -плоскости задается уравнением

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T),$$

а кривая равновесия второй и третьей фаз — уравнением

$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T).$$

Если две эти кривые пересекаются в точке P_0, T_0 , то в этой точке выполняются соотношения

$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0) = \mu_3(P_0, T_0) \quad (27.1)$$

и, следовательно, в этой точке находятся в равновесии одновременно три фазы вещества. Уравнения (27.1) дают в принципе возможность найти параметры P_0, T_0 такого состояния. Соответствующая точка на PT -плоскости называется *тройной точкой*.

В тройной точке сходятся три кривые, изображающие равновесие первой и второй, второй и третьей, первой и третьей фаз. Так, например, для воды эта диаграмма состояний имеет вид, изображенный на рис. 42. Параметры тройной точки для воды $T_0 = 0,0078$ °С, $P_0 = 0,006$ атм. При такой температуре и давлении жидкая вода, лед и водяной пар находятся в равновесии. Из диаграммы состояния видно, что при давлении, меньшем чем P_0 , лед при нагревании превращается непосредственно в пар, минуя жидкое состояние, — сублимирует. При температуре, меньшей T_0 , лед при увеличении давления тает, а при уменьшении давления сублимирует.

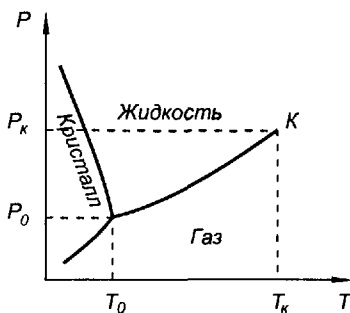


Рис. 42

Тройная точка не обязательно описывает равновесие твердой, жидкой и газообразной фаз. Большинство веществ имеет не одну, а несколько кристаллических модификаций. Поэтому область существования твердой фазы фактически разбивается на ряд подобластей. В связи с этим и тройная точка может изображать равновесие двух кристаллических и одной жидкой фазы или двух кристаллических и газообразной фаз, или, наконец, трех кристаллических фаз.

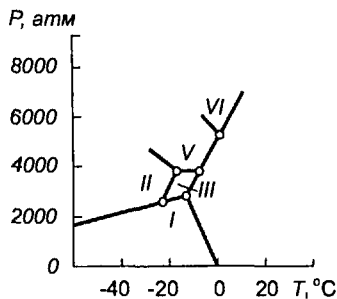


Рис. 43

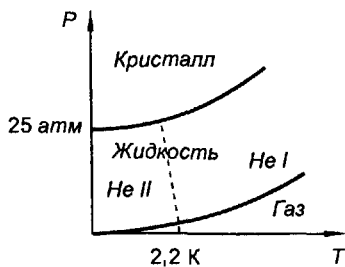


Рис. 44

На рис. 43 изображена в виде примера более детальная диаграмма состояния воды. Пять различных кристаллических модификаций льда обозначаются цифрами *I* (обычный лед), *II*, *III*, *V* и *VI*. Модификации *II*, *III*, *V*, *VI* устойчивы, как видно из рисунка, при давлении в несколько тысяч атмосфер. Область газообразного состояния соответствует настолько малым давлениям, что ее невозможно изобразить в принятом масштабе. Из рисунка видно, что существует шесть тройных точек (тройная точка, в которой находятся в равновесии лед *I*, жидкая вода и водяной пар, естественно, не изображена).

Для гелия равновесие твердой, жидкой и газообразной фаз вообще невозможно. Диаграмма состояний гелия приведена на рис. 44. Кривая, разделяющая области существования жидких модификаций гелия — He I и He II, есть линия фазового перехода второго рода (см. § 28).

Отметим еще некоторые особенности диаграммы состояний. Кривая равновесия жидкой и газообразной фаз оканчивается в критической точке P_k, T_k , в которой исчезает разница между жидким и газообразным состоянием вещества. Кривая равновесия между твердой и газообразной фазами для всех веществ, кроме гелия, подходит к началу координат. Кривая равновесия между жидкой и твердой фазами, по видимому, нигде не обрывается, а уходит в бесконечность, так как различие между твердой (симметричной) фазой и жидкой (несимметричной) фазой не может исчезнуть.

К кривым равновесия двух фаз вещества примыкают области существования метастабильных состояний (штриховые линии на рис. 45). Это значит, что в области *1*, в которой строго термодинамически устойчивым является газообразное состояние, может при некоторых условиях существовать в полуустойчивом, метастабильном состоянии жид-

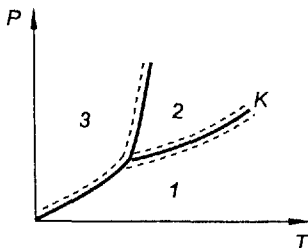


Рис. 45

кость — перегретая жидкость. Наоборот, в области 2, где устойчива жидкость, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии пар — пересыщенный пар. В области 3, где устойчивой является кристаллическая фаза, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии жидкость — переохлажденная жидкость.

Возможность существования таких метастабильных состояний связана с поведением молекул, находящихся в тонком поверхностном слое с размерами порядка радиуса молекулярного взаимодействия, разделяющем две фазы.

Детальное изучение поверхностного слоя требовало бы знания сил взаимодействия между молекулами и представляет собой весьма сложную задачу. Мы можем, однако, в рамках термодинамики подойти к проблеме чисто феноменологически, заменив мысленно поверхностный слой бесконечно тонкой граничной поверхностью, разделяющей фазы. Опыт показывает, что поверхность раздела обладает дополнительной свободной энергией, т. е. для того чтобы при неизменной температуре увеличить площадь поверхности на $d\sigma$, надо совершить работу $\alpha d\sigma$, где величина α не зависит от площади, но зависит только от сорта вещества обеих фаз и от температуры. Величина α имеет размерность энергии, деленной на площадь, и называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Таким образом, при учете граничных эффектов энергия двухфазной системы перестает быть аддитивной и выражается формулой

$$F = N_1 \tilde{F}_1 + N_2 \tilde{F}_2 + \alpha \sigma, \quad (27.2)$$

где \tilde{F}_1 и \tilde{F}_2 — молярные свободные энергии, N_1 и N_2 — числа молей первой и второй фаз, а σ — площадь граничной поверхности.

В силу формулы $\Phi = F + PV$ мы можем написать аналогичное выражение и для полного термодинамического потенциала двух фаз

$$\Phi = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 + \alpha \sigma. \quad (27.3)$$

Если, однако, количества вещества в обеих соприкасающихся фазах велики, то роль последнего члена в равенствах (27.2) и (27.3) ничтожно мала и им можно пренебречь, что мы и делали в предшествующих рассуждениях. Дело в том, что число молей вещества, находящегося в поверхностном слое, пропорционально площади поверхности, т. е. квадрату линейных размеров, а число молей вещества, находящегося внутри каждой фазы, пропорционально объему фаз, т. е. кубу линейных размеров. Таким образом, доля вещества, находящегося в поверхностном слое, обратно пропорциональна линейным размерам и крайне мала при больших размерах фаз.

Однако при фазовом переходе в веществе, хорошо очищенном от всяких посторонних включений — частиц пыли, пузырьков газа в жидкости или капель жидкости в паре и т. д., новая фаза возникает в мелкодисперсном виде: в форме мелких кристаллов, мелких капель жидкости, пузырьков пара. В таких мелких зародышах новой фазы значительная доля частиц находится в тонком поверхностном слое, и слагаемое $\alpha\sigma$ в (27.3) начинает играть существенную роль. Поэтому рост достаточно малого зародыша новой фазы оказывается термодинамически невыгодным. Дело в том, что уменьшение объемной части термодинамического потенциала при переходе вещества из фазы с большим в фазу с меньшим химическим потенциалом с избытком компенсировалось бы ростом поверхностной энергии $\alpha\sigma$ вследствие роста площади поверхности зародыша. Поэтому полный термодинамический потенциал при таком переходе возрастал бы. Следовательно, если зародыши новой фазы являются мелкими, исходная фаза находится в метастабильном состоянии за точкой фазового перехода. Действительно, хотя ее полное превращение в конечную фазу сопровождалось бы уменьшением термодинамического потенциала, начальная стадия этого превращения (рост мелких зародышей) требовала бы его увеличения.

Такая ситуация, естественно, не возникает, если в веществе имеются достаточно крупные центры возникновения новой фазы — пылинки, пузырьки газа и т. п. вкрапления. В этом случае относительная роль поверхностного члена с самого начала мала, и „задержки“ фазового перехода не происходит. Заметим, что по этой причине, как правило, не происходит задержки процесса плавления или сублимации твердого тела и не отсутствует область существования перегретого кристалла. Это связано с тем, что на поверхности кристалла всегда имеются дефекты кристаллической решетки, играющие роль центров плавления или сублимации. Опыты показали, однако, что стабильное состояние перегретого кристалла можно осуществить с хорошими монокристаллами, если нагревание ведется изнутри (с помощью, например, высокочастотного поля).

Особенно легко, без особых мер предосторожности, метастабильные состояния возникают при фазовых переходах между различными кристаллическими модификациями одного и того же вещества. Это объясняется тем, что тепловое движение частиц кристалла представляет собой малые колебания, что крайне затрудняет перестройку кристаллической решетки. На рис. 46 изображена диаграмма состояний угле-

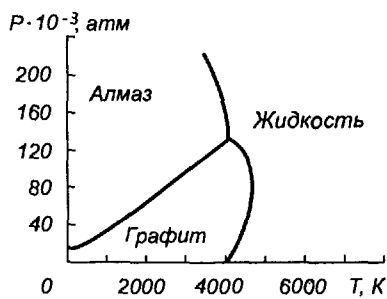


Рис. 46

рода, из которой видно, что термодинамически равновесное состояние алмаза возможно только при давлениях в десятки и сотни тысяч атмосфер. Между тем известно, что алмаз существует и практически устойчив и при нормальном давлении. Это значит, что состояние алмаза в этих условиях метастабильно, но превращение его в устойчивую фазу (графит) при низких температурах происходит необычайно медленно. При нагревании в вакууме (чтобы избежать горения) до температур порядка 1000—2000 К алмаз быстро превращается в графит.

Рассмотрим в заключение этого параграфа задачу о поведении зародыша жидкой фазы в паре в зависимости от ее размера (см. [2]). Будем считать каплю жидкости сферической с радиусом r и пренебрегать влиянием поля тяжести. Обозначим $\tilde{F}_1, \tilde{V}_1, P_1, N_1$ молярную свободную энергию, молярный объем, давление и число молей в жидкой капле, а $\tilde{F}_2, \tilde{V}_2, P_2, N_2$ — те же величины в паре и P_0 — внешнее давление. Как мы видели в § 24, условием равновесия при фиксированной температуре является минимальность потенциала Φ^* , который в этой задаче равен

$$\begin{aligned} \Phi^* &= U - TS + P_0V + \alpha\sigma = \\ &= N_1\tilde{F}_1(T, V_1) + N_2\tilde{F}_2(T, V_2) + P_0(N_1\tilde{V}_1 + N_2\tilde{V}_2) + 4\pi r^2\alpha. \end{aligned} \quad (27.4)$$

В качестве независимых переменных потенциала Φ^* (кроме фиксированной температуры T) выберем величины N_1, \tilde{V}_2 и r . Переменные N_2 и \tilde{V}_1 связаны с N_1 и r формулами

$$N_2 = N - N_1, \quad \tilde{V}_1 = \frac{4\pi r^3}{3N_1}. \quad (27.5)$$

Найдем условия экстремальности потенциала Φ^* по \tilde{V}_2 и по r

$$\frac{\partial\Phi^*}{\partial\tilde{V}_2} = N_2 \left[\frac{\partial\tilde{F}_2}{\partial\tilde{V}_2} + P_0 \right] = N_2[-P_2 + P_0] = 0, \quad (27.6)$$

$$\frac{\partial\Phi^*}{\partial r} = N_1 \left[\frac{\partial\tilde{F}_1}{\partial\tilde{V}_1} + P_0 \right] \frac{4\pi r^2}{N_1} + 8\pi r\alpha = 4\pi r^2 \left[-P_1 + P_0 + \frac{2\alpha}{r} \right] = 0. \quad (27.7)$$

Из этих равенств следует $P_2 = P_0, P_1 = P_0 + 2\alpha/r$, т. е. давление в паре в состоянии равновесия равно внешнему давлению, давление в капле больше, чем в паре, на величину $2\alpha/r$ (лапласовское давление кривизны). Найдем теперь условие равновесия по отношению к процессам испарения и конденсации — изменениям числа молей N_1 . Имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi^*}{\partial N_1} &= \tilde{F}_1(T, V_1) - \tilde{F}_2(T, V_2) + P_0(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2) + \\ &+ N_1 \left[\frac{\partial \tilde{F}_1}{\partial \tilde{V}_1} + P_0 \right] \frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial N_1} = (\tilde{F}_1 - \tilde{F}_2) + P_0(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2) - \\ &- (P_0 - P_1) \frac{4\pi}{3N_1} r^3 = \mu_1(T, P_1) - \mu_2(T, P_2). \end{aligned} \quad (27.8)$$

Давление насыщенного пара при плоской границе раздела определяется условием $\mu_1(T, P_{\text{нас}}) = \mu_2(T, P_{\text{нас}})$. Из формулы (27.8) видно, что при заданном давлении $P_2 > P_{\text{нас}}$ (пар пересыщен) капля будет расти при условии $\mu_1(T_1, P_1) < \mu_2(T_2, P_2)$ и будет испаряться при условии $\mu_1(T_1, P_1) > \mu_2(T_2, P_2)$; потенциал Φ^* и в том и в другом случае будет уменьшаться.

На рис. 47 изображена зависимость $\mu(P)$ при $T = \text{const}$ для жидкой (кривая 1) и газообразной (кривая 2) фаз. Абсцисса точки пересечения равна давлению насыщенного пара. Из рисунка видно, что для роста капли нужно, чтобы давление внутри капли было меньше $P_{\text{кр}}$, которое определяется формулой $\mu_1(T_1, P_{\text{кр}}) = \mu_2(T_1, P_2)$. Так как $P_{\text{кр}} = P_2 + 2\alpha / r_{\text{кр}}$, то тем самым определяется радиус капли

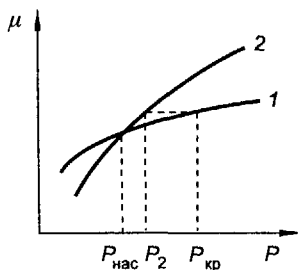


Рис. 47

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\alpha}{P_{\text{кр}} - P_2}. \quad (27.9)$$

Капли с радиусом $r > r_{\text{кр}}$ ($P_2 < P_1 < P_{\text{кр}}$) растут, капли с радиусом $r < r_{\text{кр}}$ ($P_{\text{кр}} < P_1$) испаряются. При малых пересыщениях химические потенциалы μ_1 и μ_2 можно разложить в ряд по степеням $P - P_{\text{нас}}$, и уравнение, определяющее $P_{\text{кр}}$, примет вид

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1} \right)_T (P_{\text{кр}} - P_{\text{нас}}) = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2} \right) (P_2 - P_{\text{нас}}),$$

откуда, заменяя $(\partial \mu_i / \partial P_i)_T = \tilde{V}_i$, получим согласно (27.9)

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\alpha \tilde{V}_1}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \Delta P}, \quad (27.10)$$

где $\Delta P = P_2 - P_{\text{нас}}$. Критический радиус капли прямо пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения и обратно пропорционален пересыщению ΔP ; чем более пересыщен пар, тем более мелкие капли способны служить зародышами жидкой фазы.

Если капля несет электрический заряд (например, капля возникает вокруг иона), то в выражение для термодинамического потенциала войдет дополнительное слагаемое — свободная энергия электрического поля $\int \frac{\epsilon E^2}{8\pi} dV$, обратно пропорциональная радиусу капли r . Так как это слагаемое убывает с ростом капли, то возникает дополнительная тенденция к росту заряженных капель даже в ненасыщенном паре. Это объясняет возникновение ливневых дождей при грозах вследствие образования большого числа ионов при электрических разрядах, а также принцип действия камеры Вильсона.

Задачи.

1. Найти изменение параметров тройной точки $\Delta P_0, \Delta T_0$, вызванное присутствием в сосуде воздуха с парциальным давлением P ($P/P_0 \ll 1$).

$$\text{О т в е т. } \frac{\Delta P_0}{P_0} = - \frac{\tilde{V}_1 \lambda_{23} + \tilde{V}_2 \lambda_{31}}{\tilde{V}_1 \lambda_{23} + \tilde{V}_2 \lambda_{31} + \tilde{V}_3 \lambda_{12}},$$

$$\frac{\Delta T_0}{T_0} = \frac{P \tilde{V}_3 (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{\tilde{V}_1 \lambda_{23} + \tilde{V}_2 \lambda_{31} + \tilde{V}_3 \lambda_{12}}$$

(индексы 1, 2, 3 относятся к твердой, жидкой и газообразной фазам соответственно, $\lambda_{12}, \lambda_{23}, \lambda_{31}$ — молярные теплоты плавления, кипения и кристаллизации пара в тройной точке, $\lambda_{12} + \lambda_{23} + \lambda_{31} = 0$, λ_{12} и λ_{23} положительны, $\lambda_{31} < 0$).

2. В сосуде с объемом $V = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м³ находятся 0,5 моля льда ($N_1^{(0)} = 0,5$), 1 моль воды ($N_2^{(0)} = 1$) и некоторое количество $N_3^{(0)}$ молей водяного пара. Сколько тепла надо подвести (отвести), чтобы система вышла из тройной точки? Молярные объемы льда, воды и водяного пара в тройной точке равны соответственно $\tilde{V}_1 = 19,8 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $\tilde{V}_2 = 18 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $\tilde{V}_3 = 3,7$ м³/моль и молярные теплоты перехода в тройной точке составляют $\lambda_{12} = 6 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\lambda_{23} = 4,5 \cdot 10^4$ Дж/моль, $\lambda_{31} = -5,1 \cdot 10^4$ Дж/моль.

О т в е т. Выйти из тройной точки система может двумя способами:

1) Вдоль кривой равновесия жидкость — пар. При этом к моменту выхода из тройной точки $N_1 = 0$, $Q_1 = \lambda_{12}(N_2 - N_2^{(0)}) - \lambda_{31}(N_3 - N_3^{(0)}) \approx \lambda_{12}N_1^{(0)} = 3 \cdot 10^3$ Дж;

2) Вдоль кривой равновесия лед — пар. При этом $N_2 = 0$, $Q_2 = \lambda_{23}(N_3 - N_3^{(0)}) - \lambda_{12}(N_1 - N_1^{(0)}) \approx -\lambda_{12}N_2^{(0)} = -6 \cdot 10^3$ Дж. Конденсация всего пара в системе невозможна.

У к а з а н и е. Уравнения, определяющие числа молей в системе, имеют вид $N_1 + N_2 + N_3 = N_1^{(0)} + N_2^{(0)} + N_3^{(0)}$, $N_1 \tilde{V}_1 + N_2 \tilde{V}_2 + N_3 \tilde{V}_3 = V$,

$$N_3^{(0)} = \frac{V - N_1^{(0)} \tilde{V}_1 - N_2^{(0)} \tilde{V}_2}{\tilde{V}_3}.$$

3. Рассмотреть условия роста капли жидкости радиуса r , в центре которой находится ион с зарядом q , в ненасыщенном и пересыщенном парах, в зависимости от r .

От в е т. Условием роста капли является выполнение неравенства $\mu_1(P_1, T) \ll \mu_2(P_2, T)$, где давление в паре P_2 равно внешнему давлению P_0 , а

$$P_1 = P_0 + \frac{2\alpha}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon}$$

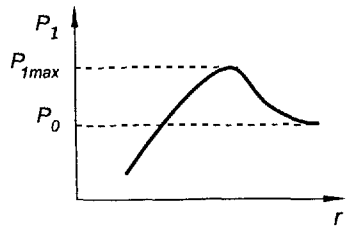


Рис. 48

(ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости). График зависимости P_1 от r изображен на рис. 48,

$$P_{1\max} = \left(\frac{27\pi\alpha^4}{2q^2} \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/3} + P_0.$$

В сильно пересыщенном паре $\mu_1(P_{1\max}, T) < \mu_2(P_0, T)$ к росту способны все капли как большого, так и малого радиуса. В слабо пересыщенном паре $P_0 > P_{\text{нас}}$, $\mu_1(P_{1\max}, T) > \mu_2(P_0, T)$ к росту способны капли малого радиуса $r < r_1$ и большого радиуса $r > r_2$, а капли промежуточного радиуса неустойчивы. В ненасыщенном паре растут только капли достаточно малого радиуса $r < r_3$. (Оценить r_1, r_2, r_3 .)

§ 28. Фазовые переходы второго рода

Наряду с рассмотренными выше фазовыми переходами первого рода, при которых в точке перехода химический потенциал изменяется непрерывно $\mu_1 = \mu_2$, а его первые производные $(\partial\mu/\partial T)_P = -\tilde{S}$ и $(\partial\mu/\partial P)_S = \tilde{V}$ меняются скачками, существуют фазовые переходы, при которых первые производные химического потенциала не имеют скачков (в точке перехода $\tilde{S}_1 = \tilde{S}_2$, $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$), но вторые производные

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{C_P}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P$$

имеют в точке фазового перехода конечные или бесконечные разрывы. Такие фазовые переходы называются непрерывными. Мы будем заниматься общей теорией непрерывных фазовых переходов в части II этой книги (гл. VIII), а в этом параграфе ограничимся рассмотрением так называемых *фазовых переходов второго рода*, при которых вторые производные химического потенциала в точке перехода имеют конечные скачки. (В дальнейшем в этом параграфе, говоря о скачках термодинамических величин, мы имеем в виду всегда конечные изменения.) Таким образом, при фазовых переходах второго рода не происходит скачкообразного изменения объема и поглощения или выделения теплоты перехода, но скачком меняются сжимаемость, коэффициент объемного расширения и теплоемкость.

Фазовые переходы второго рода чаще всего связаны со скачкообразным изменением каких-либо свойств симметрии тела. Например, если в центрированной кубической решетке узлы, находящиеся в центрах ячеек, испытывают даже сколь угодно малое смещение, симметрия решетки скачкообразно изменяется. Другой пример дает нам решетка, в которой атомы определенного сорта могут занимать места двух типов — „свои“ (для которых вероятность встретить здесь атом больше 1/2) и „чужие“ (для которых вероятность встретить атом меньше 1/2).

С изменением температуры обе вероятности меняются и при некоторой температуре становятся равными. В этот момент постоянная решетки скачкообразно уменьшается и, следовательно, скачком меняется симметрия. При переходе магнетика из ферромагнитного состояния в парамагнитное скачком изменяется симметрия в расположении элементарных магнитных моментов.

Все эти примеры показывают, что скачкообразное изменение симметрии в точке фазового перехода второго рода связано с перемещением весьма малого числа атомов или с их перемещением на весьма малые расстояния, и потому это перемещение не приводит ни к затрате энергии, ни к скачкообразному изменению объема.

Нетрудно теперь получить для фазовых переходов второго рода формулу Эренфеста, заменяющую формулу Клапейрона – Клаузиуса $dP/dT = \lambda/T(V_2 - V_1)$. Последняя, очевидно, не имеет смысла для фазовых переходов второго рода, так как ее правая часть представляет собой неопределенность типа 0/0.

Будем обозначать символом $[A] = A_2 - A_1$ скачок величины A при переходе из первой фазы во вторую и найдем приращение величины $[\mu]$ при смещении вдоль кривой фазового перехода с точностью до членов второго порядка по dP и dT :

$$\begin{aligned} \Delta[\mu] = & \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \right] dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T \right] (dP)^2 + \\ & + \left[\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} \right] dP dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P \right] (dT)^2, \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \Delta[\mu] = & [\tilde{V}] dP - [\tilde{S}] dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \\ & + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2. \end{aligned} \quad (28.1)$$

Так как при фазовом переходе второго рода $[\tilde{V}] = 0$ и $[\tilde{S}] = 0$, то

$$\Delta[\mu] = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2. \quad (28.2)$$

Вдоль кривой фазового равновесия $[\mu] = 0$,

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2 = 0. \quad (28.3)$$

Последнее равенство и должно давать дифференциальное уравнение кривой равновесия. Для того чтобы значение dP/dT было единственным, дискриминант квадратного уравнения (28.3) должен равняться нулю:

$$[C_P] \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] + T \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]^2 = 0. \quad (28.4)$$

Для производной dP/dT вдоль кривой фазового равновесия из (28.3) получаем два эквивалентных выражения

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{[(\partial \tilde{V} / \partial T)_P]}{[(\partial \tilde{V} / \partial P)_T]}, \quad \frac{dP}{dT} = \frac{[C_P]}{T [(\partial \tilde{V} / \partial T)_P]}. \quad (28.5)$$

Совокупность уравнений (28.4), (28.5) носит название *уравнений Эренфеста*.

§ 29. Термодинамика сверхпроводников

Многие металлы и сплавы при низких температурах, близких к 0 К, испытывают фазовое превращение, переходя в так называемое *сверхпроводящее состояние*. Наиболее бросающимся в глаза свойством вещества в этом состоянии является полное отсутствие сопротивления прохождению электрического тока, что и было обнаружено уже в первых экспериментах (1911 г., Камерлинг – Оннес). Следует отдавать себе отчет в том, что ток, протекающий по проводнику, представляет собой неравновесный процесс, связанный с существованием потока заряженных частиц, и поэтому эффект исчезновения сопротивления не есть объект изучения термодинамики равновесных процессов и должен изучаться кинетикой.

Оказывается, однако, что сверхпроводящее и нормальное состояния металла отличаются друг от друга не только проводимостями, но имеют также различные значения ряда чисто термодинамических величин. Следовательно, эти состояния представляют собой разные тер-

модинамические фазы вещества, а переход из одного состояния в другое представляет собой фазовый переход — первого рода, если он происходит при наличии магнитного поля, и второго рода — при выключенном магнитном поле.

Отметим, что с аналогичной ситуацией мы сталкиваемся при изучении жидкого гелия. Вязкость как неравновесный процесс выравнивания скорости направленного движения не входит в компетенцию термодинамики. Однако сверхтекучая и нормальная модификации гелия (He I и He II) представляют собой две термодинамические фазы, а превращение одной в другую — фазовый переход второго рода. Поэтому переход металла из нормального состояния в сверхпроводящее в отсутствие тока и превращение He I в He II при отсутствии потока жидкости могут изучаться термодинамическими методами.

Переход металла из нормального в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением его магнитных свойств. Это изменение заключается в том, что магнитное поле не проникает внутрь массивного сверхпроводника, точнее говоря, магнитное поле существует только в тонком поверхностном слое толщиной $\sim 10^{-5}$ см. Следовательно, в толще массивного сверхпроводника

$$\mathbf{B} = 0. \quad (29.1)$$

Так как нормальная проекция индукции B_n непрерывна на границе, то линии внешнего магнитного поля касательны к его поверхности.

Переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит в отсутствие внешнего поля при определенной характерной для данного сверхпроводника температуре, называемой *критической температурой* T_k . При наличии внешнего поля переход из нормального в сверхпроводящее состояние или обратный переход существенно зависит от формы сверхпроводника и может происходить неодновременно в его разных точках, если поле неоднородно вдоль поверхности образца.

Ограничимся поэтому рассмотрением цилиндрического сверхпроводника, ось которого параллельна направлению внешнего магнитного поля \mathbf{H} , так что поле на боковой поверхности этого цилиндра (не обязательно кругового) одинаково во всех его точках. В таком цилиндрическом образце сверхпроводимость исчезает, если напряженность внешнего поля достигает некоторого критического значения H_k . Величина критического поля зависит от температуры $H_k = H_k(T)$ и обращается в нуль при $T = T_k$:

$$H_k(T) = 0. \quad (29.2)$$

На плоскости HT зависимость H_k от T изображается кривой (рис. 49), разделяющей области нормального n - и сверхпроводящего s -состояний. Если образец находится в поле с напряженностью $H < H_k(0)$, то

сверхпроводимость наступает при температуре $T_k(H) < T_k(0)$. Введенная выше критическая температура T_k исчезновения сверхпроводимости в отсутствие поля есть $T_k(0)$. Кривая на рис. 49 есть кривая точек фазового перехода из n -состояния в s -состояние и обратно.

Если образец находится в поле с напряженностью H , параллельном оси цилиндра, то из-за непрерывности тангенциальной составляющей напряженности поля напряженность поля внутри цилиндра также равна H .

В силу (29.1) (напоминаем, что истинной усредненной напряженностью поля внутри магнетика является индукция B , а не напряженность H) имеем

$$B = H + 4\pi M = 0, \quad M = -\frac{H}{4\pi}. \quad (29.3)$$

(В этом параграфе мы обозначаем через M удельное намагничение — магнитный момент единицы объема.)

Отсюда для сверхпроводника восприимчивость $\chi_m = (\partial M / \partial H)_T$ равна

$$\chi_m = -1/4\pi. \quad (29.4)$$

Таким образом, формально мы можем описывать сверхпроводник как „абсолютный“ диамагнетик с магнитной восприимчивостью $\chi_m = -1/4\pi$.

Будем рассматривать сверхпроводник как систему с двумя степенями свободы (обобщенные координаты: объем V и полное намагничение VM ; обобщенные силы: давление P и магнитное поле H). Тогда термодинамический потенциал Φ^* и его дифференциал запишутся в виде

$$\Phi^* = U - TS + PV - HVM, \quad d\Phi^* = -S dT + V dP - VM dH,$$

а дифференциал химического потенциала сверхпроводника в поле определяется формулой

$$d\mu_s = -\tilde{S} dT + \tilde{V}_s dP - \tilde{V}_s M dH,$$

где \tilde{V}_s — молярный объем сверхпроводника, \tilde{S} — молярная энтропия.

Подставим значение намагничения M из формулы (29.3) и пренебрежем слабыми эффектами магнитоstriction — зависимостью \tilde{V} от H и зависимостью объема сверхпроводника от внешнего давления и от температуры. Тогда $\tilde{V}_s = \text{const}$, и мы получим

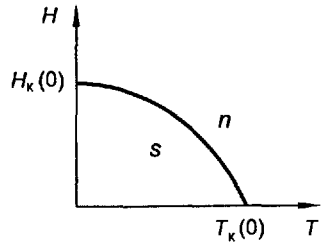


Рис. 49

$$d\mu_s = -\tilde{S} dT + \tilde{V}_s dP + d\left(\frac{V_s H^2}{8\pi}\right). \quad (29.5)$$

Интегрируя это выражение, находим для сверхпроводящего состояния

$$\mu_s(T, P, H) = \mu_s(T, P, 0) + \frac{\tilde{V}_s H^2}{8\pi}. \quad (29.6)$$

Таким образом, химический потенциал сверхпроводника в магнитном поле больше, чем в отсутствие поля, на величину $\tilde{V}_s H^2 / 8\pi$. С другой стороны, химический потенциал нормального проводника можно считать не зависящим от магнитного поля, так как слабым пара- или диамагнетизмом можно в первом приближении пренебречь и считать, что

$$\mu_n = \mu_n(T, P). \quad (29.7)$$

Таким образом, при достаточно сильном магнитном поле сверхпроводящее состояние становится термодинамически невыгодным $\mu_s(T, P, H) > \mu_n(T, P)$, и сверхпроводимость разрушается. В точках фазового перехода

$$\mu_s(T, P, 0) + \frac{\tilde{V}_s H_k^2}{8\pi} = \mu_n(T, P). \quad (29.8)$$

Продифференцируем это равенство по T вдоль кривой фазового перехода $H_k = H_k(T)$, пренебрегая опять слабой зависимостью \tilde{V}_s от T . Получим

$$\tilde{S}_s - \tilde{S}_n = \frac{\tilde{V}_s H_k}{4\pi} \left(\frac{\partial H_k}{\partial T} \right)_P. \quad (29.9)$$

Аналогично, дифференцируя соотношение (29.8) по давлению, найдем

$$\tilde{V}_s - \tilde{V}_n = -\frac{\tilde{V}_s H_k}{4\pi} \left(\frac{\partial H_k}{\partial P} \right)_T. \quad (29.10)$$

Формулы (29.9) и (29.10) показывают, что если переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит в магнитном поле при $T < T_k(0)$, то он сопровождается скачкообразным изменением энтропии и объема, т. е. является фазовым переходом первого рода. Умножая обе части формулы (29.9) на T , находим в этом случае выражение для молярной теплоты перехода

$$\lambda = T(\tilde{S}_s - \tilde{S}_n) = \frac{\tilde{V}_s H_k T}{4\pi} \left(\frac{\partial H_k}{\partial T} \right)_P. \quad (29.11)$$

Так как $H_{\kappa}(T)$ — монотонно убывающая функция, то $\lambda < 0$. Следовательно, тепло поглощается при переходе из сверхпроводящего состояния в нормальное и выделяется при обратном переходе.

Что касается знака разности объемов, то он, как видно из формулы (29.10), определяется знаком $(\partial H_{\kappa} / \partial P)_T$, который у разных сверхпроводников может быть, как показывает опыт, и положительным и отрицательным.

Разделив почленно (29.9) на (29.10), получим

$$\frac{\tilde{S}_s - \tilde{S}_n}{\tilde{V}_s - \tilde{V}_n} = - \left(\frac{\partial H_{\kappa}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial H_{\kappa}} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{H_{\kappa}},$$

т. е. уравнение Клапейрона – Клаузиуса для перехода из s -состояния в n -состояние при $H \neq 0$, $T < T_{\kappa}(0)$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{H_{\kappa}} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_s - \tilde{V}_n)}. \quad (29.12)$$

Если переход из s -состояния в n -состояние или наоборот совершается при $H = 0$, то $T = T_{\kappa}(0)$ и $H_{\kappa} = 0$. В этом случае скачки энтропии и объема равны нулю, и правая часть уравнения (29.12) оказывается неопределенностью типа 0/0. Переход в этом случае является фазовым переходом второго рода.

Найдем скачки теплоемкости и сжимаемости в этом случае. Дифференцируя соотношение (29.9) по T и умножая на T полученное равенство, найдем, пренебрегая зависимостью \tilde{V}_s от T ,

$$C_s - C_n = T \left[\left(\frac{\partial \tilde{S}_s}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{S}_n}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{\tilde{V}_s T}{4\pi} \left[H_{\kappa} \left(\frac{\partial^2 H_{\kappa}}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial H_{\kappa}}{\partial T} \right)_P^2 \right]. \quad (29.13)$$

При $H = 0$, $T = T_{\kappa}(0)$ и $H_{\kappa} = 0$ имеем формулу Рутгерса

$$C_s - C_n = \frac{V_s T_{\kappa}}{4\pi} \left(\frac{\partial H_{\kappa}}{\partial P} \right)_T^2, \quad (29.14)$$

откуда видно, что теплоемкость в сверхпроводящем состоянии больше, чем теплоемкость в нормальном состоянии.

Дифференцируя соотношение (29.10) по давлению, найдем

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P} \right)_T = - \frac{\tilde{V}_s}{4\pi} \left[H_{\kappa} \left(\frac{\partial^2 H_{\kappa}}{\partial P^2} \right)_T + \left(\frac{\partial H_{\kappa}}{\partial P} \right)_T^2 \right] \quad (29.15)$$

(мы не дифференцируем V_s в правой части (29.10), так как это даст лишь малые поправки к (29.15). В частности, при $H = 0$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\tilde{V}_s}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial P}\right)_T^2, \quad (29.16)$$

откуда видно, что сжимаемость в нормальном состоянии меньше, чем в сверхпроводящем*.

§ 30. Многокомпонентные системы. Правило фаз

До сих пор мы рассматривали термодинамическое равновесие в системах физически неоднородных, состоящих из нескольких фаз, но однородных в химическом отношении. Начнем теперь рассматривать системы сложного химического состава, состоящие из нескольких компонентов. Будем называть *компонентами* химически различные части системы при условии, что количество каждого компонента не зависит от содержания других компонентов.

Примером двухкомпонентной (бинарной) системы может служить раствор соли в воде. Эта система является двухкомпонентной и однофазной (гомогенной). Если же раствор является насыщенным и из него выпали кристаллики соли, то система будет физически неоднородной, состоящей из двух фаз, но в химическом отношении она останется двухкомпонентной.

Вода, вне зависимости от того, находится ли она в газообразном, жидком или твердом состоянии, есть однокомпонентная система, так как, несмотря на то, что она состоит из водорода и кислорода, количества этих составных частей находятся в строго определенной зависимости друг от друга. Если вода подвергается электролизу, то такая система будет уже бинарной, так как можно независимо задать количества воды и водорода (или кислорода).

Обобщая выводы § 26, нетрудно получить уравнения равновесия в системе, состоящей из n компонентов и r фаз. Мы будем игнорировать в этом параграфе поверхностные эффекты, связанные с существованием поверхностной энергии $\alpha\sigma$.

* У внимательного читателя могло бы возникнуть недоумение в связи с тем, что при выводе формул (29.9) — (29.10) принималось, что V_s не зависит от давления, а при выводе формулы (29.15) \tilde{V}_s дифференцируется по давлению. Разъяснение этого противоречия заключено в формуле (29.15). Из нее видно, что вблизи точки фазового перехода $\partial \tilde{V}_s / \partial P$ мала, поскольку, как показывает эксперимент, критическое поле H_K слабо зависит от давления. Поэтому учет зависимости H_K от P с самого начала привел бы к появлению членов более высокого порядка малости по $\partial H_K / \partial P$.

Условие механического равновесия — неподвижность границ между фазами — требует равенства давлений во всех фазах, так что мы можем описывать состояние системы одним давлением P . Условие термического равновесия требует равенства температур во всех фазах, так что система характеризуется одной температурой T .

Установим теперь условия химического равновесия — отсутствия перехода частиц из одной фазы в другую. В § 26, рассматривая однокомпонентную систему, мы нашли в качестве условия химического равновесия уравнение (26.3) $\mu_1 = \mu_2$, где $\mu_i = \partial\Phi / \partial N_i$ — химический потенциал i -й фазы. В случае многокомпонентной системы термодинамический потенциал зависит кроме давления и температуры от числа молей каждого компонента в каждой фазе, и мы можем ввести nr химических потенциалов $\mu_i^{(k)} = \partial\Phi / \partial N_i^{(k)}$, где $N_i^{(k)}$ — число молей i -го компонента в k -й фазе.

Обобщая уравнение (26.3), мы получим в качестве уравнений химического равновесия соотношения

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)}, \end{aligned} \quad (30.1)$$

всего $n(r-1)$ уравнений. Соотношения (30.1) могут быть использованы для решения конкретных задач только в том случае, если известны химические потенциалы всех компонентов во всех фазах системы. Однако, даже не зная конкретного вида всех $\mu_i^{(k)}$, мы можем установить важную закономерность фазовых равновесий, носящую название *правила фаз Гиббса*.

Состояние рассматриваемой системы при заданных массах всех фаз характеризуется значениями интенсивных параметров T , P и концентраций

$$x_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum_{i=1}^n N_i^{(k)}} \quad (30.2)$$

i -го компонента в k -й фазе. Заметим, что $x_i^{(k)}$ независимы, так как для каждой фазы имеет место соотношение

$$\sum_{i=1}^n x_i^{(k)} = 1. \quad (30.3)$$

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $n - 1$. Полное число параметров, характеризующих состояние системы, включая T и P , равно $2 + (n - 1)r$. Так как в состоянии термодинамического равновесия эти параметры подчинены $n(r - 1)$ уравнениям (30.1), то число термодинамических степеней свободы, т. е. число свободных параметров N , которые можно изменять, не нарушая равновесия, равно $2 + (n - 1)r - n(r - 1)$, т. е.

$$N = 2 + n - r. \quad (30.4)$$

Так как по самому своему смыслу N неотрицательно ($N \geq 0$), то

$$r \leq n + 2. \quad (30.5)$$

Равенства (30.4), (30.5) и дают формулировку правила фаз Гиббса.

В случае однокомпонентной системы ($n = 1$) получаем

$$N = 3 - r, \quad r \leq 3.$$

В случае $r = 1$ получим $N = 2$ и свободно меняющимися параметрами являются T, P . В случае $r = 2$ мы имеем кривую равновесия двух фаз и $N = 1$; это значит, что из переменных T и P только одна может быть задана произвольно. Действительно, на кривой фазового перехода температура перехода есть функция давления и наоборот. Например, если речь идет о равновесии газа и жидкости, то давление насыщенного пара есть функция температуры — $P_{\text{нас}} = f_1(T)$; если речь идет о равновесии жидкой и твердой фаз, то температура плавления есть функция давления — $T_{\text{пл}} = f_2(P)$.

Наконец, если $r = 3$, то $N = 0$, и мы имеем случай равновесия в тройной точке с определенными значениями обоих параметров P_0, T_0 , которые описываются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0), \quad T_0 = f_2(P_0). \quad (30.6)$$

Очевидно, значения $r = 4$ возможны в принципе (например, равновесия жидкой, газообразной и двух твердых фаз), но запрещены правилом фаз Гиббса.

Проиллюстрируем правило фаз Гиббса еще на примере бинарной системы — раствор соли в воде. Имеем при $n = 2$

$$N = 4 - r, \quad r \leq 4. \quad (30.7)$$

Пусть $r = 1$ (например, жидкий раствор), тогда $N = 3$ и можем независимо менять, не пересекая кривых равновесия двух фаз, все три параметра T, P и x .

Пусть $r = 2$, например, в равновесии паходятся: а) пар и раствор; б) раствор и кристаллы льда; в) раствор и кристаллы соли и т. д. Тогда $N = 2$, и в случае а), например, мы можем задать независимо темпе-

ратуру T и концентрацию x , давление же насыщенного пара есть функция от T и x — закон Рауля: $P_{\text{нас}} = f_1(T, x)$. В случае б) мы можем задать независимо давление и концентрацию, температура же плавления есть функция от давления и концентрации $T_{\text{пл}} = f_2(P, x)$. В случае в) можно задать независимо давление и температуру, концентрация же насыщенного раствора есть функция температуры и давления $x_{\text{нас}} = f_3(P, T)$.

Пусть $r = 3$, например, в равновесии находятся: а) пар, раствор и кристаллы соли; б) раствор, кристаллы льда и кристаллы соли; в) пар, раствор и кристаллы льда и т. д. Тогда имеем $N = 1$. Например, в случае а) мы можем задать произвольно температуру, а давление насыщенного пара и концентрация насыщенного раствора определяются из уравнений

$$P_{\text{нас}} = f_1(T, x_{\text{нас}}), \quad x_{\text{нас}} = f_3(P_{\text{нас}}, T).$$

В примере б) мы можем задать давление, а температура плавления и концентрация насыщенного раствора определяются уравнениями

$$T_{\text{пл}} = f_2(P, x_{\text{нас}}), \quad x_{\text{нас}} = f_3(P, T_{\text{пл}}).$$

В примере в) можно задать произвольно концентрацию, а давление насыщенного пара и температура плавления определяются уравнениями

$$P_{\text{нас}} = f_1(T_{\text{пл}}, x), \quad T_{\text{пл}} = f_2(P_{\text{нас}}, x).$$

Пусть, наконец, $r = 4$ (например, в равновесии находятся пар, раствор, кристаллы льда и соли). Тогда $N = 0$, и такое равновесие возможно только при фиксированных значениях всех параметров P_0, T_0, x_0 , которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0, x_0), \quad T_0 = f_2(P_0, x_0), \quad x_0 = f_3(P_0, T_0).$$

Очевидно, состояние равновесия пяти фаз, возможное в принципе, например — равновесия пара, раствора, кристаллов соли и двух кристаллических модификаций льда, запрещено правилом фаз.

Задача.

Имеется водный раствор двух различных, не реагирующих друг с другом веществ. Определить число термодинамических степеней свободы при разном количестве сосуществующих фаз. Каково максимальное число сосуществующих фаз?

§ 31. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс

Пусть в однородной термодинамической системе протекает химическая реакция, которую мы запишем в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (31.1)$$

где A_i — химические символы веществ, участвующих в реакции, а ν_i — стехиометрические коэффициенты, указывающие, сколько молекул i -го вещества возникает ($\nu_i > 0$) или исчезает ($\nu_i < 0$) в результате одного акта реакции. Например, для реакции образования аммиака



имеем

$$\nu_1 = \nu(\text{NH}_3) = 2, \quad \nu_2 = \nu(\text{H}_2) = -3, \quad \nu_3 = \nu(\text{N}_2) = -1.$$

Наряду с прямой химической реакцией в системе всегда протекает и обратная реакция. Пока не достигнуто состояние равновесия, одна из реакций преобладает над другой. В состоянии термодинамического равновесия прямая и обратная реакции уравнивают друг друга, и концентрации исходных веществ и конечных продуктов реакции становятся постоянными.

Пусть реакция протекает при постоянных давлении и температуре. Тогда равновесие наступает при минимуме термодинамического потенциала

$$d\Phi = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dN_i = 0,$$

и в силу условия $T = \text{const}$, $P = \text{const}$

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (31.2)$$

Но $dN_i = \nu_i z / N_A$, где z — число актов реакции, а N_A — число Авогадро. Отсюда находим условие химического равновесия

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0, \quad (31.3)$$

которое получается из уравнения реакции (31.1) заменой химических символов A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i . Если в системе протекает несколько химических реакций, то равновесие определяется рядом уравнений вида (31.3). Для решения конкретных задач с помощью уравнения (31.3) надо знать выражения для химических потенциалов всех веществ, входящих в систему.

Рассмотрим условия химического равновесия в смеси совершенных газов. Химические потенциалы для смеси совершенных газов могут быть легко найдены при помощи соотношений

$$\Phi = U - TS + PV, \quad U = \sum_i N_i (C_{V_i} T + q_i), \quad (31.4)$$

$$S = \sum_i N_i [C_{P_i} \ln T - R \ln P_i + S_{0i}], \quad PV = \sum_i N_i RT,$$

где P_i — парциальное давление i -го газа: $P_i = PN_i / \sum N_i = Px_i$, x_i — концентрация i -го газа, q_i — внутренняя энергия моля газа при $T = 0$ (химическая энергия, включающая энергию связи молекул и атомов газа), S_{0i} — постоянная энтропия. Отсюда находим

$$\begin{aligned} \mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} &= C_{P_i} T + q_i - C_{P_i} T \ln T - S_{0i} T + RT \ln P_i = \\ &= RT \ln P_i + \chi_i(T), \end{aligned} \quad (31.5)$$

где величину

$$\chi_i(T) = q_i + C_{P_i} T(1 - \ln T) - S_{0i} T \quad (31.6)$$

мы будем называть *химической константой* i -го газа. Подставляя (31.5) в уравнение (31.3), получим

$$\sum_i \nu_i [RT \ln(x_i P) + \chi_i(T)] = 0,$$

откуда

$$\sum_i \nu_i \ln x_i = -\ln P \sum_i \nu_i - \sum_i \frac{\nu_i \chi_i(T)}{RT}$$

и

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(P, T), \quad (31.7)$$

где величина $K(P, T)$ — *постоянная реакции* — определяется формулой

$$K(P, T) = P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\sum_i \frac{\nu_i \chi_i(T)}{RT} \right] \quad (31.8)$$

и зависит от давления, температуры и конкретной реакции. Формула (31.7) выражает *закон действующих масс*. Левая часть этой формулы фактически представляет собой дробь, в числителе которой стоят концентрации возникающих, а в знаменателе — исчезающих веществ. Поэтому чем больше постоянная реакции $K(P, T)$, тем больше равновесие смещено в сторону конечных продуктов реакции и наоборот.

В связи с этим существенно знать, как зависит K от давления и температуры. Что касается зависимости от давления, то она определяется множителем $P^{-\sum \nu_i}$, и в зависимости от величины $\sum \nu_i$ можно выделить три случая.

1. $\sum \nu_i > 0$. В результате реакции число молекул (а следовательно, и объем газа) возрастает. В этом случае увеличение давления приводит к уменьшению постоянной реакции и, следовательно, к уменьшению выхода конечных продуктов реакции.

2. $\sum \nu_i < 0$. Число молекул (и объем газа) уменьшается в ходе реакции. В этом случае с увеличением давления постоянная реакции и выход конечных продуктов возрастают.

3. $\sum \nu_i = 0$. Число молекул (и объем газа) не меняется в ходе реакции. В этом случае постоянная реакции и выход конечных продуктов не зависят от давления.

Для того чтобы выяснить характер зависимости $K(P, T)$ от температуры, вычислим

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(P, T)] = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i [\chi_i(T) - T \chi'_i(T)].$$

Подставляя значение $\chi_i(T)$ из формулы (31.6), находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} [\ln K(P, T)] &= \frac{1}{RT^2} \left[\sum_i \nu_i (C_{P_i} T + q_i) + \sum_i \nu_i RT \right] = \\ &= \frac{1}{RT^2} \left[\sum_i \nu_i [C_{P_i} T + q_i] + P \sum_i \nu_i V \right], \end{aligned}$$

где V — объем одного моля газа. Нетрудно видеть, что первая сумма в правой части есть изменение внутренней энергии смеси газов, а вторая сумма — работа, совершаемая при реакции, рассчитанные на N_A актов реакции. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(P, T)] = \frac{Q}{RT^2},$$

где Q — тепло, выделяющееся или поглощаемое в ходе реакции, в расчете на N_A актов реакции.

Отсюда имеем при $Q > 0$ (эндотермическая реакция)

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(P, T)] > 0.$$

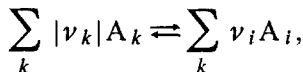
С ростом температуры постоянная реакции и, следовательно, выход конечных продуктов реакции возрастают.

Наоборот, при $Q < 0$ (экзотермическая реакция) имеем

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(P, T)] < 0.$$

Постоянная реакции и выход конечных продуктов уменьшаются с ростом температуры.

Полезно, выходя за рамки феноменологического рассмотрения, отметить следующий наглядный молекулярно-кинетический смысл закона действующих масс. Запишем уравнение реакции (31.1) в виде



где индекс i относится к условно „возникающим“ веществам, а индекс k — к условно „исчезающим“ веществам. В этой записи равноправность прямой и обратной реакций становится совершенно очевидной. Для протекания одного акта прямой реакции в сфере действия химических сил должны сблизиться („столкнуться“) ν_i молекул (атомов, ионов) i -го вещества. Вероятность этого события и, следовательно, вероятность прямой реакции w_{\rightarrow} пропорциональны парциальному давлению i -го газа в степени ν_i :

$$w_{\rightarrow} = A(T)P^{\sum \nu_i} \prod x_i^{\nu_i}. \quad (31.9)$$

Для протекания одного акта обратной реакции должны сблизиться $|\nu_k|$ молекул k -го вещества и

$$w_{\leftarrow} = B(T)P^{\sum |\nu_k|} \prod x_k^{|\nu_k|}. \quad (31.10)$$

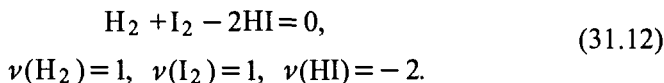
В этих формулах $A(T)$ и $B(T)$ — множители, зависящие от „механизма“ прямой и обратной реакций и от средней кинетической энергии молекул, т. е. от T . В состоянии динамического равновесия $w_{\rightarrow} = w_{\leftarrow}$, и мы приходим к соотношению

$$\frac{\prod x_i^{\nu_i}}{\prod x_k^{|\nu_k|}} = \frac{B(T)}{A(T)} P^{\sum |\nu_k| - \sum \nu_i} = K(P, T), \quad (31.11)$$

которое представляет собой иную форму записи закона действующих масс (31.7), (31.8). Термодинамический вывод этих формул позволяет детализировать зависимость постоянной реакции от температуры, но элементарный кинетический вывод обладает преимуществом физической наглядности. Мы вернемся к рассмотрению закона действующих масс в статистической физике в §§ 49, 50, в которых будут проанализированы две физические задачи — ионизация атомов и диссоциация молекул двухатомного газа.

В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением чисто химического иллюстративного примера.

Рассмотрим реакцию диссоциации иодистого водорода



Предположим, что в сосуде первоначально имеется N_1 молей недиссоциированного HI и N_2 молей H_2 . Если обозначить через α степень диссоциации $\alpha = \frac{N_1 - N(\text{HI})}{N_1}$, то для числа молей H_2 , I_2 , HI получим

$$N(\text{H}_2) = N_2 + \frac{1}{2} \alpha N_1, \quad N(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \alpha N_1, \quad N(\text{HI}) = N_1(1 - \alpha),$$

и закон действующих масс принимает вид

$$\frac{1}{4} \frac{\alpha[\alpha + 2N_2 / N_1]}{(1 - \alpha)^2} = K(T). \quad (31.13)$$

Постоянная реакции не зависит от давления ($\sum_i \nu_i = 0$) и быстро растет с увеличением температуры — реакция (31.12) эндотермическая. При низких температурах $K(T) \ll 1$ и $\alpha \ll 1$. Тогда корень уравнения (31.13) приближенно равен $\alpha = -\frac{N_2}{N_1} + \sqrt{\left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2 + 4K}$, и степень диссоциации равна $\alpha = 2\sqrt{K}$ при отсутствии избытка водорода ($N_2 = 0$), и $\alpha \approx 2K(N_1 / N_2)$ при $N_2 / N_1 \gg K$.

При высоких температурах $K(T) \gg 1$ и степень диссоциации близка к 1. Заменяя в числителе $\alpha \approx 1$, получим

$$1 - \alpha = \left(\frac{1 + 2 \frac{N_2}{N_1}}{4K} \right)^{1/2} \quad \text{или} \quad \alpha = 1 - (1/2)K^{-1/2} \quad \text{при} \quad N_2 = 0$$

и

$$\alpha = 1 - (N_2 / 2N_1 K)^{1/2} \quad \text{при} \quad N_2 / N_1 \gg 1.$$

Таким образом, избыток одного из компонентов уменьшает степень диссоциации. Физический смысл этого результата очевиден — избыток H_2 или I_2 увеличивает вероятность обратного процесса объединения атомов H_2 и I_2 в молекулу.

З а д а ч а.

При каком соотношении между исходными числами молей H_2 и N_2 выход аммиака в реакции $2\text{NH}_3 - \text{N}_2 - 3\text{H}_2 = 0$ будет максимальным, если $P = \text{const}$, $T = \text{const}$.

О т в е т. $y = x_{\text{H}_2} / x_{\text{N}_2} = 3$.

У к а з а н и е. Закон действующих масс даст для данной реакции уравнение

$$\frac{x_{\text{NH}_3}^2 (1 + y)^4}{y^3 (1 - x_{\text{NH}_3})^4} = K,$$

которое определяет x_{NH_3} как неявную функцию y .

Часть II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Глава III. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 32. Статистические закономерности.

Распределения, наиболее вероятное распределение

Как уже упоминалось во введении, основная задача статистической физики может быть сформулирована следующим образом: зная законы, управляющие движением отдельных частиц системы, установить законы поведения макроскопических масс вещества. Поэтому статистическая физика представляет собой теоретическое обоснование законов термодинамики с точки зрения атомно-молекулярных представлений.

Однако содержание статистической физики не исчерпывается этим. Термодинамические методы не позволяют установить вид уравнения состояния термодинамической системы, необходимый для того, чтобы наполнить уравнения термодинамики конкретным физическим содержанием, точнее для нахождения любой термодинамической функции. В противоположность термодинамике, статистический метод позволяет в принципе найти уравнение состояния любой термодинамической системы. Однако из-за трудностей, главным образом математического характера, эта задача для ряда реальных систем до сих пор полностью не разрешена.

Для того чтобы понять существо статистических методов, рассмотрим в качестве простейшего примера газ, состоящий из весьма большого числа N молекул. Мы сознательно будем в этом и следующем параграфе пользоваться для описания состояния газа классической механикой Ньютона и только в дальнейшем перейдем к элементам квантовомеханического описания. Цель, которую мы этим преследуем, станет более ясной в дальнейшем (см. § 52): мы хотим показать, что многие идеи волновой механики имеют глубокие корни еще в классической статистической физике, и, в частности, квантовомеханическая постоянная h — постоянная Планка — могла появиться в физике еще до работ Планка и Эйнштейна в результате разработки аппарата статистического описания идеальных газов.

Если пренебречь внутренней структурой молекул, то газ представляет собой систему N взаимодействующих частиц, движущихся по законам механики Ньютона. Не представляет труда записать уравнение движения для каждой из N молекул

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = \sum_{k \neq i} F_{ik}; \quad (32.1)$$

здесь m_i, v_i — масса и скорость i -й молекулы, а F_{ik} — сила взаимодействия i -й и k -й молекул.

Для того чтобы проинтегрировать эту систему, надо, во-первых, знать силу взаимодействия между молекулами или потенциал взаимодействия как функцию расстояния между ними — задача, далеко не полностью решенная в атомной физике, и, во-вторых, иметь $6N$ начальных условий — начальные координаты x_i, y_i, z_i и проекции начальной скорости v_{xi}, v_{yi}, v_{zi} для каждой молекулы. Однако даже в том, заведомо нереальном случае, если бы мы обладали этой исходной информацией, интегрирование системы (32.1) и отыскание траектории и закона движения для каждой молекулы оказались бы практически невыполнимым делом ввиду огромного числа уравнений (напомним, что при нормальных условиях в 1 м^3 газа содержится $2,7 \cdot 10^{25}$ молекул). Заметим, что процедура интегрирования системы (32.1), даже если бы она и была возможной, оказалась бы напрасной тратой времени, так как знание траекторий и закона движения отдельных молекул не дает нам никакой информации относительно свойств газа в целом. Здесь, однако, выступает на сцену новое обстоятельство: в системе, состоящей из большого числа частиц, возникают новые, чисто статистические, или вероятностные, закономерности, которых не было в системе с малым числом частиц.

Чтобы понять сущность этих закономерностей, рассмотрим следующую идеализированную ситуацию: допустим, что мы можем очень быстро и очень точно измерить энергию каждой из молекул газа. Результаты такого измерения мы будем изображать с помощью гистограммы энергии (рис. 50), которая строится следующим образом. Ось абсцисс, на которой откладывается энергия, разбивается на равновеликие отрезки длиной ϵ_0 . Выбор величины ϵ_0 в широких пределах произволен и диктуется лишь соображениями удобства (мы увидим в дальнейшем, что удобно

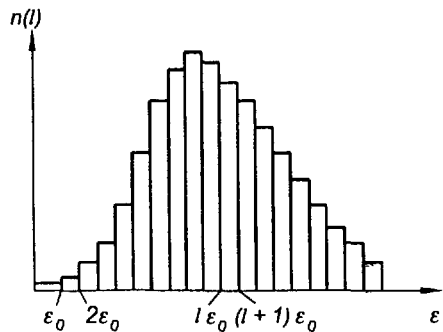


Рис. 50

выбрать ε_0 достаточно малой, так чтобы все энергии в интервале $l\varepsilon_0, (l+1)\varepsilon_0$ можно было считать почти одинаковыми и равными $\varepsilon_l \approx l\varepsilon_0$.

Далее мы находим относительное число молекул, имеющих энергии в интервале $l\varepsilon_0, (l+1)\varepsilon_0$. Обозначая его $n(l)$, введем определение

$$n(l) = \frac{N(l, l+1)}{N}, \quad (32.2)$$

где $N(l, l+1)$ — число молекул с энергиями в интересующем нас интервале, а N — полное число молекул.

Функцию $n(l)$ мы будем называть *функцией распределения молекул по энергиям* или для краткости *распределением по энергиям*. Откладывая значения $n(l)$ на оси ординат, получим систему прямоугольников, изображенную на рис. 50.

При фактическом построении гистограммы оказывается удобным наряду с разбиением оси абсцисс на равновеликие отрезки ε_0 (по причинам, которые выяснятся в § 33, мы будем называть их *ячейками*) вводить также разбиение на более крупные неравновеликие отрезки, которые мы будем называть *ящиками* (см. также § 33). Это объясняется тем, что число молекул с очень малыми энергиями и с очень большими энергиями очень мало и сильно меняется от одного эксперимента к другому. Поэтому удобно объединить в этих областях несколько ячеек (например, m) в более крупную единицу — ящик. Относительное число молекул с энергиями в интервале от $l\varepsilon_0$ до $(l+m)\varepsilon_0$ ($m\varepsilon_0$ — длина ящика) оказывается более устойчивым и мало меняется от одного эксперимента к другому. Для того чтобы гистограмма не искажала картину распределения, надо, конечно, относительное число молекул с энергиями от $l\varepsilon_0$ до $(l+m)\varepsilon_0$ разделить на m , т. е. отнести к одной ячейке, и результат откладывать на оси ординат.

Повторяя такой эксперимент неоднократно с одним и тем же газом в равновесном состоянии и с теми же давлением и температурой, мы будем получать гистограммы, лишь немного отличающиеся друг от друга. Все они будут близки к некоторой усредненной гистограмме, и большие отклонения от нее будут встречаться крайне редко. Причина этого заключается в следующем. С точки зрения классической механики задать состояние газа в некоторый момент времени — значит указать координаты x_i, y_i, z_i и проекции скорости v_{xi}, v_{yi}, v_{zi} всех его молекул. Такое весьма детальное описание мы будем называть заданием *микросостояния* газа. Каждому распределению частиц газа по энергиям соответствует большое количество микросостояний, так как при фиксированной энергии частица может иметь различные координаты и различные проекции скорости, удовлетворяющие условию

$$\frac{m_i(v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2)}{2} + U(x_i, y_i, z_i) = \varepsilon$$

$U(x_i, y_i, z_i)$ — потенциальная энергия молекулы). При этом одним распределениям по энергиям соответствуют большие числа микросостояний, другим — меньшие. Существует такое распределение молекул по энергиям, которое реализуется максимальным числом микросостояний, причем для макроскопических масс газа этот максимум оказывается чрезвычайно острым (подробно см. § 61). Это значит, что такое распределение, которое мы будем называть *наиболее вероятным*, реализуется чаще всего, и в состоянии с таким распределением газ, очевидно, находится подавляющую долю времени. В идеализированном эксперименте, который мы обсуждали выше, мы и получаем с подавляющей вероятностью гистограммы, близкие к гистограмме наиболее вероятного распределения.

Все вышесказанное относится, конечно, не только к распределению частиц по энергиям, но и по другим физическим величинам. Мы могли бы, например, изучить, как распределяются молекулы газа по координатам, по импульсам, по моментам импульса и т. д.

Обратимся теперь к термодинамическому описанию состояния газа и вспомним, что в термодинамике равновесное состояние газа задается с помощью таких макроскопических параметров, как давление, температура и т. д. Посмотрим, что это значит с точки зрения статистической физики. Давление газа, например, мы определяем как среднюю силу ударов молекул, приходящихся на единицу площади стенок сосуда, $P = f/\sigma$ (здесь и в дальнейшем среднее значение величины мы будем обозначать черточкой над символом величины).

Хорошо известна элементарная формула для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы газа

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (32.3)$$

Эта формула показывает, что абсолютная температура T есть мера средней кинетической энергии молекулы газа. Естественно также отождествить термодинамическую внутреннюю энергию системы U с суммарной средней энергией молекул или атомов, ионов и т. д., составляющих систему.

Из приведенных примеров видно, что макроскопические параметры P , T , U и др. определяют средние значения величин, относящихся к отдельным молекулам. Одной из важнейших задач статистической физики и является отыскание подобных средних значений и соотношений между ними.

Зададимся теперь вопросом, какой информацией о молекулах газа надо обладать, чтобы найти, например, среднюю энергию молекулы. Очевидно, эта информация как раз и должна заключаться в знании распределения молекул по энергиям.

Действительно, зная функцию $n(l)$, находим

$$\bar{\varepsilon} = \sum_l \frac{N(l, l+1)\varepsilon_l}{N} = \sum_l n(l)\varepsilon_l \quad (32.4)$$

(мы считаем, что энергия ε_0 мала по сравнению с ε_l , так что изменение энергии на протяжении ячейки не существенно). Аналогичным образом можно найти средние значения любых функций энергии, а также любых функций координат и импульсов, если известны распределения молекул по координатам или импульсам соответственно.

Итак, мы видим, что помимо описания макроскопической системы методами феноменологической термодинамики возможно другое описание, основанное на атомно-молекулярной модели и использовании вероятностных представлений, — статистическое описание. Связующим звеном между этими двумя способами описания является *основной физический постулат статистической физики*, согласно которому распределение, осуществляемое наибольшим числом микросостояний, — наиболее вероятное распределение — соответствует в термодинамической терминологии равновесному состоянию.

Отметим уже здесь то принципиальное различие, которое существует между термодинамической и статистической трактовками понятия равновесного состояния. В феноменологической термодинамике мы считаем, что система в отсутствие внешних воздействий остается в равновесном состоянии сколь угодно долго. С точки зрения статистической физики система проводит в этом состоянии лишь подавляющую долю времени. В связи с этим статистическая физика предсказывает необходимость существования *флуктуаций* (подробно см. гл. VIII), т. е. самопроизвольных и крайне редких в макроскопических телах отклонений от равновесного состояния. Это обуславливает нарушение законов феноменологической термодинамики.

Таким образом, важнейшей задачей статистической физики является отыскание наиболее вероятных распределений. Целесообразно еще раз подчеркнуть, что выводы статистической термодинамики справедливы только для систем с очень большим числом частиц. Чем меньше число частиц в системе, тем чаще встречаются распределения, заметно отличающиеся от наиболее вероятного. Это значит, что система с небольшим числом частиц находится в наиболее вероятном (равновесном) макроскопическом состоянии и в других (неравновесных) состояниях сравнимые времена, и использование наиболее вероятных распределений становится неоправданным.

Поэтому статистическая термодинамика является *асимптотической теорией*, выводы которой (за исключением теории флуктуаций) точно справедливы в пределе $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ (отношение N/V остается при этом постоянным). Такой предельный переход называется *термодинамическим предельным переходом*. В формулах статистической термодинамики следует пренебрегать членами, содержащими более высокие степени $1/N$, сохраняя только слагаемые с наименьшей степенью $1/N$. Переходя к задаче отыскания наиболее вероятных распределений, мы рассмотрим в этой главе самую простую часть этой задачи — отыскание наиболее вероятных распределений для коллективов невзаимодействующих частиц, или идеальных газов.

Статистические свойства идеальных газов могут быть изучены с помощью весьма общего и в то же время достаточно простого метода — метода ящиков и ячеек. Несмотря на то, что случай идеального газа является весьма частным, он охватывает большое число конкретных физических задач, решение которых может быть доведено до конца.

§ 33. μ -пространство. Ящики и ячейки

Для нахождения статистических распределений необходимо ввести понятие фазового μ -пространства. В простейшем случае одноатомного идеального газа мы будем молекулы (атомы), пренебрегая их внутренней структурой, считать материальными точками, а μ -пространством называть пространство шести измерений, координатами которого являются три пространственные координаты молекулы x, y, z и три проекции импульса ξ, η, ζ . Состояние каждой молекулы газа с точки зрения классической физики изображается точкой в μ -пространстве, а состояние всего газа — совокупностью N точек (N — полное число молекул). С течением времени координаты и импульсы молекул изменяются, и изображающие точки перемещаются по фазовым траекториям. В промежутке между двумя столкновениями фазовая траектория каждой молекулы лежит на гиперповерхности постоянной энергии. Эта поверхность имеет пять измерений и определяется уравнением

$$\varepsilon = \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2m} + U(x, y, z). \quad (33.1)$$

По аналогии с обычным трехмерным пространством вводится понятие фазового объема в μ -пространстве. Элементом объема называется выражение

$$d\Gamma = dx dy dz d\xi d\eta d\zeta, \quad (33.2)$$

которое разбивается на произведение элементов объема в пространстве конфигураций

$$dV = dx dy dz$$

и в пространстве импульсов

$$dV_p = d\xi d\eta d\zeta.$$

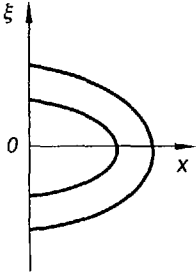


Рис. 51

В зависимости от симметрии задачи может оказаться удобным как в пространстве конфигураций, так и в пространстве импульсов выбирать в качестве элементов объема не декартовы прямоугольные параллелепипеды, а например, шаровые слои: $dV = 4\pi r^2 dr$ и $dV_p = 4\pi p^2 dp$ и т. д.

Простейшей наглядной моделью μ -пространства является μ -плоскость в случае одномерного движения (рис. 51).

Рассмотрим в качестве простого примера одномерный „газ“ в поле тяжести. Линии постоянной энергии определяются в этом случае уравнением

$$\varepsilon = \frac{\xi^2}{2m} + mgx$$

и представляют собой параболы с осью OX , а элементы фазового объема — элементы площади $dx d\xi$. В результате столкновения двух молекул их изображающие точки только переходят с одной параболы на другую с сохранением суммарной энергии.

Нетрудно распространить понятие μ -пространства и на случай систем более сложных, чем одноатомный газ.

Пусть идеальный газ состоит из молекул, имеющих f степеней свободы каждая (например, в двухатомном газе $f = 6$, в трехатомном — $f = 9$). Тогда μ -пространство будет иметь не 6 , а $2f$ измерений и координатами его будут f обобщенных координат q_i и f обобщенных импульсов p_i ($i = 1, 2, \dots, f$). Эти обобщенные координаты выбираются, как это обычно делается в механике, в соответствии с симметрией задачи, а обобщенные импульсы определяются как производные от лагранжиана $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$.

Энергия газа может быть записана в виде

$$\varepsilon = \sum_{i,k} a_{ik}(q_l) p_i p_k + U(q_l), \quad (33.3)$$

где однородная квадратичная функция обобщенных импульсов $\sum_{i,k} a_{ik} p_i p_k$ есть кинетическая энергия газа, а $U(q_l)$ — потенциальная энергия. Уравнение $\varepsilon = \text{const}$ представляет собой уравнение гиперповерхности постоянной энергии, имеющей $2f - 1$ измерение. Определение фазового μ -объема остается прежним:

$$d\Gamma = dV dV_p = \prod_{i=1}^f dq_i dp_i.$$

В равновесном состоянии точки, изображающие состояние молекул, заполняют μ -пространство с некоторой плотностью ρ , которая зависит определенным образом от q_i, p_i , но не зависит от времени. Это значит, что одни интервалы значений координат и импульсов частицы системы являются более вероятными, а другие — менее вероятными, и, следовательно, одни области фазового пространства более плотно заполнены изображающими точками, а другие — менее плотно.

Поставим себе целью найти наиболее вероятное распределение изображающих точек в μ -пространстве. Оно будет описываться некоторой функцией координат и проекций импульса $\rho(q_i, p_i) = dN / d\Gamma$, где dN — число изображающих точек, попавших в элемент фазового объема $d\Gamma$. Функция $\rho(q_i, p_i)$ дает возможность определить наиболее вероятное распределение молекул как в обычном пространстве (распределение по координатам) — для этого следует проинтегрировать $\rho(q_i, p_i)$ по импульсам, так и в импульсном пространстве (распределение по импульсам) — для этого следует проинтегрировать $\rho(q_i, p_i)$ по координатам. В соответствии со сказанным в § 32 знание этого распределения приводит к исчерпывающему статистическому описанию свойств газа.

Введем теперь следующий важный постулат: функция распределения в μ -пространстве $\rho(q_i, p_i)$ зависит только от энергии частиц $\varepsilon = \sum_{i,k} a_{ik} p_i p_k + U(q_i)$, а не от q_i и p_i в отдельности (правдоподоб-

ность такого постулата обнаружится в § 60, когда мы докажем важную теорему, называемую теоремой Лиувилля).

Для статистического описания газа поступим теперь так же, как мы поступали при изучении распределений молекул газа по энергиям, и введем разбиение μ -пространства на „ящички“ и „ячейки“. Так как функция распределения согласно постулату зависит только от энергии, целесообразно разбиение на ящички осуществить, проводя гиперповерхности постоянной энергии. При этом следует соблюдать некоторую осторожность. С одной стороны, энергетические слои (ящички), на которые мы рассекаем μ -пространство, должны быть достаточно тонкими, чтобы изображающим точкам, заключенным в пределах слоя, можно было бы приписывать с хорошей точностью одну и ту же энергию ε . С другой стороны, размеры слоя должны быть настолько большими, чтобы число изображающих точек в слое N_i было велико по сравнению с единицей, $N_i \gg 1$.

Насколько реальна возможность такого выбора толщины слоя, ограниченного с обеих сторон, мы обсудим в § 39, пока же заметим, что

в силу этих ограничений энергетические ящики будут в общем случае заведомо неравновеликими, так как слои, соответствующие очень большим и очень малым энергиям, должны выбираться более „толстыми“, чем слои умеренных энергий, чтобы содержать достаточно большое число изображающих точек.

Второй элемент, необходимый для статистического описания, это равновеликие ячейки. Необходимость их введения диктуется тем, что числа заполнения должны относиться к равновеликим ячейкам, а не к неравновеликим ящикам, для того чтобы все состояния трактовались равноправно.

Итак, мы вводим разбиение μ -пространства на равновеликие ячейки с фазовым объемом a . Форма ячеек при этом не фиксируется, лишь бы они не были чрезмерно вытянутыми в каких-либо направлениях. Что касается величины объема ячейки a , то здесь мы встречаемся с ситуацией, резко отличающейся от той, какую мы имели при определении размеров энергетических слоев. Размеры ящиков определились из требований $N_i \gg 1$ и $\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i \ll \varepsilon_i$ только по порядку величины и точно не фиксировались. Объем ячейки a удивительным образом однозначно определяется законами природы и будет нами определен ниже. Заметим, что объем ячейки окажется весьма малым, и поэтому в энергетических ящиках содержится не только большое число частиц ($N_i \gg 1$), но и большое число ячеек $g_i \gg 1$.

Задачи.

1. Изображающие точки на μ -плоскости одномерного газа в поле тяжести занимают прямоугольник $\xi, \xi + d\xi, x, x + dx$. Как изменятся форма и фазовый объем (площадь) этих состояний за время Δt вследствие классических уравнений движения?

2. То же самое для одномерного осциллятора $\varepsilon = \frac{\xi^2}{2m} + \frac{\kappa x^2}{2}$.

§ 34. Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака

Мы ввели в предыдущем параграфе разбиение μ -пространства на неравновеликие энергетические ящики и равновеликие ячейки. Пусть в i -м энергетическом ящике с энергией ε_i содержится g_i ячеек и N_i изображающих точек (частиц). Нас будет интересовать, каким числом различных способов можно осуществить такое распределение изображающих точек по ячейкам*. В силу равноправности ячеек мы будем считать любые размещения изображающих точек по ячейкам *равновероятными*, и поэтому то распределение, которое осуществляется

* Эта задача совершенно эквивалентна следующей задаче комбинаторики. Имеется ряд ящиков, i -й ящик разбит на g_i ячеек и содержит N_i шаров. Мы задаемся вопросом, каким числом способов такое распределение можно осуществить. Эта аналогия делает понятным происхождение терминов „ящики“ и „ячейки“.

наибольшим числом способов, будем считать наиболее вероятным распределением, соответствующим равновесному состоянию газа.

Решение поставленной комбинаторной задачи весьма существенно зависит от некоторых свойств частиц, составляющих систему. Прежде всего относительно частиц, входящих в систему (электроны, фотоны, атомы, ионы и т. д.), могут быть априорно выдвинуты две различные гипотезы: 1) частицы одного сорта совершенно тождественны друг другу; 2) эти частицы слегка отличаются по таким параметрам, как масса, заряд и т. д. (мы имеем в виду только постоянные параметры, а не переменные, такие как скорость, энергия и т. д.), подобно тому, как отличаются друг от друга „одинаковые“ детали, полученные с конвейера. Легко понять, что окончательный выбор между этими двумя гипотезами путем измерения соответствующих параметров невозможен ввиду существования неизбежных погрешностей измерения и большого числа частиц. Мы увидим, однако, что теоретические аргументы позволяют решить этот вопрос однозначно в пользу гипотезы о *полной тождественности* частиц одного сорта.

Приняв справедливость этой гипотезы, мы можем все же считать, что эти тождественные частицы можно отличить друг от друга. Это значит, что мы можем каждой частице системы присвоить номер (мысленно наклеить на частицу ярлык с номером) и в дальнейшем следить за движением каждой частицы и отличать ее от остальных. При этом состоянии системы, в котором i -я частица имеет координаты и импульсы q_i и p_i , а k -я частица — q_k и p_k , и состояние, в котором i -я и k -я частицы обменялись местами в μ -пространстве, должны рассматриваться, как разные состояния.

Более правдоподобной является, однако, гипотеза, согласно которой тождественные частицы не отличимы друг от друга, и состояния системы, отличающиеся только перестановкой частиц, представляют собой одно и то же состояние. В этом параграфе мы будем руководствоваться последней гипотезой, а в § 36 рассмотрим следствия гипотезы различимости тождественных частиц.

Наконец, заметим, что в природе существует два типа частиц, значительно отличающихся по своим статистическим свойствам в коллективе, — *фермионы* и *бозоны*.

Фермионы подчиняются важному закону природы — *принципу*, или *запрету*, Паули. Для наших целей удобно, несколько идеализируя ситуацию, сформулировать принцип Паули следующим образом (более точно он будет сформулирован в § 39). В системе из N тождественных фермионов в любом фазовом объеме Γ может находиться лишь конечное число изображающих точек, не превышающее некоторое целое число $N_{\max}(\Gamma)$. С уменьшением выделенного фазового объема Γ число $N_{\max}(\Gamma)$ монотонно падает, как это изображено на рис. 52. Та-

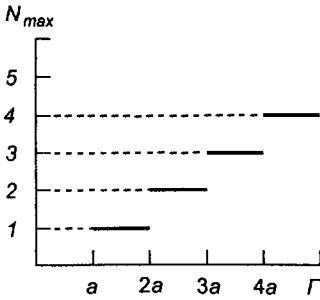


Рис. 52

ким образом, в фазовом объеме, заключенном между na и $(n + 1)a$, может находиться не более n точек, изображающих состояние фермиона. Подчеркнем, что изложенные выше результаты зависят не от формы выделенного фазового объема, а только от его величины.

Примем теперь минимальный фазовый объем, приходящийся на одну изображающую точку, за величину объема элементарной ячейки μ -пространства, как для фермионов, так и для бозонов. Как мы убедимся

вскоре, величина a однозначно определена законами природы и может быть найдена экспериментально*.

Мы можем теперь придать принципу Паули следующую форму: в системе N тождественных фермионов в одной ячейке μ -пространства может находиться *не более одной* изображающей точки.

В противоположность этому, в системе N тождественных бозонов в ячейке μ -пространства может находиться *любое* число изображающих точек от нуля до N .

В квантовой теории поля доказывается важная теорема — *теорема Паули*, связывающая спин частицы и тип статистики, которой она подчиняется. Согласно этой теореме все частицы с полуцелым спином являются фермионами (из числа элементарных частиц к ним относятся электроны, позитроны, протоны, нейтроны, мюоны, гипероны и т. д.), а все частицы с целым спином являются бозонами (из элементарных частиц к ним относятся фотоны, π -мезоны, K -мезоны и т. д.). Что касается сложных частиц (ядра, атомы, молекулы, ионы), то, поскольку в их состав входят только частицы со спином $s = 1/2$, для них справедливо правило: частицы, состоящие из четного числа элементарных, являются бозонами, частицы, состоящие из нечетного числа элементарных, являются фермионами.

Заметим, что, формулируя принцип Паули, мы игнорировали наличие спина. Как известно, состояния частицы со спином вырождены с кратностью вырождения $2s + 1$ (проекция спина на некоторое выделенное направление может иметь $2s + 1$ разных значений), и поэтому следовало бы говорить, что в ячейке μ -пространства может находиться не более $2s + 1$ изображающих точек. Мы можем, однако, не менять

* Вследствие запрета Паули величина a в принципе уже определена. Но мы можем позволить себе пофантазировать и представить мир, в котором существовали бы только бозоны, а фермионов бы не было. В таком мире a априорно не была бы определена, однако, как мы убедимся ниже, законы природы однозначно диктуют выбор объема ячейки, и a все равно может быть найдена из экспериментальных данных.

формулировку принципа Паули, а изменить определение μ -пространства, присоединив к координатам $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ еще одну дискретную переменную — проекцию спина на ось z , принимающую $2s + 1$ значение. Это эквивалентно тому, что каждая ячейка μ -пространства в старом смысле слова, определяемая координатами $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$, существует не одна, а в количестве $2s + 1$ экземпляров.

Проиллюстрируем теперь различие в статистических свойствах различных частиц, фермионов и бозонов, на простом примере. Пусть нам нужно разместить две частицы по трем ячейкам 1, 2, 3. Если эти частицы различимы (мы обозначим их в этом случае a и b), то возможны девять различных размещений, изображенных на рис. 53. Для бозонов, вследствие их неразличимости, возможны шесть различных размещений (неразличимые частицы изображены крестиками), указанных на рис. 54. Для фермионов, вследствие их неразличимости и в силу принципа Паули, возможны всего три размещения, указанных на рис. 55.

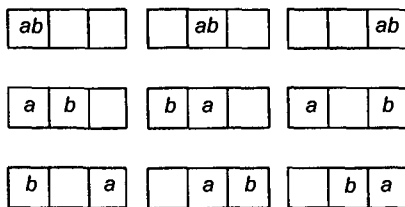


Рис. 53

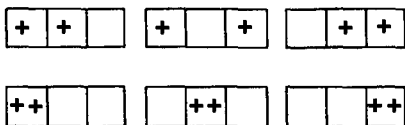


Рис. 54



Рис. 55

После этих предварительных замечаний перейдем к выводу наиболее вероятных распределений и начнем со случая системы, состоящей из тождественных бозонов.

Рассмотрим i -й ящик, в котором находятся N_i бозонов (рис. 56). Взяв $g_i - 1$ перегородок и расставив их произвольным образом, получим разбиение ящика на g_i ячеек. Таким образом, у нас имеется два класса объектов: частицы и перегородки. Обозначим через W_i число различных способов, которыми можно разместить N_i частиц в g_i ячеек. Так как частицы считаются неразличимыми, то эти способы могут отличаться друг от друга только числом частиц в ячейках при фиксированном числе частиц в ящике N_i , и разные способы получаются друг из друга переносом частиц из ячейки в ячейку (обменом местами частиц и перегородок). Зафиксируем каждое такое распределение, сделаем всевозможные несущественные, не дающие новых способов распределения, перестановки час-

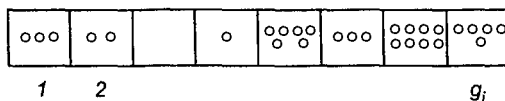


Рис. 56

тиц друг с другом (их число равно $N_i!$) и перегородок друг с другом (их число равно $(g_i - 1)!$). Очевидно, мы получим при этом все перестановки коллектива из $N_i + g_i - 1$ объектов, включающего и частицы и перегородки, т. е.

$$N_i!(g_i - 1)!W_i = (N_i + g_i - 1)!,$$

откуда

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (34.1)$$

Если мы имеем ряд ящиков, то число способов W распределения частиц по всем ящикам таким образом, чтобы в первом ящике было N_1 частиц, во втором — N_2 и т. д., равно, очевидно, произведению W_i . Отсюда получаем основную формулу статистики бозонов

$$W = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (34.2)$$

Переходя к отысканию наиболее вероятного распределения, мы должны найти максимум величины W . Удобнее, однако, исследовать на максимум величину $\sigma = \ln W$. Пользуясь формулой Стирлинга для факториалов больших чисел (см. „Математическое приложение“, п. II), получаем при $N_i \gg 1$ и $g_i \gg 1$

$$\begin{aligned} \sigma = \ln W &= \sum [\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!] \approx \\ &\approx \sum [(N_i + g_i) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i]. \end{aligned} \quad (34.3)$$

Будем искать максимум σ при двух дополнительных условиях: задано полное число частиц газа

$$\sum_i N_i = N \quad (34.4)$$

и фиксирована полная энергия газа

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U. \quad (34.5)$$

Пользуясь методом множителей Лагранжа (см. „Математическое приложение“, п. III), приравняем нулю производные величины $\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U$, где α и β — множители Лагранжа,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln(N_i + g_i) - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда для наиболее вероятного числа частиц в ячейке имеем

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}. \quad (34.6)$$

Написанное распределение было выведено в 1924 г. Эйнштейном и носит название *распределения Бозе – Эйнштейна* (Бозе вывел его для частного случая газа световых квантов). Параметры α и β определяются условиями (34.4), (34.5), которые после подстановки (34.6) принимают вид

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} = N, \quad (34.7)$$

$$\sum_i \frac{g_i \epsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} = U. \quad (34.8)$$

Физические следствия, вытекающие из распределения Бозе – Эйнштейна, мы обсудим позже.

Перейдем теперь к выводу статистического распределения для фермионов — *распределения Ферми – Дирака*. Рассмотрим i -й энергетический „ящик“ с числом ячеек g_i и числом частиц N_i (согласно принципу Паули имеем $N_i \leq g_i$) (рис. 57). Так как частицы неразличимы, то разные способы отличаются друг от друга только тем, какие ячейки заняты одной частицей и какие ячейки свободны, или, иначе говоря, перестановками пустых ячеек с занятыми. Зафиксировав такое распределение, проделаем всевозможные несущественные, не дающие новых способов распределения, перестановки N_i занятых ячеек между собой и $g_i - N_i$ пустых ячеек между собой. Проведя эти перестановки, мы получим в результате полное число перестановок всех ячеек $g_i!$:

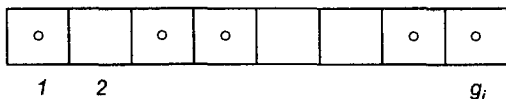


Рис. 57

$$N_i! (g_i - N_i)! W_i = g_i!,$$

откуда число способов размещения частиц

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}. \quad (34.9)$$

Общее число способов распределения N частиц по всем ящикам при условии, что в i -й ящик попадает N_i частиц, равно

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (34.10)$$

Пользуясь формулой Стирлинга, найдем $\sigma = \ln W$:

$$\sigma = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)]. \quad (34.11)$$

Максимум величины σ при условиях (34.4) и (34.5) отыщем, используя метод Лагранжа. Для этого приравняем нулю производные величины $\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\ln N_i + \ln (g_i - N_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда для чисел заполнения N_i получим

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \quad (34.12)$$

Это выражение отличается только знаком перед единицей в знаменателе от соответствующего выражения (34.6) в статистике Бозе – Эйнштейна. Параметры α и β определяются условиями

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = N, \quad (34.13)$$

$$\sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = U. \quad (34.14)$$

§ 35. Принцип Больцмана

Для того чтобы наполнить физическим содержанием полученные нами статистические распределения (34.6) и (34.12), нужно установить физический смысл параметров α и β , которые формально определяются равенствами (34.7), (34.8) или (34.13), (34.14). Для этого оказывается необходимым дополнить аппарат статистической физики еще одним важным физическим постулатом.

Существует далеко идущее сходство между понятием энтропии, введенным в термодинамике чисто феноменологическим образом, и функцией $\sigma = \ln W$, появившейся при выводе статистических распределений.

Это сходство, во-первых, заключается в том, что, так же как и энтропия в термодинамике, функция σ аддитивна. В самом деле, если мы мысленно разобьем объем газа на части, то число способов распреде-

ления всех его молекул по энергетическим ящикам равно произведению числа этих способов для каждой части. Таким образом, W есть функция мультипликативная, а ее логарифм — функция аддитивная.

Во-вторых, как мы установили в термодинамике, энтропия изолированной системы возрастает в процессах выравнивания и имеет максимальное значение в состоянии равновесия. Так как мы отождествляем состояние, равновесное в термодинамическом смысле, с состоянием, в котором распределение частиц по ячейкам фазового μ -пространства является наиболее вероятным, то в этом состоянии одновременно имеет максимум и величина $\sigma = \ln W$.

Благодаря этим аргументам представляется разумным постулировать, что с точностью до постоянного множителя термодинамически определяющая энтропия совпадает с величиной σ . Если выбрать численный коэффициент равным постоянной Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, т. е. определить энтропию формулой

$$S = k \ln W,$$

то такой выбор коэффициента приводит к тождественному совпадению величины S с термодинамической энтропией.

В статистической физике удобно пользоваться и другим определением энтропии

$$S = \ln W, \quad (35.1)$$

согласно которому энтропия считается безразмерной величиной. Так как произведение $T dS$ должно иметь размерность энергии (формулу $\delta Q = T dS$ мы будем считать справедливой и при втором определении энтропии согласно (35.1)), то температуру мы должны теперь считать измеренной не в единицах абсолютной шкалы, а в энергетических единицах (kT заменяется на T). Мы сохраним при этом для безразмерной энтропии и „энергетической“ температуры прежние обозначения S и T . Равенство (35.1) выражает *принцип Больцмана*.

Энтропия системы в равновесном состоянии равна

$$S_{\max} = \ln W_{\max} \quad (35.2)$$

(в дальнейшем мы обозначаем энтропию равновесного состояния просто S). Поскольку $W < W_{\max}$, то и $S < S_{\max}$.

Таким образом, по Больцману, возрастание энтропии в процессе выравнивания есть следствие перехода системы от менее вероятных состояний к наиболее вероятному состоянию.

Следует подчеркнуть принципиальное отличие статистической трактовки необратимого процесса от трактовки термодинамической. С точки зрения феноменологической термодинамики процесс, обратный необратимому, невозможен по определению. С точки зрения статистической физики процесс, обратный необратимому в термодинамичес-

ком смысле, есть переход от наиболее вероятного распределения к менее вероятному. В макроскопической системе сколько-нибудь существенные флуктуации происходят чрезвычайно редко, и вероятность их мала. В системе с небольшим числом частиц вероятность даже крупных флуктуаций становится значительной, и они происходят довольно часто.

Покажем теперь, как, пользуясь принципом Больцмана, можно найти физический смысл параметров α и β .

Воспользуемся формулами

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} = N, \quad \sum_i \frac{g_i \epsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} = U \quad (35.3)$$

(верхний знак перед единицей относится к распределению Бозе – Эйнштейна, нижний — к распределению Ферми – Дирака) и свяжем энтропию равновесного состояния с числом частиц N и внутренней энергией U .

Сделаем предварительно следующее методическое замечание. Все ячейки, принадлежащие одному и тому же ящику, эквивалентны. Это видно, в частности, из того, что число частиц в ящике N_i пропорционально g_i как в случае распределения Бозе – Эйнштейна (34.6), так и в случае распределения Ферми – Дирака (34.12), поэтому зачастую целесообразно пользоваться числами заполнения, отнесенными к одной ячейке $n_i = N_i/g_i$. Эти числа равны

$$n_i = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} \quad (35.4)$$

со знаком минус или плюс в случае систем бозонов или фермионов соответственно. Пользуясь числами n_i , мы будем любые суммы „по ящикам“ приводить к виду $\sum_i g_i F(i)$, где $F(i)$ — функция номера ящика.

При такой записи эквивалентность ячеек выступает совершенно отчетливо благодаря наличию множителя g_i .

Найдем теперь энтропию равновесного состояния сначала для системы бозонов. Пользуясь формулой (34.3) и вводя числа n_i , получим

$$\begin{aligned} S &= \sum_i [(N_i + g_i) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i] = \\ &= \sum_i g_i [(n_i + 1) \ln(n_i + 1) - n_i \ln n_i]. \end{aligned} \quad (35.5)$$

Максимальную величину энтропии находим, подставив из распределения Бозе – Эйнштейна значение n_i :

$$S = \sum_i g_i \left[\frac{-\alpha + \beta \epsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} - \ln(1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_i}) \right]. \quad (35.6)$$

Пользуясь формулами (35.3), имеем окончательно

$$S = -\alpha N + \beta U - \sum_i g_i \ln(1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_i}). \quad (35.7)$$

Аналогично для системы фермионов находим с помощью (34.11)

$$\begin{aligned} S &= \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] = \\ &= - \sum_i g_i [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln (1 - n_i)]. \end{aligned} \quad (35.8)$$

Подставляя равновесное распределение (35.4), получим для максимального значения энтропии

$$S = \sum_i g_i \left[\frac{-\alpha + \beta \epsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} + \ln(1 + e^{\alpha - \beta \epsilon_i}) \right] \quad (35.9)$$

и, пользуясь формулами (35.3),

$$S = -\alpha N + \beta U + \sum_i g_i \ln(1 + e^{\alpha - \beta \epsilon_i}). \quad (35.10)$$

Объединяя эти результаты, мы можем написать формулу

$$S = -\alpha N + \beta U \mp \sum_i g_i \ln(1 \mp e^{\alpha - \beta \epsilon_i}), \quad (35.11)$$

где верхний знак относится к случаю системы бозонов, а нижний — к случаю системы фермионов.

Необходимо подчеркнуть следующее весьма важное различие между формулами для энтропии (35.5) и (35.8), с одной стороны, и (35.7), (35.10), (35.11), с другой стороны. Формулы (35.5) и (35.8) определяют энтропию газа в произвольном, как равновесном, так и неравновесном, состоянии. В противоположность этому, формулы (35.7), (35.10), (35.11) относятся только к равновесному состоянию газа с максимальной энтропией и наиболее вероятными числами заполнения n_1, n_2, \dots . Мы видим, что энтропия неравновесного состояния является функцией бесконечного набора чисел заполнения n_i , связанных условиями $\sum_i g_i n_i = N$ и $\sum_i g_i n_i \epsilon_i = U$ и произвольных в остальном.

В противоположность этому, энтропия равновесного состояния полностью определяется заданием двух параметров α и β , приобретающих тем самым фундаментальное значение в равновесной термодинамике.

Для того чтобы установить физический смысл параметров α и β , найдем дифференциал энтропии из формулы (35.11) и сравним с выражением dS в термодинамике. Продифференцируем с этой целью (35.11) один раз по α при $\beta = \text{const}$ и другой раз по β при $\alpha = \text{const}$, считая каждый раз $\varepsilon_i = \text{const}$, $g_i = \text{const}$.

Если внешние поля (электрическое, магнитное, гравитационное и т. д.) отсутствуют, то уровни энергии ε_i и кратности g_i зависят только от размеров сосуда, в котором находится газ (см. § 45), т. е. от параметра V . При наличии внешних полей уровни энергии зависят также от других внешних параметров, точнее, от напряженности полей. Будем считать, что все внешние поля, кроме поля стенок сосуда, отсутствуют. Тогда условия $\varepsilon_i = \text{const}$, $g_i = \text{const}$ эквивалентны условию $V = \text{const}$. Имеем поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} + U + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} - \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1}$$

и, следовательно, согласно (35.3)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V}. \quad (35.12)$$

Аналогично, пользуясь формулой (35.3), находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} &= -N - \alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1} = \\ &= -\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V}. \end{aligned} \quad (35.13)$$

Отсюда, умножая равенство (35.12) на $d\beta$ и равенство (35.13) на $d\alpha$ и складывая, имеем

$$dS_V = -\alpha dN + \beta dU. \quad (35.14)$$

С другой стороны, из термодинамического тождества для дифференциала внутренней энергии

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

имеем

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

и при постоянном объеме

$$dS_V = -\frac{\mu}{T} dN + \frac{1}{T} dU. \quad (35.15)$$

Сравнивая формулы (35.14) и (35.15), находим физический смысл α, β :

$$\beta = 1/T, \quad (35.16)$$

$$\alpha = \mu/T. \quad (35.17)$$

Обратим внимание читателя на то, что в статистической физике мы понимаем под N и dN числа частиц, а не числа молей, как в термодинамике. В соответствии с этим во всех последующих параграфах химический потенциал μ относится не к одному молю вещества, как в термодинамике, а к одной частице, так что имеет место соотношение $\mu_{\text{термодин}} = N_A \mu_{\text{статист}}$. Мы сохраним, тем не менее, прежнее обозначение μ для химического потенциала, нормированного на одну частицу. Подставляя выражения для β и α в формулу (35.11) и учитывая соотношения $\Phi = \mu N$ и $F = U - TS = \Phi - PV$, получим

$$\frac{F - \Phi}{T} = \pm \sum_i g_i \ln(1 \mp e^{(\mu - \epsilon_i)/T}), \quad (35.18)$$

откуда находим уравнение состояния для бозе- и ферми-газов:

$$PV = \mp T \sum_i g_i \ln(1 \mp e^{(\mu - \epsilon_i)/T}). \quad (35.19)$$

Правая часть этого выражения всегда положительна, так как при верхнем знаке (статистика Бозе – Эйнштейна) отрицателен логарифм.

Таким образом, распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака могут быть записаны в виде

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/T} \mp 1}, \quad (35.20)$$

а дополнительные условия, фиксирующие число частиц и полную энергию, в виде

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/T} \mp 1} = N, \quad \sum_i \frac{g_i \epsilon_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/T} \mp 1} = U. \quad (35.21)$$

Заметим, что после того как мы установили физический смысл параметров α и β , физическая интерпретация соотношений (35.3) должна быть существенно изменена. Первое из этих уравнений по-прежнему определяет μ как функцию числа частиц N и температуры T . Однако параметр $\beta = 1/T$ не нуждается в каком-либо дополнительном

определении. Поэтому второе соотношение определяет внутреннюю энергию U как функцию μ и T , тогда как из первого соотношения мы можем в принципе найти μ как функцию N и T . Таким образом, уравнения (35.21) совместно определяют внутреннюю энергию U как функцию числа частиц N и температуры T . В частности, если система однородна и отсутствует внешнее поле, то химический потенциал μ и энергия, отнесенная к одной частице U/N , являются, как и всякие интенсивные параметры, функциями плотности N/V и температуры T .

Вернемся теперь к формуле (35.11) и рассмотрим подробнее случай, когда имеется какое-либо внешнее поле. В отличие от рассмотренного выше случая поля стенок сосуда, когда уровни энергии ε_i зависят от экстенсивного параметра V , при наличии других полей величины ε_i являются функциями интенсивных параметров — напряженностей соответствующих полей. Естественно поэтому считать внутреннюю энергию U функцией ее естественных параметров S , V , N и напряженности соответствующего поля. Например, при наличии магнитного поля мы будем считать $U = U(S, V, N, H)$.

Мы сохраним далее для свободной энергии, энтальпии и термодинамического потенциала определения $F = U - TS$, $W = U + PV$, $\Phi = U - TS + PV$ и будем считать их зависящими как от их естественных аргументов, так и от напряженностей поля. Очевидно тогда, что формулы (35.16) — (35.21) остаются справедливыми и в этом более общем случае, когда уровни энергии ε_i будут функциями напряженности соответствующего поля.

Сделаем в заключение этого параграфа следующее замечание. Вывод распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака методом ящиков и ячеек предполагает, что в ходе процесса установления термодинамического равновесия частицы могут менять энергию, переходя из ящика в ящик. В противном случае любое начальное неравновесное распределение частиц в μ -пространстве оставалось бы неизменным и не релаксировало бы к равновесному состоянию, а процедура максимизации $\ln W$ не имела бы смысла. Очевидно, возможность переходов частиц из ящика в ящик возникает благодаря взаимодействию частиц с окружающей средой (друг с другом частицы не взаимодействуют). Эта окружающая среда обязана быть термостатом ($T = \text{const}$) с непроницаемыми ($N = \text{const}$) стенками. Это следует из того, что при выводе статистических распределений мы считаем фиксированными полное число частиц N и полную энергию U , которая при фиксированном N зависит для идеального газа только от температуры. Таким образом, распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, а также распределение Максвелла – Больцмана, которое мы получим в следующем параграфе, представляют собой наиболее вероятные распределения частиц идеального газа в μ -пространстве при условии, что этот газ помещен в термостат.

Задача.

Пользуясь формулами (35.5) и (35.8), вывести распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, минимизируя свободную энергию при условии $N = \text{const}$.

§ 36. Распределение Максвелла – Больцмана

Рассмотрим теперь, к каким следствиям приводит гипотеза о различимости тождественных частиц. Мы по-прежнему имеем систему ящиков с энергией ε_i и числом ячеек g_i и хотим разместить в i -м ящике N_i различных частиц. Найдем сначала, каким числом способов N частиц можно разместить по ящикам, не фиксируя ячейки, в которые они при этом попадают. Так как частицы считаются различными, то разные способы осуществления такого распределения отличаются друг от друга перестановками частиц, находящихся в разных ящиках. Обозначим число разных способов W' . Прodelав при каждом фиксированном способе всевозможные несущественные, не дающие новых способов, перестановки частиц внутри каждого ящика, получим, очевидно, полное число перестановок N частиц $W' \prod_i N_i! = N!$, отсюда

$$W' = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

Найдем теперь, каким числом способов можно N_1 различных частиц распределить по g_1 ячейкам первого ящика, N_2 различных частиц — по g_2 ячейкам второго ящика и т. д. Так как для каждой из N_i частиц i -го ящика независимо от остальных существует g_i возможностей размещения по ячейкам, то искомое число способов равно $g_i \cdot g_i \cdot \dots \times g_i = g_i^{N_i}$, а для всех ящиков $\prod_i g_i^{N_i}$. Поэтому полное число способов распределения N частиц по ящикам равно

$$W = W' \prod_i g_i^{N_i} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (36.1)$$

Пользуясь формулой Стирлинга, имеем для $\sigma = \ln W$ выражение

$$\sigma = N \ln N + \sum_i [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i] \quad (36.2)$$

Мы должны найти максимум σ при дополнительных условиях

$$\sum_i N_i = N, \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = U.$$

Прибегая вновь к методу множителей Лагранжа для отыскания наиболее вероятного распределения, приравняем нулю производные по N_i величины $\Phi = \sigma + (\alpha + 1)N - \beta U$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln g_i - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

откуда получаем распределение Максвелла – Больцмана

$$N_i = g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (36.3)$$

Параметры α и β определяются по-прежнему условиями

$$\sum_i g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = N, \quad (36.4)$$

$$\sum_i g_i \varepsilon_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = U. \quad (36.5)$$

(Замечание: при отыскании максимума величины σ мы не дифференцировали по N_i слагаемое $N \ln N$. Читатель легко может убедиться, что такое дифференцирование изменяет лишь значение параметра α , который все равно находится из условий (36.4), (36.5).) Нетрудно видеть, что распределение Максвелла – Больцмана можно получить как предельный случай распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака (35.20)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} \mp 1}.$$

Если при любых ε_i выполняется условие

$$e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} \gg 1, \quad (36.6)$$

то единицей в знаменателе этого выражения можно пренебречь, и мы получаем распределение Максвелла – Больцмана

$$N_i = g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}, \quad n_i = \frac{N_i}{g_i} = e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}. \quad (36.7)$$

Этот результат можно было бы предвидеть из простых физических соображений: неравенство (36.6) равносильно неравенству $N_i/g_i \ll 1$ и представляет собой условие разреженности газа. В разреженном газе частицы находятся в среднем на больших расстояниях друг от друга, и в этой ситуации условие различимости или неразличимости частиц становится несущественным — частицы практически не сближаются и их невозможно „перепутать“. Поэтому естественно, что в этих условиях статистические распределения для неотличимых частиц совпадают

с распределением для отличимых частиц — распределением Максвелла – Больцмана.

Вернемся теперь к вопросу, поставленному нами в начале § 34: являются ли частицы одного сорта (электроны, фотоны, атомы и т. д.) тождественными или они могут немного отличаться друг от друга. Ответ на этот вопрос следует из того, что, как показывает сравнение с экспериментом, в природе для всех частиц справедливы распределения Бозе – Эйнштейна или Ферми – Дирака, а распределение Максвелла – Больцмана оказывается лишь приближенно справедливым в предельном случае малых чисел заполнения. Это значит, что микрочастицы одного сорта являются неотличимыми и уж тем более тождественными.

Выражение для энтропии произвольного, как равновесного, так и неравновесного, состояния газа Максвелла – Больцмана можно получить двумя способами.

1. Из выражений для энтропии газа бозонов (35.5) или газа фермионов (35.8) имеем при $n_i \ll 1$ (пользуясь разложением $\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$)

$$S = - \sum_i g_i n_i \ln n_i + N. \quad (36.8)$$

2. Пользуясь формулой Больцмана $S = \ln W$, получаем из (36.2)

$$S^* = - \sum_i g_i n_i \ln n_i + N \ln N. \quad (36.9)$$

(Мы обозначили „энтропию“ в выражении (36.9) S^* , так как она отличается от выражения S в формуле (36.8) слагаемым $N \ln N - N$.) Слагаемое $N \ln N$ в формуле (36.9) приводит к тому, что „энтропия“ S^* не является экстенсивной величиной. Это возвращает нас вновь к парадоксу Гиббса, рассмотренному в рамках феноменологической термодинамики в § 23.

Действительно, при смешении r порций одного и того же газа с одной и той же плотностью и температурой мы должны для вычисления энтропии смеси сделать замену N_i на rN_i , N на rN (n_i остается неизменным). При этом энтропия S , определенная формулой (36.8), увеличится в r раз, и суммарная энтропия r порций останется неизменной. „Энтропия“ же S^* , определенная формулой (36.9), приобретает помимо множителя r дополнительное слагаемое $Nr \ln r$, и, следовательно, суммарная энтропия в результате смешения возрастет на величину $Nr \ln r$ — в этом состоит так называемый *парадокс Гиббса*.

В классической теории Больцмана этот недостаток теории формально по предложению Дж. В. Гиббса „исправлялся“ следующим образом. Предлагалось состояния газа, отличающиеся друг от друга

перестановкой изображающих точек в μ -пространстве, физически неразличимые вследствие тождественности молекул, считать одним состоянием. Это приводит к необходимости разделить число способов W на число перестановок молекул $N!$. Следовательно, из S^* следует вычесть $\ln N!$ и согласно формуле Стирлинга „исправленная“ таким образом „энтропия“ S^* совпадает с S . (Формула распределения Максвелла – Больцмана при этом не изменится, так как мы изменили $\ln W$ на константу $N \ln N - N$.)

Достоинна восхищения прозорливость Гиббса, предвосхитившего еще в конце XIX в. современную концепцию неразличимости частиц. Однако с логической точки зрения прием, использованный им для устранения парадокса энтропии, ни в какой мере не может считаться последовательным. Действительно, в этом рассуждении сначала, при выводе распределения Максвелла – Больцмана, частицы газа рассматриваются как различимые и лишь в окончательном результате вводится „поправка“, учитывающая тождественность состояний, отличающихся перестановками молекул. Логически последовательный способ рассуждения основан на гипотезе неразличимости частиц и приводит к распределениям Бозе – Эйнштейна или Ферми – Дирака. Распределение же Максвелла – Больцмана появляется при этом лишь как приближенное в предельном случае малых чисел заполнения.

Сделаем теперь следующее замечание. В области применимости распределения Больцмана, как мы видели, имеет место неравенство $N_i/g_i \ll 1$, и даже при больших числах g_i числа N_i могут оказаться малыми или сравнимыми с единицей. Более того, как мы увидим в § 39, в котором будет учтен известный из квантовой механики факт дискретности энергетических уровней атомов и молекул, при некоторых условиях, главным образом для низких энергетических уровней, числа g_i также могут оказаться сравнимыми с единицей.

При этих условиях вывод статистических распределений, основанный на применении формулы Стирлинга для вычисления $N_i!$ и $g_i!$, становится некорректным. Тем не менее, результаты, полученные вследствие применения этого метода — распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, так же как и распределение Максвелла – Больцмана при малых числах заполнения ячеек N_i/g_i , оказываются верными. Это видно из сравнения следствий, вытекающих из этих формул, с экспериментом и подтверждается тем, что все три распределения могут быть выведены другими методами, отличными от метода ящиков и ячеек и не опирающимися на предположение о том, что числа N_i и g_i велики по сравнению с единицей. Один из этих методов — общий метод Гиббса, приложимый не только к идеальным газам, но и к системам взаимодействующих частиц, будет подробно изложен в главе VI. Распределения Бозе – Эйнштейна, Ферми – Дирака, Максвелла – Больцмана получаются при этом как частные случаи.

Задача.

Пользуясь формулой (36.8), вывести распределение Максвелла – Больцмана, минимизируя свободную энергию при условии $N = \text{const}$.

§ 37. Переход к непрерывно меняющейся энергии. Условия вырождения идеального газа

Мы получили три статистических распределения.

1. Распределение Бозе – Эйнштейна

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1}, \quad N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1}, \quad (37.1)$$

$$U = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1}.$$

2. Распределение Ферми – Дирака

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}, \quad N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}, \quad (37.2)$$

$$U = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}.$$

3. Распределение Максвелла – Больцмана

$$N_i = g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}, \quad N = \sum_i g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}, \quad (37.3)$$

$$U = \sum_i g_i \varepsilon_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}.$$

Сделаем теперь следующее важное замечание. С точки зрения классической физики энергия, так же как и любая другая динамическая величина, изменяется непрерывно, принимая любые промежуточные значения. При выводе статистических распределений мы лишь искусственно сделали ее дискретно меняющейся величиной, вводя разбиение на энергетические слои (ящички). Будем теперь считать энергетические слои достаточно тонкими, что позволит нам перейти в формулах, определяющих химический потенциал и внутреннюю энергию, от суммирования по ящичкам к интегрированию. Заметим при этом, что поскольку переменный множитель во всех трех распределениях зависит только от энергии, то числа изображающих точек в равных фазовых объемах, находящихся в одном и том же энергетическом слое, равны, и мы можем ввести для статистического описания газа число частиц dN в элементе фазового пространства $d\Gamma = \prod_i dq_i dp_i$,

или число частиц, у которых обобщенные координаты лежат в пределах $(q_i, q_i + dq_i)$ и обобщенные импульсы — в пределах $(p_i, p_i + dp_i)$. При этом число ячеек g_i должно быть, очевидно, заменено выражением

$$g \frac{d\Gamma}{a} = g \frac{\prod_i dq_i dp_i}{a},$$

где a — фазовый объем одной ячейки, введенный в § 34, и g — весовой множитель. Появление этого множителя связано с тем, что при фиксированных q_i и p_i частица часто может находиться в разных состояниях, отличающихся другими параметрами. Например, если частица имеет спин s , то проекция спина на некоторое направление в пространстве может иметь $2s + 1$ разных значений $(-s, -s + 1, \dots, s - 1, s$ в единицах $h / 2\pi$). В этом случае $g = 2s + 1$. Для световых квантов $g = 2$, так как при фиксированных частоте ν и направлении распространения квант света — фотон — может иметь два независимых направления поляризации.

После перехода к непрерывному описанию статистические распределения запишутся следующим образом.

1. Распределение Бозе – Эйнштейна

$$dN = \frac{g}{a} \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad N = \frac{g}{a} \int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad (37.4)$$

$$U = \frac{g}{a} \int \frac{\varepsilon d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}.$$

2. Распределение Ферми – Дирака

$$dN = \frac{g}{a} \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}, \quad N = \frac{g}{a} \int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}, \quad (37.5)$$

$$U = \frac{g}{a} \int \frac{\varepsilon d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}.$$

3. Распределение Максвелла – Больцмана

$$dN = \frac{g}{a} e^{(\mu - \varepsilon)/T} d\Gamma, \quad N = \frac{g}{a} \int e^{(\mu - \varepsilon)/T} d\Gamma, \quad (37.6)$$

$$U = \frac{g}{a} \int \varepsilon e^{(\mu - \varepsilon)/T} d\Gamma.$$

Отметим весьма важное отличие распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака от распределения Максвелла – Больцмана.

В случае системы бозонов или системы фермионов вторые уравнения (37.4) и (37.5) могут быть в принципе разрешены относительно μ , хотя в общем случае это может быть сделано лишь приближенно. При этом μ будет зависеть от N и T , а также параметрически от объема ячейки a . Поэтому после подстановки значения химического потенциала в выражения для U (37.4) и (37.5) внутренняя энергия также будет зависеть от числа частиц, температуры и параметра a . Следовательно, величина a может быть в принципе найдена из сравнения с экспериментом (например, по измерениям теплоемкости $C_V = (\partial U / \partial T)_V$).

Совершенно иначе обстоит дело, если мы пользуемся формулой распределения Максвелла – Больцмана. Обратим внимание на то, что химический потенциал μ и объем ячейки a входят в уравнения (37.6) мультипликативно в виде одной и той же комбинации $e^{\mu/T} / a$. Поэтому исключение μ из системы этих двух уравнений означает одновременно исключение a . Следовательно, внутренняя энергия U оказывается функцией N и T и не зависит от a . Из формул (37.6) находим выражение

$$U = N \frac{\int \varepsilon e^{-\varepsilon/T} d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/T} d\Gamma},$$

в которое объем a не входит.

В случае распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака внутренняя энергия U определяется формулой

$$U = N \frac{\int \varepsilon d\Gamma (e^{(\varepsilon - \mu)/T} \mp 1)^{-1}}{\int d\Gamma (e^{(\varepsilon - \mu)/T} \mp 1)^{-1}}$$

и существенно зависит от μ и, следовательно, от a . Таким образом, для точных статистических распределений Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна объем элементарной ячейки, как мы уже упоминали в §§ 33 и 34, не является произвольным, каким является в известных пределах объем ящика, а точно фиксируется законами природы и может быть найден из экспериментов. Только в предельном случае малых чисел заполнения (область применимости распределения Максвелла – Больцмана) эта возможность исчезает и фазовый объем ячейки становится произвольным.

Установим теперь более точно критерий применимости распределения Максвелла – Больцмана. Рассмотрим, для конкретности, случай одноатомного идеального газа в отсутствие внешнего поля

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2m}.$$

Так как энергия зависит только от абсолютной величины вектора импульса, естественно разбивать импульсное пространство на шаровые слои с объемом $4\pi p^2 dp$, откуда получаем для $d\Gamma$ выражение

$$d\Gamma = V \cdot 4\pi p^2 dp.$$

Во многих случаях удобно перейти от интегрирования по импульсу к интегрированию по энергии с помощью соотношения $p = (2m\varepsilon)^{1/2}$:

$$d\Gamma = V2\pi(2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Условием применимости распределения Максвелла – Больцмана является выполнение неравенства $e^{(\mu-\varepsilon)/T} \ll 1$ при любых ε , в том числе и при $\varepsilon = 0$; в этом случае оно принимает вид

$$e^{\mu/T} \ll 1. \quad (37.7)$$

При выполнении этого условия мы можем найти $e^{\mu/T}$ из формулы

$$e^{\mu/T} = \frac{Na}{g} \left(\int e^{-\varepsilon/T} d\Gamma \right)^{-1}.$$

Интеграл, стоящий в знаменателе, может быть легко вычислен:

$$\begin{aligned} J = \int e^{-\varepsilon/T} d\Gamma &= V \cdot 2\pi(2m)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/T} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \\ &= V \cdot 4\pi(2mT)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx, \end{aligned}$$

и окончательно находим (см. „Математическое приложение“, п. IV)

$$J = V(2\pi mT)^{3/2}.$$

Следовательно,

$$e^{\mu/T} = \frac{Na}{gV(2\pi mT)^{3/2}}.$$

Мы убедимся в дальнейшем, что для одноатомного газа объем элементарной ячейки a равен h^3 , где h — постоянная Планка, и критерий применимости распределения Максвелла – Больцмана приобретает вид (множитель $g \sim 1$ и может быть опущен)

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mT} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (37.8)$$

Таким образом, применимости статистики Максвелла – Больцмана способствуют малая плотность газа N/V , большие массы молекул m и высокие температуры T .

Противоположный критерий

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8\pi m T} \right)^{3/2} \approx 1 \quad (37.9)$$

представляет собой условие, при котором распределение Максвелла – Больцмана неприменимо, и газ подчиняется распределению Бозе – Эйнштейна или Ферми – Дирака. В этом случае газ принято называть *вырожденным*, и критерий (37.9) носит название *критерия вырождения*.

Рассмотрим критерий (37.8) сначала для случая газа, состоящего из обычных атомов. Подставляя численные значения h , $N/V \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $m \sim (10^{-23} \text{—} 10^{-24}) \text{ г}$, получим $T \gg 10^{-1} \text{ К}$. Таким образом, для обычных газов при давлении, близком к нормальному, распределение Максвелла – Больцмана является хорошим приближением вплоть до весьма низких температур.

Иначе обстоит дело для газов, состоящих из более легких частиц, например, для электронного газа в металлах. Для электрона $m \approx 10^{-27} \text{ г}$, и поэтому вплоть до температур $\sim (10^4 \text{—} 10^5) \text{ К}$ для электронного газа в металле распределение Максвелла – Больцмана неприменимо, и, следовательно, он является вырожденным.

§ 38. Ω -потенциал бозе- и ферми-газов

В отсутствие внешнего поля интегралы, определяющие полное число частиц и внутреннюю энергию бозе- и ферми-газов, пропорциональны объему

$$N = \frac{g}{a} \int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \mp 1} = \frac{g}{a} V \int \frac{4\pi p^2 dp}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \mp 1}, \quad (38.1)$$

$$U = \frac{g}{a} \int \frac{\varepsilon d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \mp 1} = \frac{g}{a} V \int \frac{\varepsilon 4\pi p^2 dp}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \mp 1}. \quad (38.2)$$

Поэтому соотношение (38.1) определяет μ как неявную функцию N/V , а соотношение (38.2) непосредственно определяет внутреннюю энергию как функцию μ , T и V . Исключая из уравнений (38.1) и (38.2) μ , мы можем в принципе найти U как функцию переменных N , V и T . Однако и в том и в другом случае U находится как функция чужих переменных (напомним, что своими переменными для внутренней энергии являются энтропия S , объем V и число частиц N). Это во многих случаях неудобно: например, мы не можем найти давление газа P

и его энтропию S с помощью дифференцирования внутренней энергии и вынуждены прибегать к более сложным приемам. Удобно поэтому ввести еще одну термодинамическую функцию, для которой характеристическими переменными являлись бы μ , T , V . Запишем для этого дифференциалы свободной энергии и термодинамического потенциала (22.6)

$$\begin{aligned}dF &= -S dT - P dV + \mu dN, \\d\Phi &= d(\mu N) = \mu dN + N d\mu\end{aligned}$$

и вычтем из первого равенства второе

$$d(F - \Phi) = -S dT - P dV - N d\mu.$$

Обозначим величину $F - \Phi$ через Ω . Тогда получим

$$\Omega = F - \Phi = -PV, \quad (38.3)$$

и для дифференциала Ω -потенциала находим выражение

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (38.4)$$

Из этой формулы видно, что естественными переменными для Ω -потенциала являются T , V и μ , а энтропия, давление и число частиц могут быть найдены путем дифференцирования

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -\frac{\Omega}{V}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (38.5)$$

Покажем, как выражаются другие термодинамические функции Φ , F , U , W через Ω -потенциал. Используя (38.5), получаем для Φ выражение

$$\Phi = N\mu = -\mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (38.6)$$

Из формулы $F = \Phi + \Omega$ находим

$$F = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (38.7)$$

Из соотношения $U = F + TS$ получаем с помощью (38.7) и (38.5)

$$U = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu, V}. \quad (38.8)$$

Наконец, из определения $W = U + PV = U - \Omega$ находим

$$W = -\mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V}. \quad (38.9)$$

Все написанные до сих пор соотношения имеют общий характер и пригодны для любых моновариантных термодинамических систем.

В частном случае идеальных бозе- и ферми-газов согласно формуле (35.18)

$$\Omega = -PV = \pm T \sum_i g_i \ln(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}), \quad (38.10)$$

где верхний знак относится к случаю системы бозонов, а нижний — к случаю системы фермионов. После перехода к интегрированию выражение для Ω -потенциала принимает вид

$$\Omega = \pm gT \int \frac{d\varepsilon}{a} \ln(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon)/T}). \quad (38.11)$$

Покажем, что для газа в отсутствие внешнего поля Ω -потенциал связан весьма простой зависимостью с внутренней энергией. Допустим, что энергия частицы выражается через ее импульс формулой

$$\varepsilon = Bp^s, \quad B = \text{const}, \quad s = \text{const},$$

которая охватывает и случай нерелятивистских частиц ($\varepsilon = p^2/2m$, $s=2$) и случай ультрарелятивистских частиц ($\varepsilon = cp$, $s=1$).

Интегрируя (38.11) по объему, найдем

$$\Omega = \pm \frac{4\pi gT}{a} V \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 \mp e^{[\mu - \varepsilon(p)]/T}).$$

Проинтегрируем это выражение по частям, учитывая, что внеинтегральный член обращается в нуль как на нижнем, так и на верхнем пределах:

$$\Omega = -\frac{4\pi g}{3a} V \int_0^\infty \frac{p^3 (\partial \varepsilon / \partial p) dp}{e^{[\varepsilon(p) - \mu]/T} \mp 1} = -\frac{s}{3} \frac{4\pi g}{a} \int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2 dp}{e^{[\varepsilon(p) - \mu]/T} \mp 1}. \quad (38.12)$$

Сравнивая (38.12) с формулой внутренней энергии

$$U = \frac{4\pi g}{a} V \int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2 dp}{e^{[\varepsilon(p) - \mu]/T} \mp 1}, \quad (38.13)$$

находим интересующее нас соотношение

$$\Omega = -\frac{s}{3} U. \quad (38.14)$$

В частности, для нерелятивистских частиц

$$\Omega = -\frac{2}{3}U, \quad (38.15)$$

а для ультрарелятивистских частиц (например, для фотонов)

$$\Omega = -\frac{1}{3}U. \quad (38.16)$$

Подчеркнем, что формулы (38.14) — (38.16) вместе с (38.13) определяют Ω -потенциал как функцию естественных переменных T, V, μ . Поэтому энтропия и давление могут быть найдены по формулам (38.5) путем дифференцирования Ω по переменным T, V . Последняя формула в (38.5), $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T, V}$, используется обычно для нахождения химического потенциала и его последующего исключения из формул для внутренней энергии, энтропии и давления.

Заметим, наконец, что формулы (38.14) — (38.16) справедливы, естественно, и в предельном случае статистики Максвелла – Больцмана. Например, для максвелл-больцмановского газа нерелятивистских частиц с помощью формул

$$\Omega = -PV, \quad U = \frac{3}{2}NT, \quad \Omega = -\frac{2}{3}U$$

приходим к уравнению состояния $PV = NT$. Ω -потенциал газа Максвелла – Больцмана может быть найден из (38.10) путем предельного перехода $e^{\mu/T} \ll 1$ и равен

$$\Omega = -Te^{\mu/T} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/T}. \quad (38.17)$$

Рассмотрим теперь бозе- или ферми-газ в присутствии внешнего поля. Сохраняя в силе определение Ω -потенциала (38.3), мы по-прежнему приходим к формуле (38.10), но Ω -потенциал помимо переменных T, V и μ зависит теперь еще от напряженности поля, в котором находится газ.

Рассмотрим более детально случай газа в магнитном поле, которым нам придется заниматься в § 59. Вычислим производную $(\partial\Omega/\partial H)_{T, V, \mu}$. Согласно (38.10)

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial H}\right)_{T, V, \mu} = \sum_i g_i n_i \frac{\partial\varepsilon_i}{\partial H}.$$

Так как производная $\partial\varepsilon_i/\partial H$ есть взятый с обратным знаком магнитный момент частицы в i -м энергетическом состоянии, мы получаем

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial H}\right)_{T, V, \mu} = -MV, \quad (38.18)$$

где M — намагничение. Таким образом, для дифференциала Ω -потенциала находим выражение

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu - MV dH. \quad (38.19)$$

Задача.

Найти поправки первого порядка малости к химическому потенциалу, давлению и теплоемкости для слабо вырожденных бозе- и ферми-газов ($e^{\mu/T} \ll 1$).

$$\text{О т в е т. } e^{\mu/T} = \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi mT}\right)^{3/2} \left[1 \mp \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{4\pi mT}\right)^{3/2}\right],$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \mp \frac{N}{16gV} \left(\frac{h^2}{\pi mT}\right)^{3/2}, \quad \Delta C_V = \pm \frac{3}{4} \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi mT}\right)^{3/2}$$

(верхний знак относится к бозонам, нижний — к фермионам. Давление в бозе-газе уменьшается, а в ферми-газе увеличивается по сравнению с максвелловским газом).

§ 39. Квантование энергии. Теорема Нернста

В этом параграфе мы рассмотрим, какие изменения приносит в аппарат статистической физики учет требований квантовомеханической теории. Отметим прежде всего, что введенная нами в § 34 гипотеза о неразличимости тождественных частиц является на самом деле следствием квантовой механики. Действительно, как устанавливается в квантовой механике, для микрочастиц классическое понятие траектории становится неприменимым, и движение частицы описывается как распространение более или менее протяженных волновых пакетов, которые в общем случае расплываются в пространстве с течением времени. Это лишает нас возможности следить за движением избранной частицы и отличать ее от других тождественных ей частиц. Поэтому постулат о неразличимости является неотъемлемой составной частью квантовомеханической теории.

Другое важнейшее положение квантовой механики, весьма существенное для статистической физики, заключается в том, что энергия любой системы частиц, совершающей финитное движение, может принять только квантованные значения $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. В общем случае эти значения энергии являются вырожденными, т. е. каждому значению ε_i соответствует не одно, а g_i различных состояний.

В связи с этим переход от квантовомеханической теории к теории классической имеет в статистической физике два аспекта, которые иллюстрируются рис. 58.

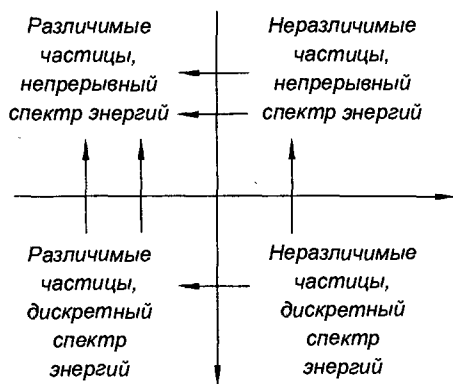


Рис. 58

1. Мы можем при малых числах заполнения приближенно считать частицы различимыми и перейти от формул распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака к формулам статистики Максвелла – Больцмана. Критерий возможности такого перехода был рассмотрен нами в § 37.

2. Мы можем пренебречь дискретностью спектра энергий реальных систем и считать энергию непрерывно меняющейся величиной. Заметим, что во всех предыдущих параграфах мы фактически

и пользовались этим приближением.

Выясним теперь, при каких условиях такое приближение допустимо. Пусть энергия частицы газа зависит от квантового числа n , причем смысл этого числа и характер зависимости $\varepsilon(n)$ определяется конкретной поставленной задачей. Мы увидим в дальнейшем, что для поступательного, вращательного и колебательного движений и физический смысл числа n , и характер зависимости $\varepsilon(n)$ различны. Очевидно, квантованием энергии можно пренебречь, если расстояния между соседними энергетическими уровнями малы по сравнению с самой энергией.

При больших квантовых числах во всех практически интересных случаях $\varepsilon(n)$ есть однородная степенная функция квантового числа: $\varepsilon(n) = An^\alpha$, тогда

$$\Delta\varepsilon(n) = A[(n+1)^\alpha - n^\alpha] \approx A\alpha n^{\alpha-1} = \alpha \frac{\varepsilon(n)}{n}.$$

Поэтому условие $\Delta\varepsilon/\varepsilon \ll 1$ приводит к неравенству $n \gg 1$. Таким образом, высокие уровни всегда расположены густо, и энергию здесь можно считать непрерывно меняющейся величиной. Так как при высоких температурах большинство частиц находится на высоких энергетических уровнях, то пренебрежение квантованием энергии в этих условиях законно.

Однако при низких температурах значительная доля частиц расположена на уровнях с $n \gtrsim 1$, которые отделены друг от друга большими интервалами, сравнимыми с величиной энергии, и квантование энергии становится существенным. Точный смысл терминов „высокие“ и „низкие“ температуры устанавливается при этом следующим образом. Большинство частиц газа имеет энергии, близкие к $\bar{\varepsilon} \sim T$. Отсюда находим существенные при данной температуре значения квантового числа $n_{эфф}$:

$$\varepsilon(n_{\text{эфф}}) = An_{\text{эфф}}^{\alpha} \sim T, \quad n_{\text{эфф}} \sim (T/A)^{1/\alpha}.$$

Тогда условие $n_{\text{эфф}} \gg 1$ и приведет к установлению характеристической температуры T_0 , выше которой квантование энергий несущественно; $T_0 \sim A$. Заметим, что критерий $T \gg T_0 \sim A$ в общем случае отличается от условия невырожденности газа

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \ll 1,$$

хотя и то и другое условие выполняется при высоких температурах, и поэтому и газ с дискретными уровнями энергии, и газ с непрерывно меняющейся энергией частиц может быть как вырожденным, так и невырожденным.

В §§ 44 — 48 мы рассмотрим ряд задач, в которых квантование энергии следует учитывать.

Заметим, что вывод распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, а следовательно, и вывод распределения Больцмана как их предельного случая может быть повторен без всяких изменений и приведет нас к прежним результатам, однако понятия „ящички“ и „ячейки“ приобретут в этом случае иной смысл.

Под ящичком теперь следует понимать энергетический уровень, т. е. всю совокупность состояний частицы с данным значением энергии, а под ячейками — отдельные состояния с данным значением энергии. Если уровень не вырожден (данному значению энергии соответствует только одно состояние), то ячейка совпадает с ящичком, если имеется вырождение, то энергетическому уровню — ящичку — соответствует большее или меньшее количество ячеек. В квантовой механике доказывается, что основной энергетический уровень — уровень с наименьшей энергией — как правило, не вырожден. Заметим, что в теории, учитывающей квантование энергии, числа g_i отнюдь не обязаны удовлетворять условию $g_i \gg 1$, необходимому для применения формулы Стирлинга. Поэтому метод ящичков и ячеек, с помощью которого были получены распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, становится здесь явно некорректным. Однако, как уже упоминалось в § 36, сами эти распределения остаются верными, и они будут получены вторично в § 64 другим, вполне корректным методом.

Докажем теперь важную теорему — *теорему Нернста* (о которой мы уже упоминали в феноменологической термодинамике в § 10), согласно которой энтропия газа при $T = 0$ К является величиной постоянной, не зависящей ни от каких переменных параметров (давления, объема и т. д.). Как мы убедимся ниже в ходе доказательства, во многих случаях эта постоянная равна нулю, и поэтому часто теорема Нернста так и формулируется:

$$S(T = 0) = 0, \quad (39.1)$$

хотя эта формулировка не является универсальной.

Теорема Нернста справедлива как для бозонов, так и для фермионов. Более того, мы убедимся в том, что если бы при $T = 0$ К для каких-то частиц имело смысл распределение Максвелла – Больцмана, то и для таких, не существующих в действительности, частиц эта теорема выполнялась бы. Так как фактически при достаточно низких температурах газ всегда является вырожденным, это обстоятельство не имеет практического значения.

Перейдем к доказательству теоремы Нернста. Будем исходить из формулы Больцмана для энтропии равновесного состояния (35.2) $S = \ln W_{\max}$. Запишем формулы для числа способов размещения частиц по энергетическим уровням ϵ_i с кратностями вырождения g_i для фермионов, бозонов и классических (различимых) частиц (34.10), (34.2), (36.1)

$$W_{\Phi} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}, \quad W_{\text{б}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}, \quad (39.2)$$

$$W_{\text{кл}} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}.$$

При температуре абсолютного нуля энергия газа должна быть минимальной, и поэтому в системе бозонов, а также в системе классических частиц все частицы занимают наинизший энергетический уровень ($N_i = 0$, $i \neq 1$, $N_1 = N$), а в системе фермионов частицы занимают N низших энергетических уровней в соответствии с принципом Паули ($N_i = g_i$ при $i < n$, $N_i = 0$ при $i > n$, где $\sum_{i=1}^n N_i = N$; уровень $i = n$ может

быть при этом заполнен как частично, так и полностью $0 < N_n \leq g_n$). Эти распределения изображены на рис. 59, а, б, где для определенности принято, что все g_i равны единице. Так как множители в формулах (39.2), относящиеся к i -му уровню, обращаются в единицу при $N_i = 0$, а в случае системы фермионов — при $N_i = g_i$, мы получим при $T \rightarrow 0$

$$W_{\Phi} = \frac{g_n!}{N_n!(g_n - N_n)!}, \quad W_{\text{б}} = \frac{(N + g_1 - 1)!}{N!(g_1 - 1)!}, \quad W_{\text{кл}} = g_1^N. \quad (39.3)$$

Допустим, что в случае системы бозонов или классических частиц основной уровень не вырожден ($g_1 = 1$), а в случае системы фермионов не вырожден уровень с $i = n$ ($g_n = 1$). Тогда нетрудно видеть, что во всех трех случаях мы имеем $W = 1$. Физический смысл этого результа-

та совершенно очевиден: при указанных условиях состояние газа определено совершенно однозначно, так как никакие перестановки частиц в пределах одной ячейки не приводят к новому состоянию газа даже для различных частиц. Следовательно, согласно формуле Больцмана получаем искомый результат (39.1).

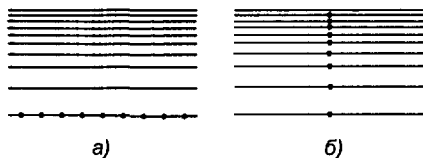


Рис. 59

Если кратности g_1 и g_n не равны единице (это может иметь место, например, для частиц со спином, когда кратности любых состояний равны $2s + 1$), то энтропия при абсолютном нуле хотя и не равна нулю, однако, как это видно из формул (39.3), представляет собой константу. Например, в случае бозонов имеем, используя формулу Стирлинга,

$$S(T=0) = \ln \frac{(N + g_1 - 1)!}{N! (g_1 - 1)!} \approx (g_1 - 1) \ln N,$$

а в случае классических частиц

$$S(T=0) = N \ln g_1.$$

Все следствия теоремы Нернста (см. § 10) сохраняют свою силу и в этом случае, так как они основаны исключительно на том факте, что энтропия при абсолютном нуле не зависит от давления, объема или иных переменных параметров.

Заметим, наконец, что теорема Нернста справедлива и для систем взаимодействующих частиц. (Доказательство этого в рамках метода Гиббса будет рассмотрено в § 63.)

Глава IV. МАКСВЕЛЛ-БОЛЬЦМАНОВСКИЙ ГАЗ

В предыдущей главе мы рассмотрели общие статистические законы для любых идеальных газов, как вырожденных, подчиняющихся распределениям Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, так и невырожденных, описываемых приближенно распределением Максвелла – Больцмана. Переходя к решению конкретных задач, мы начнем с идеального максвелл-больцмановского газа. Хотя модель максвелл-больцмановского газа и является приближенной, но, как мы видели в § 37, она применима к молекулярным и атомарным газам вплоть до весьма низких температур. Вместе с тем математическое описание газа с помощью распределения Максвелла – Больцмана значительно проще, чем описание с помощью распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака.

§ 40. Максвелл-больцмановский одноатомный газ в классическом приближении. Фазовый объем ячейки и начало отсчета энтропии

Мы будем рассматривать в этом параграфе молекулярный идеальный газ при температурах, достаточно высоких для того, чтобы можно было, во-первых, пользоваться распределением Максвелла – Больцмана и, во-вторых, пренебрегать квантованием энергии.

Поставим своей целью вычислить термодинамические функции газа в этом приближении. Отметим при этом следующее весьма важное обстоятельство. В рамках феноменологической термодинамики (см. § 19) внутренняя энергия U и энтропия S определяются, как мы видели, с точностью до аддитивных постоянных U_0 и S_0 (произвол в выборе начала отсчета внутренней энергии и энтропии). Поэтому свободная энергия F и термодинамический потенциал Φ определяются в термодинамике с точностью до произвольной линейной функции температуры, энтальпия W — с точностью до аддитивной постоянной и только Ω -потенциал может быть определен в термодинамике однозначно.

Покажем, что в статистической физике все термодинамические потенциалы определяются однозначно. Тот факт, что энтропия S определяется в статистической физике однозначно, следует уже из теоремы Нернста (39.1). Мы убедимся в том, что энтропийная постоянная S_0 однозначно связана с объемом элементарной ячейки a , и, следовательно, определив объем ячейки, мы определим однозначно все термодинамические потенциалы.

Как мы уже видели в § 37, уравнения, фиксирующие полное число частиц N и внутреннюю энергию U в приближении Максвелла – Больцмана, допускают исключение химического потенциала μ вместе с объемом ячейки a . В результате этого исключения получаем для внутренней энергии выражение

$$U = N \frac{\int \epsilon e^{-\beta \epsilon} d\Gamma}{\int e^{-\beta \epsilon} d\Gamma}.$$

Выражение, стоящее в знаменателе, называется *статистическим интегралом* (*интегралом состояний*) и обозначается символом Z :

$$Z = \int e^{-\beta \epsilon} d\Gamma. \quad (40.1)$$

Легко видеть, что внутренняя энергия может быть выражена через статистический интеграл, так как выражение в числителе U представляет собой $-\partial Z / \partial \beta$. Следовательно,

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z).$$

Возвращаясь к переменной T , получим

$$U = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z). \quad (40.2)$$

Теплоемкость газа может быть отсюда найдена по формуле $C_V = (\partial U / \partial T)_V$.

Таким образом, внутренняя энергия газа определяется однозначным образом и не содержит объем ячейки a . В отличие от этого химический потенциал, хотя и определяется уравнением $N = g \int e^{\beta(\mu - \epsilon)} \times \times \frac{d\Gamma}{a}$ также однозначно, но зависит существенно от a :

$$e^{-\mu/T} = \frac{g}{Na} \int e^{-\epsilon/T} d\Gamma = \frac{gZ}{Na}, \quad \mu = T \ln \left(\frac{Na}{gZ} \right). \quad (40.3)$$

В силу формул

$$\Phi = N\mu, \quad F = \Phi - PV, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

объем ячейки a войдет и в выражения для термодинамического потенциала, свободной энергии и энтропии, в частности, определит начало отсчета энтропии.

Рассмотрим теперь более детально частный случай одноатомного газа в отсутствие внешнего поля. В этом случае

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad d\Gamma = 4\pi p^2 dp dV = 2\pi(2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon dV,$$

и для статистического интеграла имеем выражение

$$Z = 2\pi(2m)^{3/2} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/T} d\varepsilon.$$

Вводя переменную интегрирования $x = \varepsilon / T$, получим

$$Z = 2\pi(2m)^{3/2} V \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = (2\pi m T)^{3/2} V. \quad (40.4)$$

Отсюда для внутренней энергии одноатомного газа находим согласно (40.2) выражение

$$U = (3/2) NT,$$

а для теплоемкости

$$C_V = (3/2) N.$$

Подставляя значение Z из формулы (40.4) в выражение химического потенциала (40.3), находим

$$\mu = T \ln \left[\frac{Na}{gV (2\pi m T)^{3/2}} \right]. \quad (40.5)$$

Для Ω -потенциала, исключая N с помощью (40.5), имеем выражение

$$\Omega = -\frac{2}{3} U = -NT = -\frac{gV}{a} (2\pi m)^{3/2} T^{5/2} e^{\mu/T}, \quad (40.6)$$

откуда

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = \frac{gV}{a} (2\pi m T)^{3/2} \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right] e^{\mu/T}.$$

Выражая μ / T через N и T согласно (40.5), окончательно находим

$$S = \frac{3}{2} N \ln(TV^{2/3}) + N \ln \left[\frac{ge^{5/2} (2\pi m)^{3/2}}{Na} \right]. \quad (40.7)$$

Нетрудно проверить, что переменные слагаемые в этом выражении совпадают с переменными слагаемыми в термодинамической формуле для энтропии идеального газа (формула (4.5) при $\gamma = 5/3$). Аддитивная постоянная в (40.7) существенно определяется объемом ячейки a . Следует отметить, что формула энтропии (40.7), так же как и формулы для других термодинамических величин, полученные в этом параграфе, непригодна при низких температурах. Не следует поэтому удивляться тому, что при $T \rightarrow 0$ согласно (40.7) $S \rightarrow -\infty$ в противоречии с теоремой Нернста. Термодинамические функции газа при низких температурах следует вычислять, учитывая вырождение газа, его неидеальность и квантование энергии.

§ 41. Распределение Максвелла

Рассмотрим поступательное движение частиц максвелл-больцмановского идеального газа, пренебрегая квантованием энергии. Из формул (37.6) получаем выражение для вероятности нахождения изображающей точки в элементе объема $d\Gamma$ μ -пространства

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/T} d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/T} d\Gamma}, \quad (41.1)$$

где выражение, стоящее в знаменателе, есть статистический интеграл Z . Мы будем рассматривать газ, состоящий из молекул с произвольным числом n атомов в молекуле. Поскольку, однако, нас интересует сейчас только поступательное движение, мы выделим из всех обобщенных координат и импульсов молекулы три координаты центра масс x, y, z и соответствующие им проекции полного импульса молекулы ξ, η, ζ и представим энергию молекулы в виде

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{U}(x, y, z) + \varepsilon', \quad (41.2)$$

где $p^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ — квадрат импульса молекулы как целого $\mathcal{U}(x, y, z)$ — потенциальная энергия молекулы во внешнем поле (предполагается, что она не зависит от ориентации молекул) и ε' — энергия остальных степеней свободы, не зависящая от $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$. Интегрируя выражение (41.1) по всем степеням свободы, кроме поступательных, мы найдем вероятность того, что центр масс молекулы лежит в объеме dV , а импульс ее заключен в интервале $p, p + dp$. Эта вероятность распадается на два множителя: один зависит только от импульса, а другой — только от координат

$$dW = \frac{e^{-p^2/2mT} dV_p}{\int e^{-p^2/2mT} dV_p} \frac{e^{-u(x, y, z)/T} dV}{\int e^{-u(x, y, z)/T} dV}. \quad (41.3)$$

Это значит, что распределение молекул по импульсам и распределение их по координатам не зависят друг от друга. Интегрируя выражение (41.3) по координатам, получим

$$dW(p) = \frac{e^{-p^2/2mT} dV_p}{\int e^{-p^2/2mT} dV_p}. \quad (41.4)$$

Записав элемент объема пространства импульсов в виде $dV_p = 4\pi p^2 dp$ и вычисляя интеграл, стоящий в знаменателе:

$$4\pi \int_0^{\infty} e^{-p^2/2mT} p^2 dp = (2\pi mT)^{3/2}, \quad (41.5)$$

получим распределение молекул газа по импульсам

$$dW_p = \frac{4\pi}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-p^2/2mT} p^2 dp. \quad (41.6)$$

Переходя от импульса к скорости, имеем

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \quad (41.7)$$

Формулы (41.6), (41.7) называются формулами распределения Максвелла и позволяют решать ряд конкретных задач.

Найдем наиболее вероятную скорость v_v молекул газа. Для этой скорости выражение (41.7) должно иметь максимум

$$\frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2T}) = v e^{-mv^2/2T} \left(2 - \frac{mv^2}{T} \right) = 0, \quad (41.8)$$

откуда

$$v_v = \sqrt{2T/m}. \quad (41.9)$$

Легко также найти среднюю и среднюю квадратичную скорость

$$\bar{v} = \int v dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2T} dv = \left(\frac{8T}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (41.10)$$

$$\overline{v^2} = \int v^2 dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-mv^2/2T} dv = \frac{3T}{m}. \quad (41.11)$$

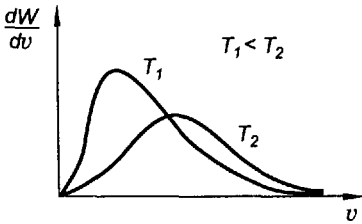


Рис. 60

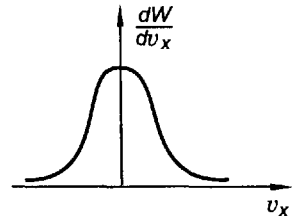


Рис. 61

Отсюда средняя энергия поступательного движения молекул равна

$$\overline{E_k} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} T.$$

График распределения Максвелла имеет вид, изображенный на рис. 60. С повышением температуры максимум кривой смещается в сторону высоких скоростей и сам график становится более пологим с более существенным „хвостом“, тянущимся в область больших скоростей.

Если рассекать импульсное пространство не на шаровые слои, а на параллелепипеды $dv_x dv_y dv_z$, то распределение можно записать в виде произведения трех множителей вида

$$dW(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} e^{-mv_i^2/2T} dv_i \quad (i = x, y, z). \quad (41.12)$$

Это свидетельствует о том, что распределения по величине разных проекций скорости независимы. График распределения Максвелла по проекциям скорости имеет вид, изображенный на рис. 61.

Нетрудно понять из физических соображений и проверить путем прямого вычисления, что среднее значение проекций v_x, v_y, v_z равно нулю. Вероятность того, что i -я проекция скорости заключена в пределах от v_1 до v_2 , равна

$$W(v_1, v_2) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-mv^2/2T} dv,$$

переходя к безразмерной переменной $x = v/v_B = v\sqrt{m/2T}$, получим

$$W(v_1, v_2) = \frac{1}{2} [\operatorname{erf}(x_2) - \operatorname{erf}(x_1)], \quad (41.13)$$

где функция

$$\Phi(x) = \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (41.14)$$

называется *интегралом вероятности* или функцией Крампа. Она не выражается через элементарные функции, но детально изучена и табулирована (см., например, [5], где вместо обозначения $\operatorname{erf}(x)$ применяется обозначение $\Phi(x)$).

Функция $\operatorname{erf}(x)$ удовлетворяет граничным условиям $\operatorname{erf}(0) = 0$ и $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Асимптотическое представление при $x < 1$ легко получить, разлагая экспоненту e^{-t^2} в ряд и интегрируя его почленно. Получаем при этом

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{1}{3} x^2 + \dots \right). \quad (41.15)$$

При больших значениях x ($x \gg 1$) имеем (см. „Математическое приложение“, п. V, формула (V.5))

$$\operatorname{erf}(x) \approx 1 - \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi} x}. \quad (41.16)$$

Вероятность того, что абсолютная величина скорости лежит в пределах от v_1 до v_2 , также выражается через функцию $\operatorname{erf}(x)$. Из формулы (41.7) находим

$$\begin{aligned} W(v_1, v_2) &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-t^2} t^2 dt = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} t d(e^{-t^2}). \end{aligned}$$

Здесь $x_i = \frac{v_i}{v_B} = \sqrt{\frac{m}{2T}} v_i$. Интегрируя по частям, получим

$$W(v_1, v_2) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [x_1 e^{-x_1^2} - x_2 e^{-x_2^2}] + \operatorname{erf}(x_2) - \operatorname{erf}(x_1). \quad (41.17)$$

Задачи.

1. Пластина с площадью S движется в направлении, составляющем угол α с нормалью, со скоростью u в разреженном газе. Найти силу сопротивления F , если столкновения молекул с пластиной упругие.

О т в е т. $F = 2nST \left[(1 + 2\xi^2 \cos^2 \alpha) \operatorname{erf}(\xi \cos \alpha) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2 \cos^2 \alpha} \cos \alpha \right], \xi = u/v_B.$

2. Найти плотность потока частиц $dj(v)$ со скоростью v в пучке, вылетающем из сосуда через малое отверстие, и полный поток j . Вычислить среднюю и наиболее

вероятную скорость молекул в пучке и сравнить с теми же величинами для газа в сосуде.

$$\text{О т в е т. } dj(v) = n\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3 dv,$$

$$j = n \left(\frac{T}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{n\bar{v}}{4}, \quad v_B = \left(\frac{3T}{m}\right)^{1/2}, \quad \bar{v} = \left(\frac{9\pi T}{8m}\right)^{1/2}.$$

§ 42. Распределение молекул в пространстве

Вернемся к формуле (41.3) и проинтегрируем ее по проекциям импульсов

$$dW(x, y, z) = \frac{e^{-u(x, y, z)/T} dx dy dz}{\int e^{-u(x, y, z)/T} dx dy dz}. \quad (42.1)$$

Последняя формула описывает распределение молекул газа в пространстве. Как и следовало ожидать, она показывает, что молекулы газа скапливаются в тех областях пространства, где минимальна потенциальная энергия.

Рассмотрим частный случай газа в поле тяжести на небольших высотах по сравнению с радиусом Земли, так что потенциальная энергия $u(z) = mgz$. Интегрируя (42.1) по x и y , получим

$$d\dot{W}(z) = \frac{e^{-mgz/T} dz}{\int_0^\infty e^{-mgz/T} dz} = \frac{mg}{T} e^{-mgz/T} dz. \quad (42.2)$$

Перейдем от вероятности $dW(z)$ к $n(z)$ — числу молекул в единице объема на высоте z с помощью очевидного соотношения

$$\frac{n(z)}{n(0)} = \frac{dW(z)}{dW(0)}.$$

Имеем

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/T} \quad (42.3)$$

и отсюда с помощью формулы $P = nT$ получаем

$$P(z) = P(0) e^{-mgz/T}. \quad (42.4)$$

Формулы (42.3) и (42.4) носят название *барометрических формул*. Следует, однако, отметить, что выводы, вытекающие из этих формул относительно изменения с высотой давления, плотности, химического состава (зависимость от m), применимы лишь к газу, находящемуся в

замкнутом, термостатированном сосуде, и неприменимы к реальной атмосфере. Это объясняется тем, что атмосфера, во-первых, не является изотермической системой и, во-вторых, вообще не может находиться в статистическом равновесии.

Последнее утверждение становится очевидным, если вместо приближенного выражения для потенциальной энергии воспользоваться выражением, вытекающим из закона тяготения Ньютона,

$$u(r) = -\frac{GmM}{r} = -\frac{mgR^2}{r}$$

(M — масса Земли, R — средний радиус земного сфероида).

Тогда для плотности вероятности встретить молекулу на расстоянии r от центра Земли получим

$$\frac{dW(r)}{4\pi r^2 dr} \sim e^{mgR^2/rT}. \quad (42.5)$$

Мы видим, что это выражение остается конечным при $r \rightarrow \infty$, и нормировочный интеграл $\int dW(r)$ оказывается расходящимся. Это значит, что в поле, убывающем с расстоянием как $1/r$, статистическое равновесие невозможно, и у любой планеты происходит растекание атмосферы.

К этому выводу можно было прийти и иным образом. Как известно, для того чтобы уйти из поля притяжения планеты, любое тело должно обладать скоростью, превышающей вторую космическую скорость $v_2 = \sqrt{2gR}$. Но согласно формуле распределения Максвелла при любой температуре существует „хвост“, тянущийся в область скоростей, превышающих v_2 . Поэтому часть молекул атмосферы непрерывно уходит от своей планеты. Эта часть тем больше, чем меньше вторая космическая скорость v_2 .

Задачи.

1. Нормировать распределение Больцмана для частиц в одномерном поле $u(z) = kz^2/2$ и найти \bar{z} ($0 \leq z < \infty$).

2*. Частицы газа находятся в центральном поле с потенциалом

$$u(r) = \begin{cases} u_0 \ln(r/a) & r \leq a, \\ \infty & r > a. \end{cases}$$

Нормировать распределение Больцмана. Найти теплоемкость и давление газа. Объяснить парадокс, возникающий при низких температурах.

* Задача предложена Г. Л. Коткиным и В. Г. Сербо.

§ 43. Многоатомные газы (классическая теория). Закон равнораспределения

Применим распределение Максвелла – Больцмана к многоатомным газам. Формулы (40.1) и (40.2) остаются справедливыми и в этом случае, но в выражении для элемента объема в μ -пространстве $d\Gamma = dV dV_p$ под dV и dV_p следует понимать теперь произведения дифференциалов всех обобщенных координат и всех обобщенных импульсов соответственно.

Энергия молекулы в отсутствие внешнего поля равна сумме кинетической энергии, которая, как известно из механики, представляет собой однородную квадратичную функцию импульсов $a_{ik}p_i p_k$ (коэффициенты a_{ik} в общем случае зависят от обобщенных координат q_l), и потенциальной энергии взаимодействия атомов. (Мы будем в дальнейшем пользоваться известным условием Эйнштейна — по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование.) Внутреннее движение атомов в молекуле после исключения поступательного и вращательного движений молекулы как целого представляет собой малые колебания около положения равновесия, в котором потенциальная энергия имеет минимум. Поэтому потенциальная энергия вблизи от равновесия представляет собой однородную квадратичную функцию обобщенных координат, характеризующих конфигурацию молекулы, т. е. всех координат за вычетом тех, которые описывают положение и ориентацию молекулы как целого. При этом U_{\min} принимается за начало отсчета потенциальной энергии и точка равновесия — за начало отсчета координат q_l . Для n -атомной молекулы число этих „внутренних“ координат равно $3n - 5$, если молекула линейна (положения равновесия атомов находятся на одной прямой), и $3n - 6$, если молекула нелинейна. Действительно, в случае линейной молекулы ее положение полностью задается тремя координатами $x_{Ц}$, $y_{Ц}$, $z_{Ц}$ центра инерции и двумя углами. В случае же нелинейной молекулы ее ориентация в пространстве задается тремя углами. Таким образом, для потенциальной энергии имеем выражение $b_{rs}q_r q_s$, где b_{rs} — постоянные коэффициенты. Следовательно,

$$\varepsilon(q, p) = a_{ik} p_i p_k + b_{rs} q_r q_s,$$

причем для малых отклонений от равновесия коэффициенты a_{ik} можно также считать постоянными (в этом выражении проводится суммирование по i и k от 1 до $3n$, по r и s от 1 до $3n - 5$ в случае линейных молекул и до $3n - 6$ в случае нелинейных молекул). Отсюда имеем

$$Z = BV \int e^{-a_{ik} p_i p_k / T} \prod_l dp_l \int e^{-b_{rs} q_r q_s / T} \prod_l dq_l.$$

Множитель V в этой формуле возникает в результате интегрирования по координатам центра инерции молекулы, а постоянный и безразмерный множитель B — в результате интегрирования по углам, определяющим ориентацию молекулы в пространстве.

Для того чтобы сделать явной зависимость этого интеграла от температуры, сделаем замену переменных $p_i = P_i T^{1/2}$ и $q_r = Q_r T^{1/2}$. В результате этой замены подынтегральная функция становится не зависящей от T , а за знак интеграла выходит множитель $T^{l/2}$, где l — полное число дифференциалов, входящих в интеграл для Z . Если молекула содержит n атомов, то число обобщенных импульсов равно $3n$ и число „внутренних“ обобщенных координат равно $3n - 5$ или $3n - 6$. Следовательно, $l = 6n - 5$ в случае газа линейных молекул и $l = 6n - 6$ в случае газа нелинейных молекул. И в том, и в другом случае l есть сумма числа поступательных и вращательных степеней свободы и удвоенного числа колебательных степеней свободы. Отсюда

$$Z = \text{const} \cdot T^{l/2},$$

и согласно формуле (40.2) получим

$$U = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln T^{l/2}) = \frac{l}{2} NT.$$

Для одного моля газа находим

$$U = \frac{l}{2} N_A T, \quad C_V = \frac{l}{2} N_A.$$

Полученный результат можно сформулировать в виде так называемого *закона равнораспределения энергии по степеням свободы*. Каждая поступательная и вращательная степень свободы вносит во внутреннюю энергию одного моля газа слагаемое $N_A T/2$ и в молярную теплоемкость слагаемое $N_A/2$; каждая колебательная степень свободы вносит вклад вдвое больший, т. е. $N_A T$ в выражение внутренней энергии и N_A в выражение теплоемкости.

Таким образом, все виды движения в молекуле с точки зрения классической физики равноправны (вдвое больший вклад колебательных степеней свободы объясняется тем, что колебания связаны с наличием потенциальной энергии, в среднем равной кинетической энергии колебаний, в то время как поступательное и вращательное движения связаны с наличием только кинетической энергии). В частности, для одноатомных газов классическая теория предсказывает значения $C_V = (3/2) N_A$, $C_P = (5/2) N_A$, $\gamma = 5/3$. На первый взгляд могло бы показаться, что для одноатомных газов эксперимент подтверждает эти предсказания: измеренные теплоемкости этих газов действительно близки к $(3/2) N_A$.

Однако это согласие с опытом является лишь иллюзорным, фактически существует разительное противоречие между предсказаниями классической теории и результатами измерений. Дело в том, что атомы отнюдь не являются материальными точками с тремя степенями свободы, а состоят из ядра, построенного из нуклонов, и электронной оболочки. Поэтому фактическое число степеней свободы атома равно $3(Z + A)$ (Z — порядковый номер и A — число нуклонов в ядре). Однако измеренная теплоемкость одноатомных газов близка к $(3/2) N_A$. Это свидетельствует лишь о том, что в противоречии с законами классической физики электронные и внутриядерные степени свободы не вносят свой вклад в теплоемкость, являются „замороженными“. С аналогичной ситуацией мы сталкиваемся и в случае многоатомных газов. Например, для двухатомных газов, если игнорировать электронные и внутриядерные степени свободы, закон равнораспределения предсказывает значение C_V , одинаковое для всех газов и равное $(7/2) N_A$, откуда $C_P = (9/2) N_A$ и $\gamma = 9/7$. На опыте же оказывается, что при умеренных температурах для всех двухатомных газов $C_V = (5/2) N_A$, $C_P = (7/2) N_A$ и $\gamma = 7/5$. С понижением температуры C_V уменьшается и для H_2 и D_2 достигает значения $(3/2) N_A$. Для остальных газов это значение не достигается, так как еще до этого происходит сжижение. Наоборот, с повышением температуры теплоемкость увеличивается, однако теоретическое значение теплоемкости $C_V = (7/2) N_A$ не достигается, так как наступает диссоциация молекул газа на атомы.

Причину этого расхождения между экспериментом и предсказаниями классической теории мы рассмотрим в §§ 46 и 47 и убедимся, что в теории, учитывающей квантование энергии, это противоречие исчезает.

Распределение Больцмана позволяет найти плотность вероятности для любой обобщенной координаты и любого обобщенного импульса. Особенно просто выглядят эти распределения, если ввести так называемые *нормальные координаты*, в которых, как известно (см., например, [6]), квадратичные формулы для кинетической и потенциальной энергий приводятся одновременно к диагональному виду

$$\epsilon = a_i p_i^2 + b_r q_r^2.$$

Интегрируя распределение Больцмана по всем импульсам и координатам, кроме интересующих нас, получим

$$dW(p_i) = \frac{e^{-a_i p_i^2 / T} dp_i}{\int e^{-a_i p_i^2 / T} dp_i}, \quad dW(q_r) = \frac{e^{-b_r q_r^2 / T} dq_r}{\int e^{-b_r q_r^2 / T} dq_r},$$

т. е. гауссово распределение для каждой нормальной координаты и для каждого обобщенного импульса.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы можно сформулировать не для энергии одного моля газа, а для средней энергии одной молекулы. Каждая вращательная и поступательная степень свободы вносит в среднюю энергию молекулы вклад $T/2$, а каждая колебательная степень свободы — вклад T . Преимущество такой формулировки заключается в том, что ее можно применить не только к идеальному классическому газу, состоящему из молекул, но и к отдельным, не взаимодействующим друг с другом объектам со сложной внутренней структурой, рассматривая каждый такой объект как молекулу. Например, в § 52 мы воспользуемся таким приемом для классического рассмотрения светового излучения, а в § 53 мы применим его для классического рассмотрения теплоемкости кристаллов.

Задача.

Найти классическое значение C_V для газов: CO_2 (линейная молекула), H_2O (нелинейная молекула), NH_3 .

§ 44. Максвелл-Больцмановский газ с двумя энергетическими уровнями

Рассмотрим систему невзаимодействующих частиц, подчиняющихся распределению Максвелла – Больцмана и имеющих два энергетических уровня $\varepsilon_0 = 0$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon$ с кратностями вырождения g_0 и g_1 соответственно. Конкретным примером такой системы является, например, совокупность закрепленных в узлах кристаллической решетки N частиц с магнитными моментами μ . Если эти частицы имеют спин $s = 1/2$, то энергия каждой такой частицы в магнитном поле с напряженностью H принимает два значения: $-\mu H$, если магнитный момент направлен по полю, и μH , если магнитный момент направлен против поля. Значительно интереснее то, что многие физические системы с квантованными энергиями при низких температурах весьма сходны по своим термодинамическим свойствам с двухуровневой системой. Такое сходство возникает, если при достаточно низких температурах число частиц на всех уровнях, начиная с третьего и выше, мало по сравнению с числом частиц на первых двух уровнях. С такими ситуациями мы будем в дальнейшем неоднократно сталкиваться в этой главе (см. §§ 46, 50, 51).

Запишем выражения для чисел заполнения уровней

$$N_0 = g_0 e^{\mu/T}, \quad N_1 = g_1 e^{(\mu - \varepsilon)/T}. \quad (44.1)$$

Находя химический потенциал из условия $N_0 + N_1 = N$

$$e^{\mu/T} = \frac{N}{g_0 + g_1 e^{-\varepsilon/T}},$$

получим

$$N_0 = N \frac{g_0}{g_0 + g_1 e^{-\varepsilon/T}}, \quad (44.2)$$

$$N_1 = N \frac{g_1 e^{-\varepsilon/T}}{g_0 + g_1 e^{-\varepsilon/T}}. \quad (44.3)$$

Для внутренней энергии системы имеем выражение

$$U = N_1 \varepsilon = \frac{N g_1 e^{-\varepsilon/T}}{g_0 + g_1 e^{-\varepsilon/T}} = \frac{N g_1}{g_0 e^{\varepsilon/T} + g_1} \quad (44.4)$$

и, дифференцируя U по температуре, получим

$$C = \frac{N g_0 g_1 (\varepsilon/T)^2 e^{\varepsilon/T}}{(g_0 e^{\varepsilon/T} + g_1)^2}. \quad (44.5)$$

Теплоемкость системы убывает при $T \rightarrow 0$ пропорционально $e^{-\varepsilon/T}$ и при $T \rightarrow \infty$ как T^{-2} , и, следовательно, имеет максимум при некоторой температуре T_{\max} (рис. 62). Найдем температуру T_{\max} , соответствующую максимуму теплоемкости, и ширину максимума, считая, что отношение кратностей вырождения возбужденного и основного уровней g_1/g_0 экспоненциально велико, $\ln(g_1/g_0) \gg 1$.

Дифференцируя (44.5) и приравнявая производную dC/dT нулю, находим для определения T_{\max} уравнение

$$\frac{\varepsilon}{T_{\max}} = \ln \frac{g_1}{g_0} + \ln \frac{\varepsilon/T_{\max} + 2}{\varepsilon/T_{\max} - 2}, \quad (44.6)$$

приближенным решением которого при $\ln(g_1/g_0) \gg 1$ является

$$T_{\max} = \frac{\varepsilon}{\ln(g_1/g_0)}. \quad (44.7)$$

Подставляя в (44.5) значение T_{\max} , находим теплоемкость в максимуме

$$C_{\max} = \frac{1}{4} N \ln^2(g_1/g_0). \quad (44.8)$$

а из соотношения $C_{\max} \Delta T \approx \Delta U \cong N\varepsilon$ оцениваем ширину максимума

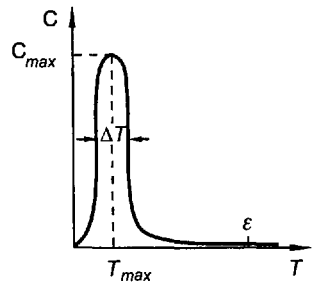


Рис. 62

$$\Delta T \propto \frac{4\varepsilon}{\ln^2(g_1/g_0)}.$$

Физическая интерпретация полученных результатов довольно прозрачна. Для двухуровневой системы существует интервал температур, близких к T_{\max} , в котором происходит интенсивный переход частиц с основного уровня на возбужденный. Ниже этой температуры основная доля частиц находится на уровне $\varepsilon_0 = 0$, выше нее распределение частиц по уровням приближается к равномерному $N_1/N_0 \approx g_1/g_0$. Если $\ln(g_1/g_0) \gg 1$, то температура T_{\max} , при которой значительная доля частиц уже перешла на уровень $\varepsilon_1 = \varepsilon$, по порядку величины меньше ε в $\ln(g_1/g_0)$ раз, а интервал температур, в котором этот переход происходит, еще меньше — в $\ln^2(g_1/g_0)$ раз.

Таким образом, чем больше отношение кратностей вырождения возбужденного и основного уровней в двухуровневой системе, тем при более низких температурах и в более узком температурном интервале происходит переход в возбужденное состояние. Качественно эти закономерности сохраняются и для систем с числом уровней, большим двух, если третий уровень отделен от второго достаточно большим интервалом энергий, так что при низких температурах значительная доля частиц находится на первых двух уровнях.

Задача.

Найти T_{\max} , C_{\max} и ΔT в предельном случае $g_1/g_0 \ll 1$ (противоположном рассмотренному в данном параграфе).

$$\text{Отв. } T_{\max} = \frac{\varepsilon}{2}, \quad C_{\max} \approx \frac{4}{e^2} \frac{g_1}{g_0} N, \quad \Delta T = \frac{e^2}{4} \varepsilon.$$

§ 45. Квантование поступательного движения

В § 40, рассматривая одноатомный идеальный газ, мы нашли термодинамические функции газа, считая его невырожденным и пренебрегая квантованием энергии. В этом параграфе, сохраняя предположение о невырожденности газа, учтем квантование энергии частиц, движущихся в сосуде с ограниченным объемом.

В статистике Максвелла – Больцмана с квантованной энергией может быть введено понятие *статистической суммы* (суммы состояний) Z , аналогичное понятию статистического интеграла. Исключим из выражений

$$N = \sum_i g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}, \quad U = \sum_i g_i \varepsilon_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}$$

химический потенциал. Тогда получим

$$U = N \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/T}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/T}}.$$

Введем теперь статистическую сумму

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/T},$$

мы можем переписать последнюю формулу в виде

$$U = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z).$$

Ω -потенциал газа найдем по формуле (38.17)

$$\Omega = -Te^{\mu/T} Z.$$

(Мы считаем нелишним напомнить, что во всех формулах этого параграфа \sum_i означает суммирование не по произвольно введенным энергетическим „ящикам“, а по квантованным энергетическим уровням, и поэтому числа g_i обозначают кратности вырождения уровней.)

Перейдем теперь к задаче о квантовании энергии поступательного движения частицы в ограниченном сосуде. Будем для простоты считать, что сосуд имеет форму куба с ребром L . Как известно из квантовой механики (см., например, [7]), допустимые значения энергии частицы в ящике с непроницаемыми стенками даются формулой

$$\varepsilon(n_1, n_2, n_3) = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

а волновая функция состояний с определенной энергией равна

$$\psi(n_1, n_2, n_3) = C(n_1, n_2, n_3) \sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_3\pi z}{L}\right),$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, принимающие значения 1, 2, 3, ... Значения $n_i = 0$ недопустимы, так как при этом волновая функция обращается тождественно в нуль; отрицательные значения чисел n_i также не должны учитываться как независимые, поскольку при изменении знака n_i волновая функция лишь умножается на -1 .

Каждому набору чисел n_1, n_2, n_3 соответствует одно состояние частицы, и поэтому в статистической сумме мы должны суммировать по n_1, n_2, n_3 независимо друг от друга по всем значениям от 1 до ∞ , а кратность вырождения $g(n_1, n_2, n_3)$ считать равной единице. Уровни энер-

гии $\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$ являются при этом вырожденными с кратностью вырождения, равной числу решений уравнения $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n$ в целых числах, однако это вырождение учитывается автоматически благодаря тому, что мы ведем суммирование не по уровням энергии, а по всем значениям n_1, n_2, n_3 .

Для статистической суммы мы имеем выражение

$$Z = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8L^2 mT}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\right] = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(\pi T_i/T)n^2}\right)^3,$$

где *характеристическая температура для поступательного движения* T_i определяется формулой

$$T_i = h^2/8 \pi mL^2. \quad (45.1)$$

Введем функцию $\theta(x)$, определенную формулой

$$\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}. \quad (45.2)$$

Непосредственно из определения функции $\theta(x)$ следует ее асимптотическое представление при больших значениях аргумента, $x \gg 1$:

$$\theta(x) = 1 + 2e^{-\pi x} + 2e^{-4\pi x} + \dots$$

Нам понадобится также асимптотическое представление функции $\theta(x)$ при малых значениях аргумента, $x \ll 1$, найти которое непосредственно из определения (45.2) довольно трудно. Его можно найти, однако, воспользовавшись функциональным уравнением для функции $\theta(x)$ (см. „Математическое приложение“, формула (VI.5)):

$$\theta(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \theta\left(\frac{1}{x}\right).$$

С помощью функции $\theta(x)$ формула для статистической суммы может быть записана в виде

$$Z = \frac{1}{8} \left[\theta\left(\frac{T_i}{T}\right) - 1 \right]^3,$$

а функциональное уравнение для $\theta(x)$ позволяет также представить статистическую сумму в виде

$$Z = \frac{1}{8} \left(\frac{T}{T_i}\right)^{3/2} \left[\theta\left(\frac{T}{T_i}\right) - \sqrt{\frac{T_i}{T}} \right]^3.$$

Заметим теперь, что согласно формуле (45.1) характеристическая температура T_i обратно пропорциональна L^2 или $V^{2/3}$. Поэтому при любой конечной температуре отношение $T_i/T \ll 1$, и все высшие степени T_i/T должны последовательно отбрасываться в термодинамическом пределе, а функция $\theta(T/T_i)$ должна заменяться единицей. Тогда согласно последней формуле

$$Z = \frac{1}{8} \left(\frac{T}{T_i} \right)^{3/2} = V \frac{(2\pi m T)^{3/2}}{h^3}. \quad (45.3)$$

Так как при высоких температурах допустимо пренебречь квантованием энергии, это выражение должно совпадать со статистическим интегралом, деленным на объем ячейки a , так как g_i при переходе к интегрированию переходит в $d\Gamma/a$, а не в $d\Gamma$. Сравнивая (45.3) с $Z_{\text{кл}}/a$ из формулы (40.4), находим $a = h^3$. Мы обращаем внимание читателя на то, что в этом параграфе мы впервые решили поставленную в § 33 задачу — нашли объем элементарной ячейки a для шестимерного μ -пространства трех поступательных степеней свободы. Этот объем оказался равным h^3 . В следующем параграфе и в § 48 мы убедимся в том, что аналогичные результаты получаются и при рассмотрении вращательных и колебательных степеней свободы: каждая степень свободы вносит в объем ячейки a множитель h . Подчеркнем, что этот результат мы получаем в рамках распределения Максвелла – Больцмана для невырожденного газа, но с учетом квантования энергии. В главе V мы убедимся в том, что объем ячейки a может быть найден экспериментально и без учета квантования энергии, но на объектах, подчиняющихся распределениям Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, а именно — сильно вырожденных газах. Заметим в заключение этого параграфа, что поскольку характеристическая температура поступательного движения T_i должна считаться равной нулю, квантование поступательного движения фактически не вносит никаких изменений в полученные в § 40 формулы для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, химического потенциала.

§ 46. Двухатомный газ. Вращательные степени свободы

В § 43, вычисляя энергию и теплоемкость многоатомного идеального газа с точки зрения классической физики, мы доказали закон равномерного распределения энергии (и соответственно теплоемкости) по степеням свободы. Полученный нами результат был записан в виде

$$U = l \frac{N_A T}{2}, \quad C_V = l \frac{N_A}{2}, \quad C_P = (l+2) \frac{N_A}{2}, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{l+2}{l},$$

где l — число поступательных и вращательных степеней свободы молекулы плюс удвоенное число колебательных степеней свободы. Как

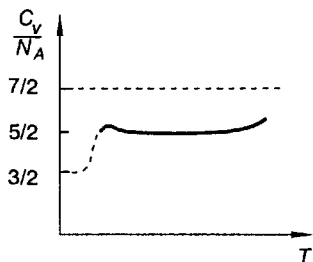


Рис. 63

мы видели в том же параграфе, этот результат не согласуется с опытными данными. Например, для двухатомных газов теплоемкость вместо того, чтобы равняться $(7/2) N_A$, меняется с температурой по ступенчатой кривой, качественно изображенной на рис. 63 (пунктиром изображен участок кривой, который достигается только для H_2 и D_2). Кроме этого противоречия с опытными данными закон распределения противоречит теореме Нернста, согласно которой теплоемкость должна стремиться к нулю при $T \rightarrow 0$.

Оба эти противоречия могут быть устранены, если мы воспользуемся приближением, упомянутым в § 39, и, считая газ невырожденным и пользуясь распределением Больцмана, учтем дискретность энергетических уровней. При этом квантованными оказываются все виды энергии молекулы: поступательная, вращательная и колебательная. Однако минимальные порции (кванты) всех этих видов энергии резко различаются по величине. Для порядка величин квантов поступательной $\Delta\epsilon_t$, вращательной $\Delta\epsilon_r$, колебательной $\Delta\epsilon_v$, электронной $\Delta\epsilon_e$ и внутриядерной $\Delta\epsilon_n$ энергий имеет место соотношение

$$\Delta\epsilon_t \ll \Delta\epsilon_r \ll \Delta\epsilon_v \ll \Delta\epsilon_e \ll \Delta\epsilon_n. \quad (46.1)$$

Следовательно, и характеристические температуры T_i для поступательного, T_r вращательного, T_v колебательного, T_e электронного и T_n внутриядерного движений удовлетворяют такому же неравенству:

$$T_t \ll T_r \ll T_v \ll T_e \ll T_n. \quad (46.2)$$

В предыдущем параграфе мы изучили квантование поступательного движения и видели, что характеристические температуры поступательного движения T_t необычайно низки, и поэтому при любых достижимых температурах $T_t \ll T$ и $\Delta\epsilon_t \ll T$. Это значит, что поступательное движение вносит полностью классический вклад во внутреннюю энергию газа ($\frac{3}{2} N_A T$) и в его теплоемкость ($\frac{3}{2} N_A$). Напомним, что температура вырождения газа гораздо выше характеристической температуры T_t , и при $T < T_t$ газ вообще не подчиняется распределению Максвелла – Больцмана, не говоря уже о том, что при таких температурах все газы сжижаются или отвердевают.

Рассмотрим теперь качественно поведение остальных степеней свободы двухатомного газа.

Пока средняя энергия молекулы $\sim T$ меньше T_r ($T < \Delta\epsilon_r$), вращательные, а тем более колебательные степени свободы молекул при

столкновениях не возбуждаются, и газ ведет себя как одноатомный. При более высоких температурах, $\Delta \varepsilon_r < T < \Delta \varepsilon_v$, и при столкновениях возбуждаются вращательные степени свободы, но остаются замороженными колебания — теплоемкость C_V равна $(5/2)N_A$. Наконец, при $T > T_v$ начинают возбуждаться колебания атомов в молекуле, но параллельно с этим происходит и разрыв квазиупругих связей в молекулах — диссоциация молекул на атомы, и поэтому полный классический вклад в энергию и теплоемкость — $N_A T$ и N_A на каждую степень свободы — колебания фактически никогда не вносят. Электронные степени свободы (возбуждение электронов и ионизация атомов) „вступают в игру“ при еще более высоких температурах $T_e \sim (10^4 - 10^5)$ К, когда газ переходит в состояние плазмы. Наконец, возбуждение внутриядерных степеней свободы (термоядерные реакции) наступает при температурах порядка $T_n \sim (10^7 - 10^8)$ К и выше. Таково качественное объяснение ступенчатой кривой на рис. 63.

Перейдем к количественному рассмотрению и начнем с вращательных степеней свободы, ограничиваясь в этом параграфе рассмотрением молекул, состоящих из двух разных атомов (СО, HCl и др.). Газы, молекулы которых состоят из двух одинаковых атомов, будут рассмотрены в следующем параграфе.

В квантовой механике доказывается, что энергия вращающейся частицы с двумя вращательными степенями свободы — пространственного ротатора определяется формулой

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1), \quad (46.3)$$

где l — вращательное квантовое число, $l = 0, 1, 2, \dots, J$ — момент инерции частицы. В нашем случае $J = ma^2$, где $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса атомов, образующих молекулу, а a — расстояние между атомами, которое мы будем считать постоянным, пренебрегая влиянием колебаний атомов на вращательное движение.

Как известно, энергетические уровни (46.3) вырождены и кратность вырождения равна $2l + 1$, так как при заданном значении квадрата момента количества движения $M^2 = \frac{h^2}{4\pi^2 J} l(l+1)$ его проекция на некоторое выделенное направление может принимать все значения от $-l \frac{h}{2\pi}$ до $+l \frac{h}{2\pi}$.

Таким образом, сумма состояний равна

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 J T} \right].$$

Вводя *характеристическую вращательную температуру*

$$T_r = h^2 / 8\pi^2 J, \quad (46.4)$$

запишем это выражение в виде

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{T_r l(l+1)}{T}\right]. \quad (46.5)$$

Ряд (46.5) не суммируется в конечном виде, и мы рассмотрим два предельных случая.

Высокие температуры $T \gg T_r$. В этом случае расстояния между вращательными энергетическими уровнями малы по сравнению со средней энергией

$$\Delta \varepsilon_r / T \propto T_r / T \ll 1, \quad (46.6)$$

и квантованием энергии можно пренебречь, считая вращательную энергию непрерывно меняющейся величиной. Поэтому сумма состояний должна в таком приближении совпадать со статистическим интегралом, деленным на фазовый объем ячейки для вращательных степеней свободы $Z_{\text{кл}}/a$ (ср. § 40).

С точки зрения классической механики энергия вращения выражается формулой

$$\varepsilon_r = \frac{J}{2} [\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta],$$

где θ и φ — углы, определяющие направление оси молекулы (рис. 64), выбранные нами в качестве обобщенных координат. Соответствующие обобщенные импульсы равны

$$p_\theta = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \dot{\theta}} = J\dot{\theta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \dot{\varphi}} = J\dot{\varphi} \sin^2 \theta.$$

Энергия как функция обобщенных координат и импульсов выражается формулой

$$\varepsilon_r = \frac{p_\theta^2 + p_\varphi^2 / \sin^2 \theta}{2J}. \quad (46.7)$$

Следовательно, интеграл состояний будет иметь вид

$$Z_{\text{кл}} = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \exp\left[-\frac{p_\theta^2 + p_\varphi^2 / \sin^2 \theta}{2JT}\right].$$

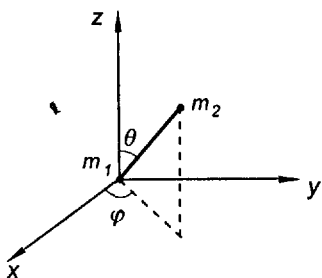


Рис. 64

Интегрируя сначала по φ , p_θ и p_φ и затем по θ , получаем

$$Z_{\text{кл}} = 8\pi^2 J T. \quad (46.8)$$

С другой стороны, выражение для суммы состояний в рассматриваемом предельном случае может быть также заменено интегралом по l , так как при $T_r/T \ll 1$ суммируемое выражение

$$(2l+1)e^{-T_r l(l+1)/T}$$

меняется очень незначительно при изменении l на единицу.

Воспользуемся для преобразования (46.5) формулой суммирования Эйлера (см., например, [8]), которую для наших целей удобно записать в виде

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{1}{2} [f(0) + f(\infty)] + \frac{1}{12} [f'(\infty) - f'(0)] - \dots \quad (46.9)$$

(предполагается, что $f(l)$ интегрируема в интервале $(0, \infty)$ и все ее производные при $l \rightarrow 0$ и $l \rightarrow \infty$ конечны). Ряд в правой части (46.9) оказывается чаще всего расходящимся, однако его первые члены дают обычно для медленно меняющейся $f(l)$ хорошее приближение для суммы ряда в левой части (46.9).

В нашем случае, подставляя $f(l) = (2l+1)e^{-T_r l(l+1)/T}$, имеем

$$Z_r = \int_0^{\infty} e^{-T_r l(l+1)/T} (2l+1) dl + \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \frac{T_r}{T} + O\left[\left(\frac{T_r}{T}\right)^3\right]. \quad (46.10)$$

Интеграл в выражении (46.10) вычисляется точно, и мы получаем

$$Z_r \approx \frac{T}{T_r} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{T_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 \right], \quad (46.11)$$

откуда для внутренней энергии находим, разлагая в ряд $\ln \left[1 + \frac{1}{3} \frac{T_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 \right]$:

$$U_r = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_r) = NT \left[1 - \frac{1}{3} \frac{T_r}{T} - \frac{1}{45} \frac{T_r^2}{T^2} \right]. \quad (46.12)$$

Для вращательной теплоемкости имеем

$$C_r = \frac{\partial U_r}{\partial T} = N \left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 \right] \approx N. \quad (46.13)$$

Формула (46.13) показывает, что C_r при $T \gg T_r$ приближается к своему классическому пределу N сверху и, следовательно, имеет максимум при некоторой температуре T_{\max} . Численное интегрирование приводит к значению $T_{\max} \approx 0,81 T_r$, а относительная величина максимума C_r (по сравнению с классическим пределом N) составляет 1,1. Происхождение пика на кривой C_r становится понятным, если вспомнить результаты, полученные в § 44.

При температурах $T \leq T_r$ относительное число частиц, находящихся на уровне $l = 2$ и на всех более высоких уровнях, весьма мало. Оно может быть оценено по формуле

$$\frac{N_l}{N} = \frac{(2l+1)e^{-T_r l(l+1)/T}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-T_r l(l+1)/T}}$$

и при $T \approx T_r$, $l = 2$ составляет около $0,9 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, вращательные степени свободы молекулы ведут себя при $T \leq T_r$ подобно двухуровневой системе. Отношение кратностей вырождения второго ($l = 1$) и первого ($l = 0$) уровней равно 3, и хотя оно и не очень велико, но достаточно для появления максимума на кривой температурной зависимости теплоемкости.

Приравнивая предельное значение статистической суммы (46.11) $Z = T/T_r$ величине $Z_{\text{кл}}/a_r$ (a_r — фазовый объем ячейки для вращательных степеней свободы), находим

$$a_r = h^2. \quad (46.14)$$

Низкие температуры $T \ll T_r$. В этом предельном случае в сумме состояний (46.5) слагаемые очень быстро убывают с ростом l , и достаточно оставить два первых члена ряда

$$Z_r = 1 + 3e^{-2T_r/T}.$$

Тогда имеем

$$U_r = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln(1 + 3e^{-2T_r/T})] \approx 6NT_r e^{-2T_r/T}, \quad (46.15)$$

$$C_r = 12N \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 e^{-2T_r/T}. \quad (46.16)$$

В согласии с теоремой Нернста C_r и U_r стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$. Таким образом, вращательные степени свободы полностью возбуждены и вносят полный вклад во внутреннюю энергию и теплоемкость, $N_A T/2$ и $N_A/2$ на каждую степень свободы при $T \gg T_r$, и „вымерзают“ при $T \ll T_r$.

Заметим, что вращательные характеристические температуры обратно пропорциональны моменту инерции J , и поэтому максимальные значения T_r имеют газы, молекулы которых построены из легких атомов и имеют малые размеры. Для большинства газов T_r имеют порядок (1—10) К, т. е. характеристическая температура ниже температуры конденсации, и для таких газов „вымерзания“ вращательных степеней свободы наблюдать не удастся.

„Вымерзание“ вращательных степеней свободы, связанное с квантованием энергии, можно наблюдать только для газа DH , у которого вращательная характеристическая температура составляет ~ 64 К, что выше температуры сжижения этого газа.

Вычислим в заключение этого параграфа химический потенциал вращательных степеней свободы, выражением которого нам придется пользоваться в §§ 50, 51.

$$\text{Имеем на основании формулы } N = \sum_i g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}$$

$$\mu = T \ln (N/Z).$$

Представляя Z в виде произведения статистических сумм поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы $Z = Z_t Z_r Z_v$ (напомним, что в этом параграфе мы пренебрегаем связью между колебаниями и вращением), получаем

$$\mu_r = -T \ln Z_r$$

(слагаемое $T \ln N$ включено в μ_t в формуле (40.5)).

Подставляя значение Z_r в двух предельных случаях $T \gg T_r$ и $T \ll T_r$, находим при $T \gg T_r$

$$\mu_r = -T \ln T + T \ln T_r = -T \ln T + T \ln \left(\frac{h^2}{8\pi^2 J} \right) \quad (46.17)$$

и при $T \ll T_r$

$$\mu_r = -T \ln (1 + 3e^{-2T_r/T}) \approx -3Te^{-2T_r/T}. \quad (46.18)$$

§ 47. Молекулы, состоящие из одинаковых атомов. Орто- и парамоодификации

Если молекула газа состоит из двух одинаковых атомов, то в ней возникает новый элемент симметрии: состояние молекулы не изменится при перестановке атомов или при отражении в плоскости симметрии. Это приводит к некоторым изменениям термодинамических функций газа.

Особенно просто найти эти изменения в случае, если температура газа велика по сравнению с характеристической вращательной темпе-

ратурой, $T \gg T_r$, так что квантование энергии можно не учитывать. В этом случае вращательный статистический интеграл следует просто разделить на 2, чтобы учесть эквивалентность состояний, отличающихся перестановкой атомов. При этом выражения для U_r и C_r , естественно, останутся неизменными, а в выражение (46.17) для химического потенциала войдет дополнительное слагаемое $T \ln 2$.

Значительно более интересные и содержательные изменения в термодинамике газа возникают в случае $T \ll T_r$. Мы, однако, считаем, что газ остается максвелл-болцмановским, т. е. температура его существенно выше температуры вырождения. Такая ситуация может возникать, как мы уже упоминали, только для молекулярного водорода H_2 и дейтерия D_2 . Только эти два газа мы и имеем в виду в ходе дальнейшего изложения. Рассмотрим сначала подробнее случай водорода.

Молекулу водорода образуют два протона, имеющие спин $s = 1/2$. Поэтому суммарный спин S^* может принимать значения $S^* = 0, 1$ с кратностями вырождения $g_S = 2S^* + 1$, равными соответственно $g_{S^*=0} = 1, 3$. Принято называть модификации с большим статистическим весом ортомодификацией (в случае водорода это молекулы с параллельными спинами протонов, для которых $S^* = 1$ и статистический вес равен $3/4$), а модификацию с меньшим статистическим весом — парамодификацией (для водорода это молекулы с антипараллельными спинами, для которых $S^* = 0$ и статистический вес равен $1/4$). В квантовой механике молекул пользуются так называемым адиабатическим приближением, в котором, благодаря большой величине отношения M/m (M — масса ядра, m — масса электрона), волновая функция молекулы представляется произведением волновой функции ядер на волновую функцию электронов (см., например, [7]).

В системе центра инерции ядер волновая функция ядер представляет собой произведение координатной функции $R(r, \theta, \varphi)$ на спиновую функцию $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$, где r, θ, φ — сферические координаты „частицы“ с приведенной массой $M/2$ в системе центра инерции, а σ_1, σ_2 — спиновые переменные ядер (проекция спина на направление оси квантования момента, $\sigma_i = \pm 1/2$). Как известно из квантовой механики [7], симметрия координатной волновой функции по отношению к перестановке ядер — инверсии радиуса-вектора r — определяется вращательным квантовым числом l , и четность этой функции $P_r = (-1)^l$. Четность же спиновой функции дается выражением $(-1)^{S^*+1}$. Так как для системы протонов (частицы Ферми — Дирака) полная волновая функция должна быть антисимметричной, то для ортоводорода вращательное квантовое число l может принимать только нечетные значения $1, 3, 5, \dots$, а для параводорода — только четные $0, 2, 4, \dots$. В связи с этим для водорода, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, статистическая сумма равна

$$Z_r = \frac{3}{4} Z_o + \frac{1}{4} Z_{\pi} = \frac{3}{4} \sum_{l=1,3,\dots} (2l+1)e^{-Trl(l+1)/T} + \frac{1}{4} \sum_{l=0,2,\dots} (2l+1)e^{-Trl(l+1)/T}, \quad (47.1)$$

откуда могут быть найдены все термодинамические функции газа. В частности, мы можем найти отношение чисел молекул ортоводорода N_o и параводорода N_{π} в состоянии термодинамического равновесия

$$N_o/N_{\pi} = 3Z_o/Z_{\pi}. \quad (47.2)$$

При температурах, высоких по сравнению с T_r , обе статистические суммы Z_o и Z_{π} могут быть приближенно заменены интегралами и при $T \rightarrow \infty$ будут стремиться к пределу $(1/2)Z_{\text{кл}} = 4\pi^2 J T$ (см. (46.8)). При этом отношение N_o/N_{π} стремится к 3, и в таком высокотемпературном газе $N_o = (3/4)N$ и $N_{\pi} = (1/4)N$. Наоборот, при $T \ll T_r$ имеем $Z_o \approx 3 \exp[-2T_r/T]$, а $Z_{\pi} \approx 1$, и отношение N_o/N_{π} становится весьма малым: за достаточно большое время практически все молекулы переходят на основной уровень $l = 0$, соответствующий парамодификации.

Интересно отметить, что для чистых орто- и парамодификаций водорода кривые зависимости теплоемкости от температуры ведут себя по-разному. На кривой $C_{\pi}(T)$ имеется максимум, на кривой $C_o(T)$ такой максимум отсутствует (рис. 65). Это обстоятельство связано с различной величиной отношения кратностей нормального и возбужденного состояний для орто- и параводорода. Для параводорода ($l = 0, 2$) это отношение $g_2/g_0 = 5$ и достаточно велико для того, чтобы проявился „двухуровневый“ максимум. Для ортоводорода ($l = 1, 3$) это отношение равно $g_3/g_1 = 7/3$, и эффект „двухуровневости“ мал. Кривая теплоемкости смеси пара- и ортомодификаций имеет, однако, максимум (штриховая линия на рис. 65).

Необходимо указать, что переходы между уровнями энергии орто- и парамодификаций происходят весьма медленно, особенно при низких температурах. Это объясняется тем, что процессы „переворачивания“ спина одного из протонов могут быть вызваны только магнитными взаимодействиями, весьма слабыми в обычных условиях. Поэтому при не очень высоких температурах и в отсутствие специальных катализаторов водород в течение весьма значительных промежутков времени (порядка дней и даже месяцев) ведет себя как смесь двух не переходящих друг в друга компонентов, и термодинамические

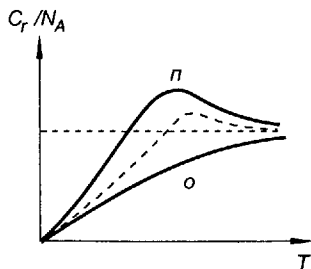


Рис. 65

функции такого метастабильного состояния должны вычисляться как для смеси.

Рассмотрим в качестве иллюстрации следующую задачу. Один моль водорода, имевший первоначально температуру T_0 , высокую по сравнению с T_r , быстро охладил до температуры $T \ll T_r$ и оставили на длительное время в термостате с постоянным объемом до тех пор, пока газ не перейдет в полностью равновесное состояние.

Поставим целью найти изменение внутренней энергии, изменение энтропии и количество тепла, выделившегося в этом процессе. Так как в исходном состоянии мы имеем смесь, состоящую из $(3/4)N_A$ молекул ортоводорода и $(1/4)N_A$ молекул параводорода (при быстром охлаждении от температуры $T_0 \gg T_r$ до $T \ll T_r$ это соотношение не изменилось), то вращательный химический потенциал в начальном состоянии следует вычислять для смеси двух газов

$$\mu_i = \frac{3}{4} \mu_o + \frac{1}{4} \mu_n. \quad (47.3)$$

Так как число молекул ортоводорода и параводорода в ходе установления термодинамического равновесия меняется, мы должны слагаемое $T \ln N$ включить во вращательный, а не в поступательный химический потенциал. Согласно формуле $\mu_r = -T \ln(Z_r/N)$ имеем для μ_o и μ_n

$$\mu_o = -T \ln \left(\frac{\frac{3}{4} Z_o}{\frac{3}{4} N} \right) = T \ln \frac{N}{Z_o}, \quad \mu_n = -T \ln \left(\frac{\frac{1}{4} Z_n}{\frac{1}{4} N} \right) = T \ln \frac{N}{Z_n}.$$

Отсюда находим

$$\mu_i = T \left[\ln N - \frac{3}{4} \ln Z_o - \frac{1}{4} \ln Z_n \right]. \quad (47.4)$$

В конечном состоянии $N_n \approx N$, $N_o \ll N$ и

$$\mu_f = T \left[\ln N - \ln \left(\frac{1}{4} Z_n \right) \right].$$

Отсюда для изменения химического потенциала находим

$$\Delta \mu = \mu_f - \mu_i = T \left[\frac{3}{4} \ln Z_o - \frac{3}{4} \ln Z_n + \ln 4 \right].$$

Подставляя при $T \ll T_r$ приближенные значения

$$Z_o \approx 3e^{-2T_r/T}, \quad Z_n \approx 1$$

(мы отбрасываем в Z_n экспоненциально малое слагаемое $5e^{-6T_r/T}$), получаем окончательно

$$\Delta \mu = T \left[\frac{3}{4} \ln 3 + \ln 4 - \frac{3}{2} \frac{T_r}{T} \right].$$

Отсюда для изменения молярной энтропии \tilde{S} находим

$$\Delta \tilde{S} = -N_A \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} = -\frac{N_A}{4} \ln(3^3 \cdot 4^4). \quad (47.5)$$

Итак, в процессе установления равновесия энтропия уменьшается. Это не противоречит, естественно, закону возрастания энтропии при необратимых процессах, так как газ в этом случае не является теплоизолированным, а помещен в термостат и отдает термостату, как будет показано ниже, тепло, а следовательно, и энтропию. С точки зрения статистической физики убывание энтропии в рассмотренном процессе объясняется тем, что газ переходит из „более вырожденного“ в „менее вырожденное“ состояние.

Действительно, в начальном состоянии, во-первых, существует $N!/(N_o!N_n!)$ способов разбить молекулы на группы ортомолекул и парамолекул, и, во-вторых, состояние каждой из ортомолекул девятикратно вырождено (при $T \ll T_r$ практически все ортомолекулы находятся в состоянии с $l = 1$ и существует трехкратное вырождение по спине $S^* = 1$ и трехкратное вырождение по орбитальному моменту). Поэтому полное число способов реализации начального состояния равно (применяем формулу Стирлинга $N! = (N/e)^N$)

$$W_i = \frac{N_A! 9^{3N_A/4}}{(3N_A/4)!(N_A/4)!} = 4^{N_A} \cdot 3^{3N_A/4}.$$

В противоположность этому, конечное состояние определено однозначно. Все N_A молекул находятся в парасостоянии с $S^* = 0$ и $l = 0$, $W_f = 1$. Отсюда по формуле Больцмана $S = \ln W$ получаем вновь тот же результат $\Delta S = \ln \frac{W_f}{W_i} = -\frac{N_A}{4} \ln(3^3 \cdot 4^4)$. Изменение внутренней энергии

газа может быть вычислено термодинамически, например, с помощью известной формулы $F = -T \ln(Ze/N) = U - TS$.

Мы, однако, предпочтем элементарный расчет, основанный на предположении, что в рассматриваемом процессе $3N_A/4$ молекул переходят с уровня $l = 1$ на уровень $l = 0$, пренебрегая малой долей частиц, находящихся на других уровнях. Получим

$$\Delta U_r = \frac{3}{4} N_A [\varepsilon_r |_{l=0} - \varepsilon_r |_{l=1}] = -\frac{3}{4} N_A \frac{h^2}{8\pi^2 J} \cdot 2 = -\frac{3}{2} N_A T_r. \quad (47.6)$$

Так как процесс изохорический и газ не совершает работу, то $\Delta Q = \Delta U_r$ и $\Delta Q = -(3/2)N_A T_r$. Заметим, что ввиду неравновесности процесса количество тепла, конечно, не может быть вычислено через изменение энтропии, так как формула $\Delta Q = T\Delta S$ несправедлива.

Аналогичные результаты могут быть получены и для молекулярного дейтерия D_2 со следующими изменениями. Так как каждый дейтрон имеет спин $s = 1$ и является бозоном, то суммарный спин может принимать значения $S^* = 0, 1, 2$ со статистическими весами $1/9, 3/9, 5/9$ соответственно. В состояниях с $S^* = 0$ и $S^* = 2$ спиновая волновая функция антисимметрична, а следовательно, и координатная функция также должна быть антисимметричной (в системе бозонов полная волновая функция должна быть симметричной). Объединяя оба эти случая в один, называют ортодейтерием газ, молекулы которого имеют четный спин. Эти состояния имеют статистический вес, равный $\frac{1}{9} + \frac{5}{9} = \frac{2}{3}$, и так же как для ортоводорода, комбинируют с нечетными значениями вращательного квантового числа $l = 1, 3, \dots$

Состояния с $S^* = 1$ образуют парадейтерий, имеющий статистический вес $1/3$ и четные значения l ($l = 0, 2, \dots$).

Остальные результаты мы предоставляем получить читателю.

Задача.

Найти изменение энергии, энтропии и количества тепла при переходе в равновесное состояние одного моля D_2 при $T = \text{const}$ ($T \ll T_r$).

$$\text{О т в е т. } \Delta S = -\frac{5}{3} N_A \ln 3, \quad \Delta Q = \frac{2}{3} N_A T_r.$$

§ 48. Колебательные степени свободы

Перейдем к рассмотрению колебательных степеней свободы двухатомной молекулы и ограничимся пока рассмотрением малых колебаний, так что потенциальную энергию можно считать квадратичной функцией отклонения от равновесия, а колебания — гармоническими.

Как известно, энергия одномерного осциллятора определяется в квантовой механике формулой

$$\varepsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

где $\nu = (1/2\pi)\sqrt{\kappa/m}$ — частота соответствующего классического осциллятора (m — приведенная масса атомов, κ — квазиупругая постоянная) и n — квантовое число, принимающее значения $n = 0, 1, 2, \dots$ Энергетические уровни осциллятора не вырождены, так что все $g_n = 1$.

Сумма состояний имеет вид геометрической прогрессии

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-hv(n+1/2)/T},$$

суммируя которую, имеем

$$Z_v = \frac{e^{-hv/2T}}{1 - e^{-hv/T}}.$$

Вводя *характеристическую колебательную температуру*

$$T_v = hv, \quad (48.1)$$

запишем это выражение в виде

$$Z_v = \frac{e^{-T_v/2T}}{1 - e^{-T_v/T}} = \frac{e^{T_v/2T}}{e^{T_v/T} - 1}. \quad (48.2)$$

Рассмотрим два предельных случая.

Высокие температуры $T \gg T_v$. В этом случае квантование энергии не существенно и сумма состояний должна переходить приближенно в классический интеграл состояний, деленный на a_v — фазовый объем ячейки для колебательного движения.

В классической механике энергия колебаний записывается в виде

$$\varepsilon_v = \frac{p^2}{2m} + \frac{\kappa q^2}{2},$$

где p — колебательный импульс ($p = m\dot{q}$), κ — квазиупругая постоянная, обобщенная координата q — разность между мгновенным расстоянием r между атомами и его равновесным значением a . Поэтому интеграл состояний имеет вид

$$Z_{\text{кл}} = \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\kappa q^2/2T} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/2mT}.$$

Вычислив интеграл, получим

$$Z_{\text{кл}} = 2\pi T \sqrt{\frac{m}{\kappa}} = \frac{T}{\nu}. \quad (48.3)$$

С другой стороны, при $T \gg T_v$, сохраняя лишь первые члены в разложении экспоненты в (48.2), получим для статистической суммы выражение

$$Z_v = \frac{T}{T_v} \left(1 - \frac{T_v^2}{24T^2} \right) \approx \frac{T}{T_v} = \frac{T}{hv}. \quad (48.4)$$

Приравнивая это предельное значение Z_v величине $Z_{\text{кл}}/a_v$, находим для фазового объема ячейки

$$a_v = h. \quad (48.5)$$

Таким образом, мы еще раз проиллюстрировали на примере колебательных степеней свободы правило определения фазового объема ячейки $a = hf$, f — число степеней свободы.

Для энергии и теплоемкости колебательных степеней свободы имеем в этом предельном случае

$$U_v = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{T}{T_v} \left(1 - \frac{T_v^2}{24T^2} \right) \right) \right] = NT \left(1 + \frac{1}{12} \frac{T_v^2}{T^2} \right) \approx NT, \quad (48.6)$$

$$C_v = N \left[1 - \frac{1}{12} \frac{T_v^2}{T^2} \right] \approx N \quad (48.7)$$

(C_v — колебательная теплоемкость при постоянном объеме), т. е. результат, согласующийся с законом равнораспределения.

Низкие температуры $T \ll T_v$. В этом случае имеем из формулы (48.2)

$$Z_v = e^{-T_v/2T} (1 + e^{-T_v/T}).$$

Отсюда

$$U_v = NT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{T_v}{2T} + \ln(1 + e^{-T_v/T}) \right] = NT_v \left(\frac{1}{2} + e^{-T_v/T} \right), \quad (48.8)$$

$$C_v = N \left(\frac{T_v}{T} \right)^2 e^{-T_v/T}. \quad (48.9)$$

В соответствии с теоремой Нернста $C_v \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Внутренняя энергия колебательных степеней свободы при $T \rightarrow 0$ стремится к $NT_v/2 = Nh\nu/2$. Последнее выражение представляет собой сумму нулевых энергий N осцилляторов.

Заметим, что, поскольку характерные частоты молекулярных колебаний порядка (10^{14} — 10^{15}) с, характеристические колебательные температуры для разных газов лежат в пределах (10^3 — 10^4) К, т. е. при комнатных температурах колебания практически заморожены и вносят лишь весьма малый вклад в теплоемкость. Поэтому для температур, лежащих в пределах $T_r < T < T_v$, теплоемкость газов приближенно рассчитывают по формуле

$$C_v = \frac{i}{2} N_A, \quad (48.10)$$

где i — суммарное число поступательных и вращательных степеней свободы ($i = 3$ для одноатомных газов, $i = 5$ для многоатомных линейных и $i = 6$ для нелинейных молекул).

Обратим внимание на то, что в указанном интервале температур теплоемкость C_V можно считать приближенно постоянной, а газ — совершенным. Этим приближением мы существенно пользовались в феноменологической термодинамике (гл. I).

Найдем условие невырожденности двухатомного идеального газа и сравним его с условиями пренебрежения дискретностью энергетических уровней вращательных и колебательных степеней свободы. Что касается дискретности уровней энергии поступательных степеней свободы, то, как мы видели в § 45, ее не следует учитывать при любых сколь угодно низких температурах. Условия, при которых можно не учитывать квантование энергии, имеют вид

$$T \gg T_r = h^2/8 \pi^2 J \quad (48.11)$$

для вращательного движения и

$$T \gg T_v = h\nu \quad (48.12)$$

для колебательного движения.

Сравним эти условия с критерием невырожденности газа — условием применимости распределения Максвелла – Больцмана (см. § 37). Это условие для многоатомного газа, так же как и для одноатомного, согласно (37.7) имеет вид $e^{-\mu/T} \gg 1$, и если оно выполнено, мы можем найти $e^{-\mu/T}$ по формуле

$$e^{-\mu/T} = \frac{g}{Na} \int e^{-\varepsilon/T} d\Gamma = \frac{g}{Na} Z_t Z_r Z_v.$$

Подставляя значения Z_t , Z_r , Z_v в максвелл-больцмановском предельном случае из формул (40.4), (46.11), (48.4), получим критерий невырожденности газа в виде

$$\frac{g}{Na} Z_t Z_r Z_v \gg 1,$$

или

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 J T}{h^2} \frac{T}{h\nu} \gg 1. \quad (48.13)$$

Подставляя численные значения плотности молекулярного газа при атмосферном давлении $N/V \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, массы молекулы $m \sim (10^{-23} — 10^{-24}) \text{ г}$, ее линейных размеров $l \sim (10^{-7} — 10^{-8}) \text{ см}$ ($J \sim ml^2$), частоты молекулярных колебаний $\nu \sim (10^{14} — 10^{15}) \text{ с}^{-1}$ и значения постоянных, получаем оценку

$$T \gg T_{\text{вырожд}} \approx (10^{-23} - 10^{-22}) \text{ Дж} \sim (1 - 10) \text{ К}. \quad (48.14)$$

С увеличением давления температура вырождения газа растет пропорционально $(N/V)^{2/7} \sim P^{2/7}$, т. е. весьма медленно, и эта оценка могла бы существенно измениться только при таких больших плотностях, при которых газ уже нельзя считать идеальным.

Условие (48.11), при котором можно пренебречь квантованием вращательной энергии, может, вообще говоря, оказаться и более сильным, чем условие применимости распределения Максвелла – Больцмана, и почти совпадающим с ним. Например, для молекулярного водорода и дейтерия характеристические вращательные температуры высоки: 85,4 К и 43 К соответственно, и в интервале от ~ 10 К до T_r вращательную энергию следует считать квантованной (вращательные степени свободы „вымерзают“), а газ невырожденным. Для молекулярного азота и кислорода ($T_r = 2,85$ К и $T_r = 2,07$ К) критерии (48.11) и (48.13) практически совпадают, и выше соответствующей температуры газ следует считать невырожденным и вращательную энергию неквантованной, а при температурах ниже ее — наоборот.

Наконец, условие (48.12), при котором можно пренебречь квантованием колебательной энергии, является гораздо более сильным, чем условие невырожденности, и, как мы знаем, практически ни для одного из газов не выполняется. Поэтому, начиная с температур (1—10) К и почти вплоть до температуры диссоциации, следует колебательную энергию двухатомной молекулы считать квантованной (колебательные степени свободы замороженными), причем описывать газ с помощью распределения Больцмана.

В заключение этого параграфа мы рассмотрим вопрос о взаимосвязанности колебательных и вращательных степеней свободы и об изменениях термодинамических свойств газа, вызываемых этой связью.

Влияние колебаний атомов в двухатомной молекуле на вращательное движение проявляется в том, что момент инерции, равный $J = mr^2$ (m — приведенная масса, r — расстояние между центрами атомов), не является постоянным, а меняется при изменении r . При низких температурах относительное изменение момента инерции мало и взаимосвязь колебаний и вращения можно не учитывать. Так мы и поступали в §§ 46, 47.

Оценим качественно температуру T_d , ниже которой такое раздельное рассмотрение колебаний и вращения законно.

Очевидно, условием законности этого является выполнение неравенства $x^2 / l^2 \ll 1$, где $x = r - l$, а l — среднее расстояние между атомами. Согласно распределению Максвелла – Больцмана вероятность того, что расстояние между атомами равно x , пропорциональна $e^{-m\omega^2 x^2 / 2T}$ и она не мала лишь при условии $x^2 < 2T / m\omega^2$. Следова-

тельно, $\overline{x^2}$ имеет порядок величины $T / m\omega^2$. Отсюда условие слабости связи между колебаниями и вращением принимает вид $T \ll T_d$, $T_d \sim J\omega^2$. Подставляя значения $m \sim 10^{-24}$ г, $\omega \sim (10^{14} - 10^{15}) \text{ с}^{-1}$, $l \sim (10^{-7} - 10^{-8})$ см, находим для T_d оценку $T_d \sim (10^{-19} - 10^{-15}) \text{ Дж} \sim (10^4 - 10^8) \text{ К}$.

Таким образом, для некрупных молекул, построенных из легких атомов, уже при температурах в несколько тысяч градусов следует учитывать взаимосвязь колебаний и вращения. Однако при таких температурах колебания атомов в молекуле имеют значительную амплитуду и их уже нельзя считать гармоническими. Эффект взаимосвязи колебаний и вращения следует рассматривать совместно с эффектом ангармоничности колебаний. Эти два эффекта в общем случае одного порядка.

§ 49. Тепловая ионизация атомов

В этом параграфе мы вернемся к закону действующих масс (см. § 31) и рассмотрим задачу о тепловой ионизации атомов. Ограничимся рассмотрением не очень высоких температур, при которых преобладает однократная ионизация. Уравнение реакции имеет вид



стехиометрические коэффициенты равны $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$, $\nu_A = -1$, так что закон действующих масс записывается следующим образом:

$$\frac{x_+ x_-}{x_A} = K(P, T) = P^{-\sum \nu_i} e^{-\sum \chi_i \nu_i / T} \quad (49.2)$$

(мы несколько изменили запись формулы (31.8), учитывая, что химические потенциалы газов отнесены теперь не к одному молю, а к одному атому, и температура измерена в энергетических единицах).

Рассмотрим вначале правую часть (49.2) и найдем химические постоянные газов нейтральных атомов, ионов и электронов. Мы будем считать все три газа одноатомными, так что имеются только поступательные степени свободы. Поэтому химические потенциалы всех трех газов могут быть найдены по формуле (40.5). Мы, однако, добавим к выражениям для химических потенциалов атомов и ионов дополнительное слагаемое ϵ_{0i} , понимая под ϵ_{0i} энергию основного состояния электронной оболочки i -го атома (иона). Пока мы рассматривали „чистый“ газ, энергия основного состояния могла быть выбрана в качестве начала отсчета; в смеси газов это уже невозможно, так как для разных газов величины ϵ_{0i} различны.

Таким образом, для μ_i получаем выражение

$$\begin{aligned} \mu_i &= T \ln \left[\frac{N_i}{g_i V} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i} \right)^{3/2} \right] + \varepsilon_{0i} = \\ &= T \ln P_i + \varepsilon_{0i} - \frac{5}{2} T \ln T + T \ln \left[\frac{1}{g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (49.3)$$

откуда для химических постоянных в формуле (31.5) имеем

$$\chi_i = \varepsilon_{0i} - \frac{5}{2} T \ln T + T \ln \frac{1}{g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i} \right)^{3/2}. \quad (49.4)$$

Для $\sum_i \nu_i \chi_i$ в показателе экспоненты в (49.2) находим выражение

$$\sum_i \nu_i \chi_i = I - \frac{5}{2} T \ln T + \frac{3}{2} T \ln \frac{h^2}{2\pi m} - T \ln \frac{2g_+}{g_A},$$

где $I = \varepsilon_{0A^+} - \varepsilon_{0A}$ — энергия ионизации, m — масса электрона (слабые, содержащие m_A и m_{A^+} уничтожаются, так как $m_{A^+} \approx m_A$) и множители 2, g_+ и g_A в последнем слагаемом — кратности вырождения электрона и основных электронных уровней иона и атома.

Учитывая также, что $\sum_i \nu_i = 1$, и пользуясь уравнением состояния

$P = NT/V$, получаем для постоянной реакции выражение

$$K(P, T) = \frac{1}{P} \frac{2g_+}{g_A} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} T^{5/2} e^{-I/T} = \frac{V}{N} \frac{2g_+}{g_A} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} e^{-I/T}.$$

Рассмотрим теперь левую часть (49.2) и выразим все концентрации через число ионов N_+ (оно равно числу электронов N_-) и полное число тяжелых частиц, как ионизованных, так и нейтральных, N_0 , которое, очевидным образом, является постоянным. Имеем

$$x_+ = x_- = N_+ / N, \quad x_A = N_A / N,$$

где полное число частиц N и число нейтральных атомов N_A выражаются через выбранные переменные

$$N_A = N_0 - N_+, \quad N = 2N_+ + N_A = N_0 + N_+.$$

Следовательно, концентрации x_+ , x_- , x_A равны

$$x_+ = x_- = \frac{N_+}{N_0 + N_+}, \quad x_A = \frac{N_0 - N_+}{N_0 + N_+}. \quad (49.5)$$

Вводя степень ионизации $\alpha = N_+ / N_0$, мы можем записать закон действующих масс в виде

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 2\varphi(T, V), \quad (49.6)$$

где $\varphi(T, V)$ — безразмерная функция

$$\varphi(T, V) = \frac{g_+}{g_A} \frac{V}{N_0} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-I/T}. \quad (49.7)$$

Заметим, что если не выражать в формуле (49.4) давление через температуру и объем, то для степени ионизации получается иное уравнение

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = P^{-1} K(T),$$

из которого следует формула Саха

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + P^{-1} K(T)}}, \quad (49.8)$$

определяющая степень ионизации как функцию давления и температуры. Уравнение (49.6) является более удобным, если ионизированный газ находится в сосуде с фиксированным объемом. Решение этого уравнения имеет вид

$$\alpha(T, V) = -\varphi(T, V) + \sqrt{\varphi^2(T, V) + 2\varphi(T, V)}. \quad (49.9)$$

Из этого выражения видно, что существует критическая температура T_k , в окрестности которой функция $\varphi(T, V)$ близка к единице. При $T \gg T_k$ имеем $\varphi(T, V) \gg 1$ и из (49.9), разлагая $(1 + 2\varphi^{-1})^{1/2}$, находим, что степень ионизации близка к единице, $\alpha(T, V) = 1 - (1/2)\varphi^{-1}$. При $T \ll T_k$ $\varphi(T, V) \ll 1$ и $\alpha(T, V) = \sqrt{2\varphi(T, V)} \ll 1$ — степень ионизации мала. Оценим величину критической температуры T_k . Запишем для этой цели формулу (49.7) в виде

$$\varphi(T, V) = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-I/T},$$

где температура T_0 равна

$$T_0 = \left(\frac{g_A}{g_+} \right)^{2/3} \left(\frac{N_0}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m}.$$

Заметим, что температура T_0 обычно очень мала, для плазмы с плотностью 10^{15} см^{-3} она не превосходит нескольких кельвинов. В

противоположность этому, температура, соответствующая энергии ионизации i , весьма велика: она порядка десятков электрон-вольт или (10^5 — 10^6) К. Приравнявая $\varphi(T, V)$ единице, получаем уравнение

$$\frac{I}{T_k} = \frac{3}{2} \ln \frac{T_k}{T_0}, \quad \text{или} \quad \frac{I}{T_k} = \frac{3}{2} \ln \frac{I}{T_0} - \frac{3}{2} \ln \frac{I}{T_k}.$$

Приближенное решение последнего уравнения с учетом большой величины параметра I/T_0 имеет вид

$$T_k = \frac{I}{(3/2) \ln(I/T_0)}.$$

Температура, при которой значительная доля атомов ионизована, оказывается существенно меньшей, чем энергия ионизации I , — в $(3/2) \ln(I/T_0)$ раз.

Физическую причину этого нетрудно понять, если учесть, что и в этой задаче должен проявляться эффект двухуровневости: помимо непрерывно меняющейся с изменением температуры энергии поступательного движения и эффекта изменения числа частиц вследствие ионизации имеются два уровня внутренней энергии атома и иона, отличающиеся друг от друга на I . Этот эффект проявляется особенно четко благодаря тому, что отношение γ статистических весов конечного состояния электрона, лежащего в сплошном спектре, и начального состояния электрона в атоме, принадлежащего дискретному спектру, весьма велико. Имеем для этого отношения оценку

$$\gamma \approx \frac{2g_+}{g_A} \frac{4}{3} \frac{\pi \bar{p}^3 V}{h^3},$$

где \bar{p} — средний импульс свободного электрона. Заменяя $\bar{p} \sim (2mT)^{1/2}$, находим

$$\gamma \approx \frac{2g_+}{g_A} V \left(\frac{mT}{h^2} \right)^{3/2},$$

что с точностью до численных коэффициентов как раз совпадает с предэкспоненциальным множителем в формуле (49.7).

Таким образом, эффект двухуровневости объясняет большую величину предэкспоненциального множителя (малую величину параметра T_0), обуславливающую „смещение“ начала процесса ионизации в сторону температур примерно на порядок более низких, чем I .

Мы предоставляем читателю самостоятельно убедиться в том, что теплоемкость ионизованного газа C_V , которая, очевидно, стремится к значению $(3/2) N_A$ при низких температурах (неионизованный газ) и к значению $3 N_A$ при высоких температурах (полностью ионизованный газ), имеет резкий максимум при $T \sim T_k$ — эффект двухуровневости.

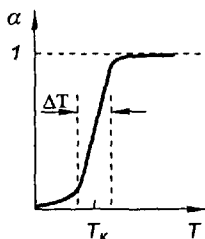


Рис. 66

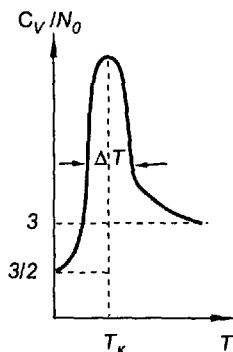


Рис. 67

Задачи.

1. Найти „скорость“ однократной ионизации da/dT , оценить температуру, при которой она максимальна, и интервал температур, в котором da/dT заметно отлична от нуля. Изобразить график зависимости $\alpha = \alpha(T)$.

Отвст. $\alpha' = \left(\frac{3}{2} + \frac{I}{T} \right) \frac{\varphi}{T} \frac{\varphi + 1 - \sqrt{\varphi^2 + 2\varphi}}{\sqrt{\varphi^2 + 2\varphi}}$ (рис. 66),

$$\alpha' = \begin{cases} \frac{3/2 + I/T}{2\varphi T} \ll \frac{1}{T} & \text{при } T \gg T_k, \\ \frac{I}{\sqrt{2}T^2} \sqrt{\varphi} \ll \frac{1}{T} & \text{при } T \ll T_k, \end{cases}$$

$$\Delta T = \frac{1}{\alpha'(T_k)} \approx \frac{6T_k^2}{I} = \frac{8I}{3 \ln^2(I/T_0)}.$$

2. Найти теплоемкость однократно ионизованной плазмы и исследовать ее поведение в зависимости от температуры. Рассмотреть предельные случаи $T \ll T_k$ и $T \gg T_k$. Приблизительно оценить, считая $I/T_{\max} \gg 1$, температуру T_{\max} , при которой теплоемкость максимальна, и $C_{V_{\max}}$.

Отвст. $\frac{C_V}{N_0} = \frac{3}{2} \left(1 - \varphi + \sqrt{\varphi^2 + 2\varphi} \right) + \left(\frac{3}{2} + \frac{I}{T} \right)^2 \varphi \frac{\varphi + 1 - \sqrt{\varphi^2 + 2\varphi}}{\sqrt{\varphi^2 + 2\varphi}}$

(рис. 67),

$$\frac{C_V}{N_0} = \begin{cases} \frac{3}{2} \left[1 + \left(\frac{I}{T} \right)^2 \left(\frac{2\varphi}{9} \right)^{1/2} \right] & \text{при } T \ll T_k, \\ 3 \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{I}{T} \right)^2 \frac{1}{\varphi} \right] & \text{при } T \gg T_k, \end{cases}$$

$$T_{\max} \sim T_K, \quad \frac{C_{V_{\max}}}{N_0} \sim \left(\frac{I}{T_{\max}} \right)^2 \varphi_{\max} \gg 1.$$

У к а з а н и е. Температура, соответствующая максимуму, находится из уравнения $\varphi_{\max} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$. Для нахождения $C_{V_{\max}}$ следует сохранить в выражении для C_V/N_0 только член $(I/T)^2$ и исследовать его на максимум.

§ 50. Тепловая диссоциация молекул

Рассмотрим в этом параграфе с помощью закона действующих масс задачу о диссоциации молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов

$$2A - A_2 = 0. \quad (50.1)$$

Стехиометрические коэффициенты равны $\nu_A = 2, \nu_{A_2} = -1$ и закон действующих масс для этой реакции имеет вид

$$\frac{x_A^2}{x_{A_2}} = P^{-\sum_i \nu_i} e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T} = P^{-1} e^{(\chi_{A_2} - 2\chi_A) / T}. \quad (50.2)$$

Важной особенностью этой задачи является то, что при ее решении, строго говоря, нельзя пользоваться колебательными термодинамическими функциями, вычисленными в гармоническом приближении. Действительно, если ограничиться в разложении потенциальной энергии членами, квадратичными по отклонению от равновесного расстояния между атомами, то в таком (осцилляторном) потенциальном поле (кривая 1 на рис. 68) возможно только финитное движение атомов с дискретным спектром энергий, а разрыв молекулы на атомы в этом приближении описан быть не может. Диссоциация, строго говоря, может быть описана при учете ангармоничности колебаний, а также связи колебаний и вращений. При этом возникает потенциальный барьер (кривая 2 на рис. 68) и возникает возможность перехода в сплошной спектр — относительное движение атомов становится инфинитным. Такое строгое решение задачи о диссоциации является, однако, довольно сложным и громоздким (см., например, [9]), и мы ограничимся менее строгим, но зато простым приемом.

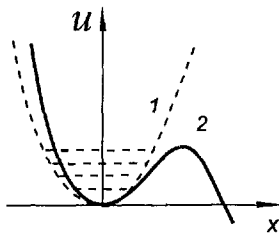


Рис. 68

Мы будем рассматривать колебательные термодинамические функции в гармоническом приближении, считая при этом, что возбуждаться могут не все уровни осциллятора, а только p нижних уровней ($p \sim 5-10$), а более высокие „уровни“ уже лежат в области сплошного спектра. В этом приближении имеем

$$Z_v = \sum_{n=0}^p e^{-(n+1/2)T_v/T} = \frac{e^{-T_v/2T} (1 - e^{-(p+1)T_v/T})}{1 - e^{-T_v/T}} \quad (50.3)$$

и

$$\mu_v = -T \ln Z_v = \frac{T_v}{2} + T \ln \frac{1 - e^{-T_v/T}}{1 - e^{-(p+1)T_v/T}}. \quad (50.4)$$

Для χ_{A_2} получаем

$$\begin{aligned} \chi_{A_2} = \varepsilon_{0i} + \frac{h\nu}{2} - \frac{7}{2} T \ln T + T \ln \frac{1 - e^{-h\nu/T}}{1 - e^{-(p+1)h\nu/T}} + \\ + T \ln \left[\left(\frac{h^2}{4\pi m} \right)^{3/2} \frac{h^2}{2\pi^2 m l^2 g_{A_2}} \right]. \end{aligned} \quad (50.5)$$

Пользуясь выражением (49.4) для χ_A и уравнением состояния $P = NT/V$, находим для правой части (50.2) выражение

$$\frac{g_A^2}{2g_{A_2} h l^2} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{1/2} \frac{V}{N} T^{1/2} \frac{1 - e^{-h\nu/T}}{1 - e^{-(p+1)h\nu/T}} e^{-I/T}, \quad (50.6)$$

где $I = 2\varepsilon_{0A} - \varepsilon_{-A_2} - h\nu/2$ — энергия диссоциации, а l — средний размер молекулы.

Вводя в качестве переменной степень диссоциации $\alpha = N_A/N_0$, где $N_0 = N_A + 2N_{A_2}$ — постоянное полное число атомов, получим для полного числа частиц

$$N = N_A + N_{A_2} = N_0 \frac{1 + \alpha}{2}$$

и для концентраций x_A и x_{A_2} выражения

$$x_A = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}, \quad x_{A_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}.$$

Уравнение (50.2) принимает вид, полностью аналогичный (49.6):

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 2\varphi(T, V), \quad (50.7)$$

где

$$\varphi(T, V) = \frac{g_A^2 (m/\pi)^{1/2} V}{16g_{A_2} h l^2 N_0} T^{1/2} \frac{1 - e^{-h\nu/T}}{1 - e^{-(1+p)h\nu/T}} e^{-I/T}. \quad (50.8)$$

Дальнейшие рассуждения весьма сходны с теми, которые мы подробно привели в предыдущем параграфе, и мы лишь кратко изложим ре-

зультаты, предоставив проделать соответствующие расчеты читателю (см. задачи к этому параграфу).

Характер решения уравнения (50.7) зависит от того, является ли $\varphi(T, V)$ большой или малой величиной. Обозначим T_k температуру, при которой $\varphi(T_k, V) \approx 1$. Тогда при $T \ll T_k$

$$\varphi(T, V) \approx \frac{g_A^2}{16g_{A_2} h l^2} \left(\frac{m}{\pi}\right)^{1/2} \frac{V}{N_0} T^{1/2} e^{-I/T} \ll 1.$$

Температура $h\nu$ одного порядка с энергией диссоциации I и составляет примерно $(10^5 - 10^6)$ К, и $\alpha \approx \sqrt{2\varphi} \ll 1$. При $T > T_k$ $\varphi(T, V)$ растет (правда, довольно медленно) и принимает значения $\varphi > 1$. Тогда степень диссоциации становится порядка $\alpha \sim 1 - \varphi^{-1}/2$. Критическая температура T_k определяется уравнением

$$\left(\frac{T_k}{T_0}\right)^{1/2} \frac{1 - e^{-h\nu/T_k}}{1 - e^{-(p+1)h\nu/T_k}} e^{-I/T_k} \sim 1, \quad (50.9)$$

где $T_0 = \left(\frac{16g_{A_2}}{g_A^2} \frac{h l^2 N_0}{V}\right)^2 \frac{I}{m}$. Приближенное решение этого уравнения имеет вид

$$T_k \approx \frac{I}{(1/2) \ln(I/T_0)} \quad (50.10)$$

(слагаемые $e^{-h\nu/T}$ и $e^{-(p+1)h\nu/T}$ очень малы при $T \sim T_k$), и мы так же, как и в предыдущем параграфе, приходим к выводу, что диссоциация активно идет при температурах во много раз более низких, чем I . Причиной этого являются опять эффект двухуровневости и большой статистический вес состояний сплошного спектра по сравнению со статистическим весом связанного состояния.

Задачи.

1. Доказать формулу (50.10).

2. Найти производную $d\alpha/dT$ и оценить ширину ΔT интервала, в котором с заметной скоростью идет диссоциация.

Отв е т.
$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1}{2} + \frac{I}{T}\right) \frac{\varphi \varphi + 1 - \sqrt{\varphi^2 + 2\varphi}}{\sqrt{\varphi^2 + 2\varphi}},$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \begin{cases} \frac{I\sqrt{\varphi}}{\sqrt{2}T^2} \ll \frac{1}{T} & \text{при } T \ll T_k, \\ \left(\frac{1}{2} + \frac{I}{T}\right) \frac{1}{2T\varphi} \ll \frac{1}{T} & \text{при } T \gg T_k, \end{cases}$$

$$\Delta T \sim \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\text{кр}}^{-1} \approx \frac{6T_{\text{к}}^2}{I} = \frac{24I}{\ln^2(I/T_0)}.$$

3. Найти теплоемкость частично диссоциированного газа и исследовать ее зависимость от температуры.

$$\text{О т в е т. } \frac{C_V}{N_0} = \frac{1}{2} \left[\frac{5}{2} + \frac{1}{2} \alpha + \left(\frac{T}{2} + I \right) \frac{d\alpha}{dT} \right],$$

$$C_V \approx \begin{cases} \frac{5}{4} N_0 & \text{при } T \ll T_{\text{к}}, \\ \frac{3}{2} N_0 & \text{при } T \gg T_{\text{к}}, \\ \frac{N_0}{48} \ln^2 \frac{I}{T_{\text{кр}}} \gg \frac{3}{2} N_0 & \text{при } T \sim T_{\text{к}}. \end{cases}$$

§ 51. Парамагнитный газ в магнитном поле

Рассмотрим газ, состоящий из молекул, имеющих постоянный магнитный момент $\bar{\mu}$, и находящийся в однородном постоянном магнитном поле с напряженностью H .

Потенциальная энергия такой молекулы определяется формулой

$$u(\theta) = -\bar{\mu}H, \quad (51.1)$$

где θ — угол между направлениями магнитного момента $\bar{\mu}$ и поля H . Поскольку потенциальная энергия зависит только от направления $\bar{\mu}$, то распределение молекул в пространстве однородно.

Рассмотрим сначала классические частицы, для которых направление магнитного момента в пространстве может изменяться непрерывно, так что возможны любые его ориентации. В этом случае распределение по направлениям $\bar{\mu}$ дается формулой Больцмана (42.1)

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\beta u(\theta)} d\Omega}{\int e^{-\beta u(\theta)} d\Omega},$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ — элемент телесного угла. Интегрируя это выражение по φ , получим распределение по θ :

$$\frac{dN(\theta)}{N} = \frac{\exp[\beta\mu H \cos \theta] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[\beta\mu H \cos \theta] \sin \theta d\theta}. \quad (51.2)$$

Интеграл, стоящий в знаменателе, равен

$$Z(\beta) = \int_0^\pi \exp[\beta\mu H \cos \theta] \sin \theta \, d\theta = \frac{2 \operatorname{sh}(\beta\mu H)}{\beta\mu H}. \quad (51.3)$$

Найдем среднее значение проекции магнитного момента на направление поля. Очевидно, средние значения проекции момента на направления, перпендикулярные полю, равны нулю. Имеем

$$\overline{\mu \cos \theta} = \mu \int \cos \theta \frac{dN(\theta)}{N} = \mu \frac{\int_0^\pi \exp[\beta\mu H \cos \theta] \cos \theta \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp[\beta\mu H \cos \theta] \sin \theta \, d\theta} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta).$$

Подставляя значение $Z(\beta)$, находим

$$\overline{\mu \cos \theta} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{\operatorname{sh}(\beta\mu H)}{\beta} = \mu \left[\operatorname{cth}(\beta\mu H) - \frac{1}{\beta\mu H} \right].$$

Вводя обозначение $L(x) = \operatorname{cth} x - 1/x$, получим для намагничения $M = N\mu \cos \theta$ результат

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu H}{T}\right) = M_0 L\left(\frac{\mu H}{T}\right), \quad (51.4)$$

где $M_0 = N\mu$ представляет собой максимальное значение намагничения, достигаемое при $H \rightarrow \infty$ или $T \rightarrow 0$, функция $L(x)$ называется *функцией Ланжевена* и характеризует степень ориентации элементарных магнитных моментов при заданном поле и температуре. Мы пользовались этой функцией в неявном виде в § 15 ч. I. Параметр $x = \mu H / T = M_0 H / N_A T$ по порядку величины представляет собой отношение средней магнитной энергии к средней энергии теплового движения.

Рассмотрим детально поведение функции $L(x)$ в двух предельных случаях.

Сильные поля и низкие температуры $x = \mu H / T \gg 1$. В этом случае

$$L(x) \approx 1 - \frac{1}{x} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1, \quad (51.5)$$

и мы имеем явление *насыщения* — намагничение при сильных полях и низких температурах становится максимальным.

Слабые поля и высокие температуры $x = \mu H / T \ll 1$. В этом случае, разлагая экспоненты $e^{\pm x}$ по степеням x до членов $\sim x^3$, получим

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} \right), \quad L(x) \approx \frac{x}{3} \ll 1. \quad (51.6)$$

Степень ориентации магнитных диполей мала при слабых полях и высоких температурах. Мы видим, что параметр $L'(0)$, которым мы пользовались в § 15, равен $1/3$.

Формула (51.4) является чисто классической и не учитывает квантования проекций магнитного момента. Как доказывается в квантовой механике, проекция магнитного момента электрона на направление магнитного поля может принимать лишь дискретные значения. Например, для свободной частицы со спином j она может быть равной $-\mu, -\mu \frac{j-1}{j}, \dots, \mu \frac{j-1}{j}, \mu$, где μ — максимальное значение проекции магнитного момента, равное

$$\mu = \frac{eh}{2\pi mc} j = 2\mu_B j, \quad (51.7)$$

$\mu_B = eh / 4\pi mc$ — магнетон Бора, а j — спиновое квантовое число, которое может быть как целым, так и полуцелым. Для вычисления $\mu_z = \mu \cos \theta$ мы получаем теперь выражение

$$\overline{\mu_z} = \frac{\mu \sum_{s=-j}^j \frac{s}{j} e^{\beta \mu H s / j}}{\sum_{s=-j}^j e^{\beta \mu H s / j}} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \sum_{s=-j}^j e^{\beta \mu H s / j} \right).$$

Сумма геометрической прогрессии под знаком логарифма равна $\frac{\operatorname{sh} \left[\beta \mu H \left(1 + \frac{1}{2j} \right) \right]}{\operatorname{sh} (\beta \mu H / 2j)}$, и для намагничивания получим выражение

$$M = M_0 L_j(\beta \mu H) = M_0 L_j(\mu H / T), \quad (51.8)$$

где квантовые функции Ланжевена $L_j(\mu H / T)$ (они называются также функциями Бриллюэна) определяются формулой

$$L_j(x) = \left(1 + \frac{1}{2j} \right) \operatorname{cth} \left[\left(1 + \frac{1}{2j} \right) x \right] - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2j} \right) \quad (51.9)$$

и существенно зависят от j . Заметим, однако, что все квантовые функции $L_j(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$ (сильные поля и низкие температуры), что приводит к эффекту насыщения — предельному намагничению. Действи-

тельно, при $x \rightarrow \infty$ $\text{sth } ax \rightarrow 1$ и согласно формуле (51.9) $L_{j(x)} \rightarrow 1$. В противоположном предельном случае $x \ll 1$ (слабые поля и высокие температуры) имеем согласно разложению (51.6)

$$L_j(x) = \frac{j+1}{3j} x \ll 1, \quad (51.10)$$

и намагничение является слабым.

Угловой коэффициент кривой $L_j(x)$ в начале координат равен $L'(0) = (j+1)/3j$ и существенно зависит от j . В частности, при $j = 1/2$ (например, электронный газ) имеем

$$M = M_0 L_{1/2} \left(\frac{\mu H}{T} \right) = M_0 \text{th} \left(\frac{\mu H}{T} \right), \quad L'_{1/2}(0) = 1. \quad (51.11)$$

Нетрудно видеть, что классическая функция Ланжевена $L(x)$ представляет собой предел функции $L_j(x)$ при $j \rightarrow \infty$.

Глава V. ВЫРОЖДЕННЫЕ ГАЗЫ

§ 52. Равновесное тепловое излучение. Фотонный газ

Рассмотрим сначала равновесное излучение в полости, стенки которой имеют температуру T , в рамках классических представлений. С точки зрения классической физики равновесное излучение в полости представляет собой систему стоячих волн с разными частотами ν , направлениями распространения и поляризациями. Мы ставим своей целью решить задачу, которая не могла быть решена средствами феноменологической термодинамики (см. § 17), найти спектральную плотность энергии излучения $\rho(\nu, T)$.

Мы будем исходить из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы (см. § 43). Согласно этому закону каждая колебательная степень свободы (каждая элементарная волна) вносит в среднюю энергию вклад, равный T . Ввиду этого для получения $\rho(\nu, T)$ надо найти число различных стоячих волн в единице объема с частотами в интервале от ν до $\nu + d\nu$ и умножить это число на T . Допустим для простоты, что полость представляет собой куб с ребрами длины l , ориентированными вдоль координатных осей (ясно, что результат не может зависеть от формы полости).

Уравнение стоячей волны имеет вид

$$y = A \sin(f\mathbf{r} + \delta), \quad (52.1)$$

где под y можно понимать либо электрическое, либо магнитное поле волны, f представляет собой волновой вектор, направление которого совпадает с направлением распространения волны, а модуль равен $f = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$, δ — начальная фаза и A — амплитуда волны. Наложим периодические граничные условия, которые заключаются в том, что на протяжении каждого из ребер полости укладывается целое число волн. Физически это связано с тем, что в зависимости от отражающих свойств стенок на них должны находиться либо узлы, либо пучности стоячих волн. Отсюда получаются условия

$$f_i l = m_i \cdot 2\pi, \quad i=1, 2, 3, \dots, \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (52.2)$$

(f_i — проекции волнового вектора). Частоты волн принимают, следовательно, квантованные значения

$$\nu = \frac{cf}{2\pi} = \frac{c}{l} m = \frac{c}{l} \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}. \quad (52.3)$$

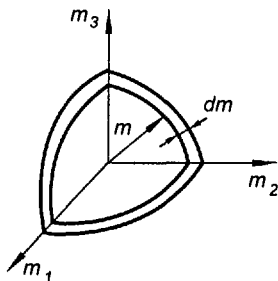


Рис. 69

Введем пространство чисел m_1, m_2, m_3 (рис. 69). Обозначим через $dn(\nu)$ число различных волн с частотами в интервале от ν до $\nu + d\nu$, равное удвоенному (за счет двух независимых поляризаций) числу точек с целочисленными координатами m_i , лежащих между сферами с радиусами m и $m + dm$. Так как на каждую такую точку приходится куб с объемом, равным единице, то искомое число точек равно с большой точностью объему, заключенному между указанными сферами. Поэтому

$$dn(\nu) = 2 \cdot 4\pi m^2 dm = \frac{8\pi l^3}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (52.4)$$

Полагая в этом выражении $l^3 = V = 1$ и умножая на T , находим спектральную плотность энергии излучения

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi T}{c^3} \nu^2. \quad (52.5)$$

Эта формула выражает закон Рэлея – Джинса. Мы обсуждали физические следствия этого закона в § 17 и видели, что формула (52.5) физически несостоятельна.

Рассмотрим теперь излучение как газ световых квантов, или фотонов, которые обладают следующими свойствами. Фотоны движутся со скоростью света в вакууме и поэтому представляют собой частицы, не имеющие массы покоя $m_0 = 0$ (это следует хотя бы из формулы для энергии $E = m_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2 / c^2}$). Связь энергии с импульсом, имеющая для „обычных“ частиц с $m_0 \neq 0$ вид $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$, для фотонов принимает вид $E = cp$. Фотоны имеют целочисленный спин, равный единице, и поэтому являются бозонами. Это значит, что число фотонов в элементарной ячейке не ограничено и может принимать любые значения. Более того, так как фотоны непрерывно излучаются и вновь поглощаются стенками полости, то полное число фотонов не

фиксировано и условие $\sum_i N_i = N$ для фотонного газа не имеет места.

Поэтому множитель Лагранжа α и связанный с ним химический потенциал в этой задаче не существует. Формально это значит, что в распределении Бозе – Эйнштейна для фотонов химический потенциал, связанный с α формулой $\mu = \alpha T$, должен быть выбран равным нулю и

$$dN = \frac{2d\Gamma / a}{e^{\epsilon/T} - 1}. \quad (52.6)$$

Таким образом, из двух уравнений

$$N = \int \frac{2d\Gamma}{a(e^{\epsilon/T} - 1)}, \quad U = \int \frac{2\epsilon d\Gamma}{a(e^{\epsilon/T} - 1)}$$

первое меняет свое назначение. Оно уже определяет не химический потенциал для газа фотонов, который тождественно равен нулю, а среднее число фотонов в объеме V .

Подставляя $d\Gamma = 4\pi p^2 dp dV = 4\pi \epsilon^2 d\epsilon dV / c^3$, интегрируя по объему и полагая $V = 1$, получаем для плотности энергии выражение

$$\rho(\epsilon, T) = \frac{8\pi}{c^3 a} \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/T} - 1}. \quad (52.7)$$

Интегрируя по ϵ , находим объемную плотность энергии

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(\epsilon, T) d\epsilon = \frac{8\pi}{c^3 a} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{e^{\epsilon/T} - 1} = \frac{8\pi K_3}{c^3 a} T^4, \quad (52.8)$$

где $K_3 = \pi^4 / 15$ (см. „Математическое приложение“, формула (VII.3)). Мы получили закон Стефана – Больцмана (см. § 17)

$$u = \sigma_1 T^4 \quad (52.9)$$

и выражение для постоянной σ_1 :

$$\sigma_1 = 8\pi^5 k^4 / 15c^3 a, \quad (52.10)$$

если T измерять не в энергетических единицах, а в кельвинах, k — постоянная Больцмана.

Отсюда имеем для объема ячейки a выражение

$$a = 8\pi^5 k^4 / 15c^3 \sigma_1, \quad (52.11)$$

из которого следует, что a имеет размерность куба действия, а подставляя известное из эксперимента значение $\sigma_1 = 7,56 \cdot 10^{-16}$ Дж/(м³ · К⁴), получаем с огромной точностью*

$$a = 279,72 \cdot 10^{-102} \text{ Дж}^3 \cdot \text{с}^3 = h^3.$$

Заметим, что если вернуться к энергетической шкале температур и подставить найденное значение $a = h^3$, то коэффициент в законе Стефана – Больцмана $u(T) = \sigma' T^4$ окажется равным $\sigma' = 8\pi^5 / 15h^3 c^3 = \pi^2 \alpha^3 / 15e^6$, где $\alpha = 2\pi e^2 / hc \approx 1/137$ — постоянная тонкой структуры. Дирак обнаружил (неопубликованное сообщение), что это выражение с огромной точностью — до пяти десятичных знаков — равно $\sigma' = (4\pi e)^{-6}$. Отсюда для величины обратной постоянной тонкой структуры имеем следующее примечательное выражение:

$$\alpha^{-1} = 137 = 4\pi^2 \left(\frac{\pi^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} \right)^{1/3}, \quad (52.12)$$

которое оказывается справедливым с колоссальной точностью. Это совпадение Дирак интерпретирует следующим образом. В классической электродинамике, так же, впрочем, как и в современной квантовой электродинамике, квантование электрического заряда является привнесенным извне, чужеродным понятием, т. е. с точки зрения электродинамики электрон мог бы иметь и сколь угодно малый заряд. Но при $e \rightarrow 0$ мы имели бы $\sigma' \rightarrow \infty$.

Будущая теория элементарных частиц должна выяснить причины квантования заряда и установить смысл соотношения $hc / 2\pi e^2 = 137$, связывающего релятивизм (c), квантование (h) и теорию элементарных частиц (e).

Вместе с тем есть основания думать, что и в этой будущей теории выражения для σ' и для α перестанут быть простыми совпадениями и получат рациональное объяснение. Интересно отметить, что в свое время появлялось немало работ, авторы которых исходили из того, что величина $\alpha^{-1} = 137$ есть целое число, и пытались разными способами придать этому числу физический смысл. Если принять идею Дирака, то оказывается, в соответствии с формулой (52.12), что α^{-1} не есть целое число, а лишь число, с большой точностью „замаскировавшееся“

* Обратим внимание на то, что в формулу (52.11) квантовая постоянная h не входит, и мы находим объем ячейки a из по существу чисто классических формул (52.6) — (52.9), не учитывающих квантования энергии, но основанных на предположениях о неразличимости частиц (распределение Бозе – Эйнштейна). В противоположность этому, в §§ 45, 46, 48 мы определяли объем ячейки в рамках гипотезы о различимости частиц (распределение Максвелла – Больцмана), но с учетом квантования энергии, благодаря чему постоянная h с самого начала входила в наши формулы.

под целое, и рассуждения, связанные с его целочисленностью, лишены смысла.

Воспользуемся теперь формулами Планка, связывающими энергию и импульс фотона с частотой световой волны $\epsilon = h\nu$, $p = h\nu/c$. Эти формулы являются выражением корпускулярно-волнового дуализма света, а множитель h представляет собой своеобразный переводной множитель от волнового описания к корпускулярному. Распределение Бозе – Эйнштейна (52.6) принимает теперь вид

$$dN(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu dV}{e^{h\nu/T} - 1}, \quad (52.13)$$

а для спектральной плотности энергии получим

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/T} - 1}. \quad (52.14)$$

Формула (52.14) называется *формулой Планка* и сыграла историческую роль в развитии физики начала XX в. Именно в теории излучения Планка впервые возникли квантовые представления, которые в дальнейшем развились в стройную и всеохватывающую теорию микропроцессов — квантовую механику и квантовую теорию поля.

Рассмотрим два предельных случая. В области малых частот, когда $h\nu/T \ll 1$, разлагая экспоненту в знаменателе (52.14), находим

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi T}{c^3} \nu^2. \quad (52.15)$$

Естественно, что в этом предельном случае низкоэнергетических фотонов корпускулярные свойства света не проявляются и получается формула, совпадающая с классической формулой Рэля – Джинса. В противоположном предельном случае, когда $h\nu/T \gg 1$, формула Планка переходит в формулу

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/T}, \quad (52.16)$$

которая была предложена Вилемом и хорошо согласуется с опытом в области больших частот.

На рис. 70 изображена зависимость $\rho(\nu)$ при фиксированной температуре $T = \text{const}$ согласно формуле Планка (1). Для сравнения штриховой линией изображена зависимость ρ от ν согласно формуле Рэля – Джинса (2) и штрих-пунктирной линией — согласно формуле Вилла (3).

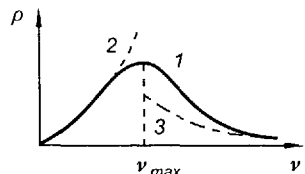


Рис. 70

Из формулы Планка (52.14) следует закон смещения Вина (см. § 17), причем статистическая физика, в противоположность феноменологической термодинамике, позволяет найти и численное значение постоянной b в этом законе.

Отыскиваем по обычным правилам максимум выражения (52.14). Имеем

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \nu}\right)_T = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/T} - 1} \left[3 - \frac{\frac{h\nu}{T} e^{h\nu/T}}{e^{h\nu/T} - 1} \right].$$

Частоту, соответствующую максимуму $\rho(\nu, T)$, получим, приравняв нулю выражение в скобках. Вводя переменную $y = h\nu_{\max}/T$, найдем уравнение

$$3(e^y - 1) = ye^y,$$

которое имеет один корень, равный приблизительно $y = 2,85$. Отсюда получаем закон смещения Вина в форме $(\nu_{\max}/T) = b$, где постоянная b равна $2,85/h$.

Выведем, далее, формулу, связывающую давление излучения с объемной плотностью энергии

$$P = \frac{1}{3} u(T),$$

которой мы пользовались в § 17 при изучении термодинамических свойств равновесного излучения. Так как выражение для внутренней энергии мы нашли в чужих переменных T, V ($U = \sigma T^4 V$), то для нахождения уравнения состояния $P = P(V, T)$, а также энтропии, излучения удобно перейти к Ω -потенциалу. Пользуясь формулой (38.16), получаем

$$\Omega = -\frac{1}{3} U(T) = -\frac{1}{3} u(T) V, \quad (52.17)$$

откуда находим

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{3} u(T) = \frac{\sigma T^4}{3}, \quad (52.18)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} u'(T) V = \frac{4}{3} \sigma T^3 V. \quad (52.19)$$

В заключение этого параграфа сделаем еще несколько замечаний к проблеме нахождения объема элементарной ячейки. Мы показали, что для излучения фотонного газа фазовый объем ячейки a должен быть приравнен h^3 . Эйнштейн в работе „Квантовая теория одноатомного идеального газа“ (1924 г.) предложил распространить этот результат и

на обычные частицы с $m_0 \neq 0$. Он исходил при этом из идеи де Бройля о том, что дуализм волна — корпускула присущ не только излучению, но и обычным частицам.

В §§ 45, 46, 48 мы убедились в том, что фазовый объем ячейки равен h^3 для шестимерного μ -пространства трех поступательных степеней свободы, h^2 — для четырехмерного μ -пространства двух вращательных степеней свободы и h — для двумерного μ -пространства колебательных степеней свободы.

Мы можем заключить в общем случае, что фазовый объем элементарной ячейки идеального газа, молекулы которого имеют f степеней свободы, равен h^f .

Этот вывод находится в соответствии с принципом неопределенности квантовой механики. Как известно, классическое описание движения частицы с помощью координат и импульсов, которое, строго говоря, недопустимо в квантовой механике, может быть приближенно применено, если координата и соответствующая проекция импульса определяются одновременно с неопределенностями Δx , $\Delta \xi$, связанными неравенством Гейзенберга

$$\Delta x \Delta \xi \geq h. \quad (52.20)$$

Это значит, что в оптимальном случае, когда в (52.20) стоит знак равенства, состояние на фазовой плоскости (x, ξ) изображается не точкой, а прямоугольником с площадью $\Delta x \Delta \xi = h$.

Соотношение неопределенности справедливо не только для декартовых прямоугольных координат и импульсов, но и для любых канонически сопряженных пар обобщенных координат и импульсов, для которых классическая скобка Пуассона равна единице. Поэтому для любого квантовомеханического объекта с f степенями свободы состояние описывается в квазиклассическом приближении не точкой в фазовом пространстве $2f$ измерений, а ячейкой с объемом h^f . Иначе говоря, мы можем рассматривать движение частицы по классическим траекториям в фазовом пространстве, но проводить эти траектории с определенной густотой: так, чтобы через каждую клетку с объемом h^f проходила одна фазовая траектория.

Обратим внимание читателя на следующее: в § 45 мы доказали, что объем ячейки равен h^f , сравнивая формулы, полученные в результате разбиения μ -пространства на ячейки, с точными квантово-механическими формулами. Следует, однако, решительным образом подчеркнуть, что для нахождения численного значения объема ячейки нет никакой нужды в обращении к квантово-механическим формулам. Действительно, как мы уже упоминали в § 37, внутренняя энергия газа неразличимых частиц параметрически зависит от a , и величина a может быть найдена из сравнения с экспериментом, например, из измере-

ния постоянной σ в законе Стефана – Больцмана (что мы и сделали в этом параграфе) или из измерения теплоемкости ферми-газа (см. § 57).

Это обстоятельство имеет необычайно глубокий смысл. Оно свидетельствует о том, что формальный прием разбиения μ -пространства газа на ячейки с целью его статистического описания вместе с гипотезой о неразличимости частиц с необходимостью приводит к появлению в физике новой мировой постоянной с размерностью действия. Эта постоянная h , численное значение которой Планк нашел при изучении законов излучения, а Эйнштейн — сравнивая с опытом свою формулу для фотоэффекта, могла бы быть неожиданным образом найдена, например, с помощью измерения теплоемкости газа бозонов или фермионов. Это значит, что идеи квантовой механики — соотношение неопределенности, квантование энергии и пр. — имеют свои глубокие корни еще в статистической физике и наряду с двумя путями открытия квантовомеханических идей (оптико-механическая аналогия де Бройля – Шредингера и матричная модель Гейзенберга – Борна, основанная на принципе соответствия) существовала возможность третьего пути. То, что этот путь не был использован или был использован с опозданием, есть явный пример исторической случайности.

Вернемся теперь, в свете вышесказанного, к формулировке принципа Паули, данной нами в § 34. Мы видим, что эта формулировка, как и вообще пользование понятием μ -пространства $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ и отождествление каждого дискретного квантового состояния с ячейкой, имеющей фазовый объем a , допустима только в квазиклассическом приближении. Как известно (см., например, [7]), квазиклассическое приближение получается путем предельного перехода $h \rightarrow 0$. Следовательно, в этом приближении объем ячейки есть малая величина, и играющие существенную роль в данной задаче фазовые объемы должны содержать много ячеек.

Формулировка принципа Паули, не использующая понятия μ -пространства, заключается в следующем: в системе тождественных фермионов вероятность того, что два фермиона имеют одинаковые полные наборы квантовых чисел, равна нулю.

Задача.

При какой температуре плотность энергии излучения в одноатомном газе становится равной плотности энергии газа?

Ответ. $T = (3Nk / 2V\sigma)^{1/3}$ К.

§ 53. Тепловое движение в кристаллах. Фононный газ

Статистическая теория теплового движения в кристаллах во многих отношениях напоминает теорию равновесного электромагнитного излучения. Это связано с тем, что тепловое движение атомов (ионов,

молекул) кристаллической решетки с хорошим приближением может рассматриваться как набор малых (гармонических) колебаний. Так как колебания атомов являются благодаря сильному взаимодействию связанными, то это значит, что тепловое движение в кристаллической решетке представляет собой суперпозицию нормальных колебаний решетки или плоских монохроматических волн с разными частотами ν и направлениями распространения.

Однако волны в кристалле во многих отношениях существенно отличаются от электромагнитных волн. Прежде всего, электромагнитные волны поперечны и обладают двумя независимыми состояниями поляризации. В отличие от этого волны в кристалле могут быть как поперечными, с двумя независимыми поляризациями, так и продольными. Кроме того, что еще более существенно, набор электромагнитных волн не ограничен по частотам, и существуют волны со сколь угодно большими частотами. Для волн в кристалле из-за дискретности решетки длина волны не может быть меньше минимального расстояния l между атомами $\lambda_{\min} \sim l$, и, следовательно, частота не может превышать значения $\nu_{\max} \sim u / \lambda_{\min} \sim u / l$ (u — средняя скорость распространения волн). Поэтому общее число различных волн в кристалле конечно и определяется числом колебательных степеней свободы кристалла.

Полное число различных колебаний равно $3N - 6$, так как из полного числа степеней свободы $3N$ надо вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы твердого тела как целого; здесь N — число атомов или ионов в кристалле, причем атомы рассматриваются как материальные точки. Наконец, следует сказать, что для электромагнитных волн в вакууме закон дисперсии — соотношение между частотой ν и волновым вектором f — имеет простой вид $\nu = cf / 2\pi$ (множитель $c = \text{const}$): отсутствует зависимость фазовой скорости от частоты. В противоположность этому, для волн в кристалле закон дисперсии в общем случае не имеет столь простого вида, ибо скорость распространения как поперечных волн u_t , так и продольных волн u_l зависит от частоты.

Классическая теория для внутренней энергии и теплоемкости твердого тела дает весьма простые предсказания. Согласно закону равнораспределения каждая степень свободы колебательного движения вносит в энергию вклад, равный T . Тогда для одного моля

$$U(T) = (3N_A - 6)T \approx 3N_A T \quad (53.1)$$

и, следовательно,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A. \quad (53.2)$$

Это утверждение называется *законом Дюлонга и Пти* и для ряда веществ хорошо выполняется при комнатных температурах. Однако для других твердых тел, особенно кристаллов, обладающих большой прочностью, построенных из легких атомов (например, для алмаза), закон Дюлонга и Пти нарушается уже при комнатных температурах, а при низких температурах теплоемкость любых кристаллов становится существенно меньшей, чем $3N_A$.

Следует отметить, что значение $3N_A$ — это классическое значение теплоемкости для атомных кристаллов. Для ионных кристаллов число ионов в моле равно nN_A , где n — число ионов в элементарной ячейке кристалла ($n = 2$ для NaCl, $n = 3$ для CaCl₂ и т. д.), и по классической теории теплоемкость должна равняться $3nN_A$. Что касается молекулярных кристаллов (твердый азот, лед H₂O и т. д.), то для них к решеточной теплоемкости следует добавить внутреннюю молекулярную теплоемкость, обусловленную вращательными и колебательными степенями свободы молекулы.

Перейдем, так же как и в случае равновесного электромагнитного излучения, к корпускулярной картине, в которой каждому нормальному колебанию (или, что то же самое, каждой стоячей волне) сопоставляется квантовый осциллятор с энергией $(N_i + 1/2)h\nu_i$. При этом квантовые числа каждого осциллятора N_i интерпретируются как числа особых квазичастиц — фононов, имеющих энергию $\varepsilon_i = h\nu_i$ и импульс $p_i = hf_i / 2\pi$.

Мы будем в дальнейшем и в других задачах встречаться с термином *квазичастица* (см. §§ 69, 70). Этим термином мы обозначаем возбужденные энергетические состояния совокупности реальных частиц, соответствующие тем или иным коллективным движениям. В случае фононов это нормальные колебания, или упругие волны*.

Как средство математического описания явления, понятие квазичастиц, и в частности фононов, является весьма удобным. Так же как и для фотонов, числа фононов в ячейке не ограничены, и, следовательно, фононы подчиняются распределению Бозе – Эйнштейна. При этом химический потенциал фононного газа следует считать равным нулю, так как, аналогично случаю фотонного газа, полное число фононов не фиксировано — фононы непрерывно „поглощаются“ и „излучаются“ кристаллической решеткой.

* Как известно, после перехода к нормальным координатам энергия системы взаимодействующих частиц представляется в виде суммы несвязанных слагаемых, относящихся к разным нормальным колебаниям (при условии, что в разложении потенциальной энергии взаимодействия частиц мы ограничиваемся квадратичными относительно смещений членами).

Это значит, что после перехода к корпускулярной картине газа квазичастиц эти последние (фононы) оказываются невзаимодействующими, а газ фононов — идеальным.

Запишем распределение Бозе – Эйнштейна и выражение для внутренней энергии идеального фоновго газа (см. § 37)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{h\nu_i/T} - 1}, \quad (53.3)$$

$$U = \sum_i g_i h\nu_i \left[\frac{1}{e^{h\nu_i/T} - 1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (53.4)$$

Мы видим, что для вычисления внутренней энергии надо знать спектр частот кристаллической решетки ν_i . Однако его нахождение представляет собой весьма сложную задачу даже для сравнительно простых кристаллических решеток.

Дебай использовал для расчета внутренней энергии и теплоемкости кристалла так называемую непрерывную модель. В этой модели закон дисперсии предполагается таким же, как для сплошной среды и для электромагнитного излучения, т. е. линейным. В соответствии с этим для частоты продольных и поперечных фононов имеем $\nu = \nu_l = u_l / 2\pi$ и $\nu = \nu_t = u_t / 2\pi$, где u_l и u_t — скорости распространения продольных и поперечных упругих волн соответственно, которые считаются не зависящими от частоты. Заметим, что эти выражения для частоты получаются, если разложить функцию $\nu(f)$ в ряд по степеням f и ограничиться первым (линейным) членом разложения. Поэтому они, строго говоря, пригодны лишь при малых f (подробнее см. конец параграфа).

Переходя в формуле (53.4) от суммирования к интегрированию по частоте ν , получим

$$U = \frac{12\pi hV}{u^3} \int_0^{\nu_{\max}} \left[\frac{1}{e^{h\nu/T} - 1} + \frac{1}{2} \right] \nu^3 d\nu. \quad (53.5)$$

Это выражение отличается от формулы (52.8) для плотности энергии фотонного газа (помимо множителя V) четырьмя особенностями.

1. В выражение для U вошло слагаемое

$$U_0 = \frac{6\pi hV}{u^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^3 d\nu,$$

представляющее собой сумму энергий нулевых колебаний осцилляторов.

2. Благодаря тому, что имеется три состояния поляризации, а не два, как у фотонов, в формуле (53.5) имеется лишний множитель $3/2$.

3. Вместо множителя c^{-3} в формуле (53.5) появляется множитель $u^{-3} = (u_l^{-3} + 2u_t^{-3})/3$, где u — усредненная скорость распространения упругих волн в кристалле.

4. Верхний предел интегрирования в формуле (53.5) равен *дебаевской частоте* ν_{\max} , а не бесконечен, как в случае фотонов. Как мы уже упоминали, эта частота по порядку величины равна u/l , где l — минимальное расстояние между атомами в решетке. Более точно в теории Дебая она определяется соотношением

$$\frac{12\pi V}{u^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu = 3N - 6 \approx 3N,$$

число осцилляторов в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$ получается из формулы (52.4), если ввести дополнительный множитель $3/2$ и заменить c^3 на u^3 . В итоге получаем

$$\nu_{\max} = u \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}. \quad (53.6)$$

Мы ограничиваемся при этом рассмотрением простых кристаллов, содержащих один атом в элементарной ячейке. Если в элементарной ячейке содержится n атомов (ионов), то нужно во всех последующих соотношениях заменить N на nN .

Введем в (53.5) новую переменную интегрирования x с помощью соотношения $h\nu/T = x$ и определим характеристическую температуру кристалла, или *температуру Дебая* θ , формулой

$$\theta = h\nu_{\max} = hu (3N/4\pi V)^{1/3}. \quad (53.7)$$

Тогда выражение (53.5) для внутренней энергии примет вид

$$U = \frac{12\pi T^4 V}{h^3 u^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + N\varepsilon_0, \quad (53.8)$$

где $\varepsilon_0 = 9h\nu_{\max}/8$ — энергия нулевых колебаний.

Рассмотрим два предельных случая: $T/\theta \gg 1$ и $T/\theta \ll 1$.

При высоких температурах $T \gg \theta$ имеем $x < \theta/T \ll 1$ и, разлагая в ряд e^x в знаменателе, получим

$$U = \frac{12\pi T^4 V}{h^3 u^3} \int_0^{\theta/T} x^2 dx + N\varepsilon_0 \approx \frac{4\pi\theta^3}{h^3 u^3} VT. \quad (53.9)$$

Подставляя значение θ из формулы (53.7), находим

$$U = 3NT, \quad C_V = 3N \quad (53.10)$$

в согласии с законом Дюлонга и Пти.

При низких температурах $T \ll \theta$ имеем

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (53.11)$$

(см. „Математическое приложение“, формула (VII.2)), откуда для энергии находим выражение, сходное с формулой Стефана – Больцмана для энергии светового излучения:

$$U = \frac{4\pi^5 V}{15h^3 u^3} T^4 + N\varepsilon_0 \quad (53.12)$$

и для теплоемкости

$$C_V = \frac{16\pi^5 V}{15h^3 u^3} T^3. \quad (53.13)$$

Этот результат хорошо согласуется с данными экспериментов*.

В промежуточной области температур выражение для внутренней энергии имеет вид

$$U = 3NTD\left(\frac{\theta}{T}\right) + N\varepsilon_0 \quad (53.14)$$

и для теплоемкости

$$C_V = 3N\left[D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{\theta}{T} D'\left(\frac{\theta}{T}\right)\right], \quad (53.15)$$

где

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (53.16)$$

— так называемая *функция Дебая*.

Заметим, что формула Дебая представляет собой интерполяционную формулу, строго говоря, верную только при $T \gg \theta$ и при $T \ll \theta$. Действительно, предположение о том, что закон дисперсии имеет вид $\nu = uf/2\pi$, справедливо только при малых частотах, т. е. при длинноволновых колебаниях. Тогда большое число атомов колеблется почти в одной фазе, и среду можно рассматривать как непрерывную. Поэтому при низких температурах, когда в сумме формулы (53.4) существенны лишь малые частоты, модель Дебая заведомо применима. С другой стороны, при очень высоких температурах все колебательные

* Полезно обратить внимание на то, что множитель h^3 в знаменателе выражения (53.13) представляет собой объем элементарной ячейки a , и измерение низкотемпературной теплоемкости кристалла позволяет еще одним способом определить a .

степени свободы возбуждены и вносят свой „классический“ вклад, равный T . Поэтому предположения о распределении частот несущественны, и теория Дебая опять приводит к хорошим результатам. В промежуточной области температур теория Дебая является сугубо приближенной и удовлетворительно согласуется с опытом только для простейших кристаллов. В общем же случае построение теории требует знания спектра частот кристалла, или дисперсионного уравнения.

Выражение (53.7) для дебаевской температуры $\theta = hv_{\max}$ показывает, что дебаевские температуры особенно высоки для прочных кристаллов, построенных из легких атомов, и низки для малопрочных кристаллов, построенных из тяжелых атомов, так как характерные частоты пропорциональны $\sqrt{\kappa/m}$, где κ — квазиупругая постоянная, а m — масса атомов. Эксперимент приводит, например, к следующим значениям θ в К: С (алмаз) — 1860, Ве — 1000, Fe — 453, Ag — 215, Na — 172, I — 106, Pb — 88.

Поэтому комнатные температуры являются высокими для таких веществ, как Pb, I, Na, и для них при этих температурах хорошо выполняется закон Дюлонга и Пти. Наоборот, для таких веществ, как алмаз, Ве и др., комнатные температуры являются низкими, и теплоемкость этих тел при комнатных температурах подчиняется закону T^3 .

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с динамикой кристаллической решетки. В приближении малых колебаний в энергии взаимодействия соседних атомов (ионов) учитываются только члены, квадратичные по смещению. При этом каждый из атомов решетки совершает движение, являющееся суперпозицией гармонических колебаний с частотами ν_k . Представим смещение некоторого атома $r(t)$ в виде

$$r(t) = \sum_k a(\nu_k) e^{2\pi i \nu_k t}; \quad (53.17)$$

из условия вещественности $r(t)$ имеем $a(\nu_k) = a^*(-\nu_k)$.

Средний квадрат смещения $r^2(t)$ равен согласно (53.17)

$$\overline{r^2(t)} = \sum_{k,l} a(\nu_k) a(\nu_l) \overline{\exp[2\pi i (\nu_k + \nu_l) t]} = \sum_k |a(\nu_k)|^2, \quad (53.18)$$

так как среднее значение экспоненты за большой промежуток времени T , который можно считать наибольшим общим кратным периодов ν_k^{-1} , равно δ_{kl} .

С другой стороны, учитывая, что при гармонических колебаниях средняя потенциальная и средняя кинетическая энергии одинаковы, для средней энергии выбранного атома находим

$$\bar{E} = m\bar{r}^2 = 4\pi^2 m \sum_{k,l} a(\nu_k) a(\nu_l) \nu_k \nu_l \overline{\exp[2\pi i(\nu_k + \nu_l)t]}$$

и, следовательно,

$$\bar{E} = 4\pi^2 m \sum_k \nu_k^2 |a(\nu_k)|^2. \quad (53.19)$$

Вследствие равноправия атомов решетки (мы для простоты ограничиваемся рассмотрением простых кристаллов с одинаковыми атомами) полная энергия в среднем равна

$$N\bar{E} = 4\pi^2 M \sum_k \nu_k^2 |a(\nu_k)|^2, \quad (53.20)$$

где M — масса кристалла.

Переходя к квантовомеханическому описанию, представим полную энергию кристалла как сумму энергий гармонических осцилляторов с частотами ν_k , равных

$$4\pi^2 M \nu_k^2 |a(\nu_k)|^2 = \left(n(\nu_k) + \frac{1}{2} \right) h\nu_k = \left(\frac{1}{e^{h\nu_k/T} - 1} + \frac{1}{2} \right) h\nu_k, \quad (53.21)$$

где $n(\nu_k)$ — число фононов с частотой ν_k . Из (53.21) находим

$$|a(\nu_k)|^2 = \frac{h}{4\pi^2 M \nu_k} \operatorname{cth} \left(\frac{h\nu_k}{2T} \right),$$

и для среднего квадрата смещения, переходя к интегрированию по дебаевскому спектру частот, получим

$$\overline{r^2(t)} = \frac{3hV}{\pi M u^3} \int_0^{\nu_{\max}} \operatorname{cth} \left(\frac{h\nu}{2T} \right) \nu d\nu = \frac{3T^2}{\pi h \rho u^3} \int_0^{\theta/T} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2} \right) x dx, \quad (53.22)$$

где ρ — плотность кристалла.

В предельных случаях находим:

1. $T \ll \theta$. Согласно формуле (VII.2) „Математического приложения“ имеем

$$\int_0^{\theta/T} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2} \right) x dx \approx 2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} + \frac{\theta^2}{2T^2} = \frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2.$$

Отсюда

$$\overline{r^2} = \frac{3\theta^2}{2\pi h \rho u^3} + \frac{\pi T^2}{h \rho u^3}. \quad (53.23)$$

При $T \rightarrow 0$ величина среднего квадрата смещения атома стремится к постоянному пределу $3\theta^2 / 2\pi\hbar\rho u^3$, что является следствием существования нулевых колебаний.

2. $T \gg \theta$. Пользуясь тем, что при малых x имеем $\text{cth}(x/2) \approx 2/x$, получим из (53.22)

$$\overline{r^2} = \frac{6\theta}{\pi\hbar\rho u^3} T. \quad (53.24)$$

Выражение (53.24) было использовано Линдеманом для получения интересного полуэмпирического соотношения между температурой Дебая θ и температурой плавления. Допустим, что плавление происходит при такой температуре $T_{\text{пл}}$, при которой $\sqrt{\overline{r^2}}$ составляет определенную долю ζ среднего расстояния между атомами. Тогда на основании (53.24) находим

$$\frac{6\theta T_{\text{пл}}}{\pi\hbar\rho u^3} = \zeta^2 l^2, \quad T_{\text{пл}} = \frac{\pi\hbar\rho u^3 \zeta^2}{6\theta} l^2.$$

Экспериментальная оценка показывает, что параметр ζ для большинства твердых тел заключен в пределах 0,2—0,25.

При высоких температурах смещения атомов в решетке становятся значительными, и начинают играть существенную роль эффекты ангармоничности колебаний, что приводит, в свою очередь, к изменениям термодинамических функций. В частности, явление теплового расширения кристаллических твердых тел получает рациональное объяснение только при учете ангармонических членов в потенциальной энергии. Для того чтобы раскрыть физическую сущность этого эффекта, рассмотрим в качестве простой модели „цепочку“, состоящую всего из двух атомов.

Будем сначала считать потенциальную энергию взаимодействия атомов, смещенных на расстояние $x = |r_1 - r_2| - l$ от равновесного положения, пропорциональной x^2 , $U(x) = m\omega^2 x^2 / 4$ (кривая 1 на рис. 71), тогда в силу четности функции распределения Больцмана $e^{-U(x)/T}$ среднее значение смещения равно нулю и не зависит от температуры. Следовательно, не зависят от температуры и средние расстояния между атомами в решетке, и тепловое расширение отсутствует.

Реальная кривая потенциальной энергии взаимодействия между атомами асимметрична (кривая 2 на рис. 71) — при сближении атомов силы отталкивания растут быстрее, чем силы притяжения при удалении атомов друг от друга.

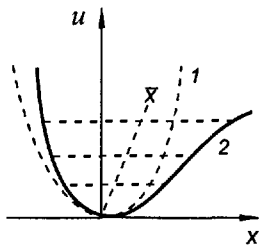


Рис. 71

Вследствие этого с ростом температуры и увеличением амплитуды колебаний силы отталкивания становятся более эффективными, чем силы притяжения, и среднее расстояние между атомами растет. Асимметрия потенциальной кривой в первом приближении может быть описана поправкой, пропорциональной x^3 :

$$U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{4} - \beta x^3.$$

Сила взаимодействия атомов равна

$$F(x) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{m\omega^2 x}{2} + 3\beta x^2.$$

Полагая в состоянии механического равновесия цепочки среднее значение силы взаимодействия равным нулю, получим

$$F(x) = -\frac{m\omega^2}{2} \bar{x} + 3\beta \overline{x^2} = 0, \quad \bar{x} = \frac{6\beta \overline{x^2}}{m\omega^2}.$$

Средний квадрат смещения в последнем выражении может быть вычислен в гармоническом приближении из классического закона равнораспределения $m\omega^2 x^2 / 4 = T / 2$. Отсюда находим

$$\bar{x} = \frac{12\beta}{m^2 \omega^4} T. \quad (53.25)$$

Среднее расстояние между атомами оказывается линейно зависящим от температуры, а коэффициент линейного расширения $\alpha = \frac{1}{a + \bar{x}} \frac{d\bar{x}}{dT} \approx$

$$\approx \frac{1}{a} \frac{d\bar{x}}{dT} \text{ почти постоянным и равным } \frac{12\beta}{m^2 \omega^4 a}.$$

Задачи.

1. Рассмотреть двумерный кристалл в приближении Дебая. Найти его внутреннюю энергию и теплоемкость.

$$\text{О т в е т. } U = \frac{4}{3} N\theta \left[1 + 3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{T/\theta} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right], \quad \theta = hu \left(\frac{N}{\pi\sigma} \right)^{1/2}, \quad \sigma \text{ — площадь кристалла.}$$

2. Вычислить средний квадрат смещения атома для одномерного и двумерного кристаллов. Как устранить возникающие расходимости?

3. Считая температуру Дебая известной функцией объема, вывести уравнение состояния дебаевского кристалла

$$P = \left(\frac{U}{\theta} - \frac{9}{4} N \right) \frac{d\theta}{dV}.$$

Какой вид это уравнение принимает, если считать среднюю скорость u не зависящей от объема? Рассмотреть предельные случаи $T/\theta \gg 1$ и $T/\theta \ll 1$.

$$\text{О т в е т. } P = \frac{3 N\theta}{4 V} - \frac{1}{3} \frac{U}{V}.$$

4. Вывести соотношение Грюнайзена между постоянной Грюнайзена $\lambda = \frac{V}{\theta} \frac{d\theta}{dV}$, изобарическим коэффициентом объемного расширения $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и изотермической сжимаемостью $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

$$\text{О т в е т. } \alpha_P = \lambda K_T C_V / V.$$

5. Показать, что для твердых кристаллов разность $C_P - C_V$ мала по сравнению с C_P .

§ 54. Вырожденный бозе-газ в отсутствие поля. Бозе-эйнштейновская конденсация

В §§ 52, 53 мы рассмотрели весьма специальные случаи бозе-газа: фотонный газ и фононный газ. Рассмотрим теперь одноатомный бозе-газ в отсутствие внешнего поля при низких температурах. Запишем формулу распределения Бозе – Эйнштейна

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1} \quad (54.1)$$

и выражения для полного числа частиц и внутренней энергии

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1}, \quad (54.2)$$

$$U = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1}. \quad (54.3)$$

Заметим прежде всего, что химический потенциал бозе-газа не может быть положительным, так как при $\mu > 0$ число частиц на основном уровне $\varepsilon_0 = 0$, а также на всех уровнях, удовлетворяющих условию $\varepsilon_i < \mu$, оказалось бы отрицательным — $e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} < 1$. С понижением температуры μ , оставаясь отрицательным, возрастает. Действительно, дифференцируя (54.2) по T , получаем

$$\mu'(T) = -T^{-1} \sum_i \frac{g_i (\varepsilon_i - \mu) e^{(\varepsilon_i - \mu)/T}}{[e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} - 1]^2} < 0.$$

Переход к интегрированию в выражении (54.2) должен быть произведен с известной осторожностью. Хотя расстояния между энергетиче-

ческими уровнями поступательного движения $\sim h^2 / mL^2$ всегда малы по сравнению с T (характеристическая температура поступательного движения $T_t \approx 0$; см. § 45), для бозе-газа нельзя просто заменить сумму в (54.2) интегралом. Действительно, интеграл, возникающий из суммы (54.2) при переходе к непрерывно меняющейся энергии ϵ , имеет вид

$$\int_0^{\infty} \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/T} - 1}, \text{ где } \rho(\epsilon) = AV\epsilon^{1/2} = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V\epsilon^{1/2}. \quad (54.4)$$

Легко видеть, что основной уровень $\epsilon_0 = 0$ вообще не вносит вклад в этот интеграл при низких температурах. Действительно, при переходе к интегрированию первый член суммы (54.2) должен быть заменен

интегралом $AV \int_0^{\epsilon'} d\epsilon \epsilon^{1/2} (e^{(\epsilon - \mu)/T} - 1)^{-1}$, где ϵ' лежит между $\epsilon_0 = 0$ и

$\epsilon_1 \sim h^2 / mL^2$. Мы убедимся ниже, что при низких температурах $|\mu|/T$ является макроскопически малой величиной порядка N^{-1} . По-

этому вклад уровня $\epsilon_0 = 0$ имеет порядок величины $AVT^{3/2} \int_0^{\epsilon'/T} dx \times$
 $\times x^{1/2} (e^x - 1)^{-1}$ и стремится к нулю вместе с T .

Между тем при низких температурах должно происходить накопление бозонов на уровне $\epsilon_0 = 0$. Это следует из того, что при низких температурах все N_i , кроме N_0 , экспоненциально убывают, а их сумма $\sum_{i \neq 0} N_i$, которая может быть с хорошей точностью заменена интегра-

лом (54.4), также стремится к нулю. Согласно условию нормировки это значит, что число частиц на основном уровне при таких температурах должно быть порядка N , и мы имеем $g_0(e^{-\mu/T} - 1)^{-1} \sim N$, $\mu \sim -g_0T/N$. Однако в термодинамическом пределе это значит, что $\mu \rightarrow -0$, и мы приходим к выводу, что должен существовать интервал достаточно низких температур $0 < T < T_0$, в котором химический потенциал в макроскопическом смысле должен считаться равным нулю.

Переходя к количественному рассмотрению, выделим в (54.2) вклад нулевого уровня и перейдем к интегрированию по остальным уровням. Формула (54.2) приобретает вид

$$N = \frac{g_0}{e^{-\mu/T} - 1} + AV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/T} - 1}. \quad (54.5)$$

Внутренняя энергия определяется только частицами с $\epsilon > 0$, и, переходя в (54.3) к интегрированию, получим

$$U = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}. \quad (54.6)$$

Заметим, что при любых температурах выше T_0 первое слагаемое в (54.5) макроскопически мало по сравнению со вторым (их отношение $\sim N^{-1}$), и в термодинамическом пределе им следует пренебречь. Уравнение

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad (54.7)$$

которое при этом возникает, может быть решено относительно μ только приближенными методами — численно или графически. При температуре T_0 химический потенциал становится макроскопически малым ($\sim N^{-1}$), и в термодинамическом пределе должен считаться равным нулю. Полагая в (54.7) $\mu = 0$ и $T = T_0$, получаем уравнение для нахождения T_0 :

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T_0} - 1} = AVT_0^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}, \quad (54.8)$$

откуда находим (см. формулу (VII.4) „Математического приложения“)

$$T_0 = \left(\frac{N}{2,33AV} \right)^{2/3} = 0,084 \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (54.9)$$

При $T < T_0$ химический потенциал бозе-газа остается макроскопически малым — в термодинамическом пределе равным нулю, а число частиц на основном уровне становится макроскопически большим — сравнимым с N . При этом выражение (54.7) при $\mu = 0$ определяет уже не полное число частиц, а число частиц N^* с $\varepsilon > 0$,

$$N^* = AVT^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = 2,33AVT^{3/2}, \quad (54.10)$$

а разность $N - N^* = N_0$ дает число частиц на основном уровне $\varepsilon_0 = 0$. Таким образом, граничная температура T_0 представляет собой ту температуру, ниже которой макроскопическая доля всех частиц начинает переходить на уровень $\varepsilon_0 = 0$. Выражения N^* и N_0 с помощью формул (54.8), (54.10) могут быть записаны в виде

$$\frac{N^*}{N} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (54.11)$$

При $T \rightarrow T_0$ имеем $N_0 \rightarrow 0$, $N^* \rightarrow N$, все частицы имеют положительные энергии. С понижением температуры ниже T_0 начинается переход макроскопической доли частиц на основной уровень $\varepsilon_0 = 0$, и при $T \rightarrow 0$ имеем $N_0 \rightarrow N$, $N^* \rightarrow 0$, все частицы оказываются на основном уровне. Это явление носит название *конденсации Бозе – Эйнштейна*, а температура T_0 называется *температурой конденсации*. Ясно, однако, что в отсутствие внешнего поля термин „конденсация“ употребляется в весьма условном смысле слова, и речь идет о конденсации в энергетическом (на уровень $\varepsilon_0 = 0$) или в импульсном (на уровень $p = 0$) пространстве, а не в реальном трехмерном пространстве. Совокупность частиц с $\varepsilon_0 = 0$ называют конденсатом, а частицы с $\varepsilon > 0$ — надконденсатными частицами.

Найдем внутреннюю энергию бозе-газа при $T \leq T_0$. Из (54.6) имеем, полагая $\mu = 0$:

$$U = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} - 1} = AVT^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = AVK_{3/2} T^{5/2};$$

пользуясь формулой (VII.6) „Математического приложения“, находим

$$U = 1,78 AVT^{5/2} = 31,6 \frac{m^{3/2} T^{5/2} V}{h^3}. \quad (54.12)$$

Найдем, далее, теплоемкость, энтропию и давление газа при $T \leq T_0$. Дифференцируя выражение (54.12) для внутренней энергии по температуре, находим

$$C_V = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = 4,45 AVT^{3/2} = 79 \frac{m^{3/2} T^{3/2} V}{h^3}, \quad (54.13)$$

и с помощью формулы (54.9) получаем

$$C_V = 1,92N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (54.14)$$

Для нахождения энтропии и давления определим предварительно Ω -потенциал

$$\Omega = -\frac{2}{3} U = -1,15 AVT^{5/2} = -21 \frac{m^{3/2} T^{5/2} V}{h^3}, \quad (54.15)$$

откуда

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{N, V} = -\frac{5}{2} \frac{\Omega}{T} = 52,5 \frac{m^{3/2} T^{3/2} V}{h^3}. \quad (54.16)$$

Сравнивая с (54.13), получим

$$S = \frac{2}{3} C_V = 1,28N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (54.17)$$

Для давления находим выражение

$$P = - \frac{\Omega}{V} = 1,15AT^{5/2} = 21 \frac{m^{3/2}}{h^3} T^{5/2}. \quad (54.18)$$

Таким образом, энтропия и теплоемкость бозе-газа стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$ в согласии с теоремой Нернста, а давление его не зависит от объема. В этом отношении бозе-газ сходен с насыщенным паром. Это сходство объясняется тем, что „конденсированные“ атомы в состоянии с $\epsilon_0 = 0$ не обладают импульсом и не вносят вклада в давление.

Исследуем теперь область температур, лежащих чуть выше точки конденсации $0 < (T - T_0)/T_0 \ll 1$. В этой области $N_0 = 0$ и $|\mu|/T \ll 1$. Однако в выражении

$$N = AVT^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x + |\mu|/T} - 1} \quad (54.19)$$

разложение по малому параметру $|\mu|/T$ оказывается невозможным, так как коэффициент при $|\mu|/T$ в этом разложении представляется расходящимся интегралом $\int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^x (e^x - 1)^{-2}$. Это свидетельствует о том, что правая часть (54.19) является неаналитической функцией $|\mu|/T$.

Преобразуем интеграл в (54.19) следующим образом:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x + |\mu|/T} - 1} = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x - |\mu|/T} x^{1/2} dx}{1 - e^{-x - |\mu|/T}} = \sum_{k=1}^{\infty} e^{-k - |\mu|/T} \int_0^{\infty} e^{-kx} x^{1/2} dx = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-k|\mu|/T}}{k^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-k|\mu|/T}}{k^{3/2}}. \end{aligned} \quad (54.20)$$

Сумму ряда в (54.20) вычислим с помощью формулы суммирования Эйлера (см. § 46). Вводя $y = |\mu|/T \ll 1$, имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-ky} k^{-3/2} &= - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-ky}}{k^{3/2}} + \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612 - \\ &- \int_1^{\infty} \frac{1 - e^{-ky}}{k^{3/2}} dk - \frac{1}{2}(1 - e^{-y}) - \frac{1}{4} \left[\left(\frac{3}{2} + y \right) e^{-y} - \frac{3}{2} \right] - \dots \end{aligned} \quad (54.21)$$

Легко видеть, что внеинтегральные члены в этом выражении представляют собой малые величины порядка y . Интеграл в (54.21) может быть преобразован следующим образом:

$$\int_1^{\infty} \frac{1 - e^{-ky}}{k^{3/2}} dk = \sqrt{y} \left[\int_0^{\infty} \frac{1 - e^{-z}}{z^{3/2}} dz - \int_0^y \frac{1 - e^{-z}}{z^{3/2}} dz \right],$$

и с точностью до малых первого порядка по y находим

$$\int_1^{\infty} \frac{1 - e^{-ky}}{k^{3/2}} dk = \sqrt{y} \int_0^{\infty} \frac{1 - e^{-z}}{z^{3/2}} dz - 2y + O(y^2). \quad (54.22)$$

Интеграл $\int_0^{\infty} \frac{1 - e^{-\alpha z}}{z^{3/2}} dz$ легко может быть вычислен путем дифференцирования по

параметру α и оказывается равным $2\sqrt{\pi\alpha}$. Полагая $\alpha = 1$ и подставляя результат последовательно в (54.22), (54.21) и (54.20), получим

$$\Lambda = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[2,612 - 2\sqrt{\frac{\pi|\mu|}{T}} + O\left(\frac{|\mu|}{T}\right) \right].$$

Уравнение (54.19) приобретает вид

$$N = AVT^{3/2} \left[2,33 - \pi\sqrt{\frac{|\mu|}{T}} \right],$$

откуда, учитывая (54.9), получаем для химического потенциала в этой области

$$\mu = -0,54T \left[1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \right]^2. \quad (54.23)$$

Дифференцируя (54.23) по температуре, находим, что в интересующей нас области $0 < (T - T_0)/T_0 \ll 1$

$$\begin{aligned} \mu'(T) &= -0,54 \left(1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \right) \left(1 + 2\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \right), \\ \mu''(T) &= -\frac{0,81}{T} \left[3\left(\frac{T_0}{T}\right)^3 - \left(1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \right) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \right]. \end{aligned}$$

Так как при $T < T_0$ химический потенциал в термодинамическом пределе должен считаться тождественно равным нулю вместе со всеми производными (рис. 72), то мы приходим к выводу, что в точке конденсации $T = T_0$ сам химический потенциал и его первая производная меняются непрерывно, $\mu(T_0 + 0) = \mu(T_0 - 0) = 0$ и $\mu'(T_0 + 0) = \mu'(T_0 - 0) = 0$, а вторая производная $\mu''(T)$ имеет скачок

$$|\mu''|_{T_0} = \mu''(T_0 + 0) - \mu''(T_0 - 0) = -\frac{2,43}{T_0}. \quad (54.24)$$

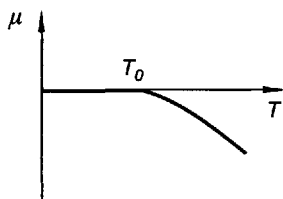


Рис. 72

График, изображенный на рис. 72, подходит к оси T в точке $T = T_0$, имея горизонтальную касательную и меняя в этой точке лишь кривизну.

Рассмотрим теперь вопрос о характере фазового перехода в точке $T = T_0$. Внутренняя энергия согласно формуле (54.6) в точке $T = T_0$ меняется непрерывно, так как функция $\mu(T)$ стремится к нулю и при $T \rightarrow T_0 + 0$, и при $T \rightarrow T_0 - 0$.

Для теплоемкости C_V , дифференцируя (54.6) по T , получаем выражение

$$C_V = \frac{AV}{T} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} e^{(\varepsilon - \mu)/T} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \mu' \right) d\varepsilon}{(e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1)^2}, \quad (54.25)$$

из которого следует (ввиду того, что $\mu(T_0 + 0) = 0$ и $\mu'(T_0 + 0) = 0$), что скачок теплоемкости в точке $T = T_0$ отсутствует. Наконец, дифференцируя (54.25) по температуре, находим, что производная $\partial C_V / \partial T$ имеет в точке $T = T_0$ скачок, равный

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{T_0} = \frac{AV\mu_0''}{T_0} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} e^{\varepsilon/T_0} d\varepsilon}{(e^{\varepsilon/T_0} - 1)^2} = AVT_0^{3/2} \mu_0'' \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} e^x dx}{(e^x - 1)^2}.$$

Используя выражение (54.24), формулу (VII.7) „Математического приложения“ и выражение (54.9) для T_0 , находим

$$\left[\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{T_0} \right] = - \frac{3,66N}{T_0}. \quad (54.26)$$

Таким образом, бозе-эйнштейновская конденсация для газа свободных бозонов оказывается фазовым переходом третьего рода.

Заметим, что имеется и несколько иная точка зрения (см. [10]). Если рассматривать частицы, находящиеся на уровне $\varepsilon_0 = 0$, и частицы, находящиеся на уровнях $\varepsilon > 0$, как две разные „фазы“, то конденсацию следует рассматривать как фазовый переход первого рода, так как она сопровождается скачкообразным изменением внутренней энергии и энтропии (внутренняя энергия и энтропия конденсированной фазы равна нулю). Такая интерпретация требует, однако, изменения в определении понятия фазы, так как при обычных фазовых переходах первого рода фазы пространственно разделены, в то время как при бозе-эйнштейновской конденсации в газе свободных бозонов такое разделение отсутствует. В связи с этим вопрос об отнесении бозе-эйнштейновской конденсации к фазовым переходам первого или третьего рода становится, в сущности, терминологическим.

Реально конденсацию бозе-газа наблюдать не удастся, так как уже при температуре значительно выше T_0 любой бозе-газ, кроме гелия, кристаллизуется. Интересно, однако, отметить, что He_2^4 — единственная бозе-жидкость, существующая при температурах, близких к 0 К, имеет при температуре 2,19 К точку фазового перехода в сверхтекучее состояние. Эта температура близка к температуре T_0 , рассчитанной по формуле (54.9) в пренебрежении взаимодействием молекул. Мы рас-

смотрим в § 69 приближенную теорию неидеального бозе-газа и увидим, что она действительно приводит к свойству сверхтекучести.

Подчеркнем существенное различие в поведении при низких температурах газа бозонов и газа классических Больцмановских частиц. И для тех и для других принцип Паули не имеет места, и поэтому с понижением температуры и те и другие частицы должны скапливаться на нижнем энергетическом уровне $\varepsilon_0 = 0$. Однако в классическом газе доля частиц, находящихся на нулевом уровне, равна

$$\frac{g_0}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/T}} \approx \frac{g_0}{AVT^{3/2} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx}.$$

Как мы уже неоднократно подчеркивали, статистическая термодинамика есть асимптотическая теория, выводы которой справедливы только в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$. Поэтому доля частиц, определяемых последним уравнением, при любых конечных температурах должна рассматриваться как нулевая. В противоположность этому, в газе бозонов доля частиц, находящихся на нулевом уровне, равна $g_0 / N(e^{-\mu/T} - 1)$ и еще для конечных температур $T \leq T_0$ эта доля становится макроскопически большой, т. е. сравнимой с единицей (точнее, как видно из (54.11), она имеет порядок величины $1 - (T/T_0)^{3/2}$).

Таким образом, конденсация Бозе – Эйнштейна представляет собой явление специфическое для бозонов*, связанное с принципом неразличимости частиц и особыми свойствами распределения Бозе – Эйнштейна — полюсным характером слагаемого $g_0(e^{-\mu/T} - 1)^{-1}$.

З а д а ч и.

1. Изобразить семейство кривых $\mu(N/V)$ при разных фиксированных температурах для бозе-газа.

2. Построить на PV -плоскости изотермы и адиабаты вырожденного бозе-газа. Что происходит с этими кривыми в пределе $T \gg T_0$?

3. Построить изобары и адиабаты бозе-газа на TV -плоскости. Рассмотреть переход к максвелл-Больцмановскому газу.

§ 55. Бозе-газ во внешнем поле

Ситуация, рассмотренная в предыдущем параграфе для свободных бозонов, может существенно измениться при наличии внешнего поля. Физически ясно, что при понижении температуры ($T \rightarrow 0$ К) бозоны должны накапливаться вблизи точек, в которых потенциал $\mathcal{U}(x, y, z)$

* Отметим, что бозе-конденсация происходит только в системе с фиксированным числом бозонов ($N = \text{const}$). В фотонном и фононном газах химический потенциал тождественно равен нулю, и конденсация не происходит ни при каких температурах.

имеет минимальные значения, в связи с чем бозе-эйнштейновская конденсация должна приобретать черты обычной конденсации в трехмерном пространстве. Рассмотрим для простоты бозе-газ в одномерном поле $U(z)$, определенном в полупространстве $0 \leq z < \infty$ и нормированном условием $U(0) = 0$. Формулы для числа частиц и внутренней энергии (см. § 37) следует теперь писать в виде

$$N^* = \frac{4\pi\sigma}{h^3} \iint \frac{p^2 dp dz}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad U = \frac{4\pi\sigma}{h^3} \iint \frac{\varepsilon p^2 dp dz}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad (55.1)$$

где $\varepsilon = p^2 / 2m + U(z)$ и $\sigma = \iint dx dy$, а N^* есть полное число частиц при $T \gg T_0$ и число частиц с $\varepsilon > 0$ при $T \leq T_0$. Перейдем в формулах (55.1) к интегрированию по переменным ε и z . Якобиан перехода к εz -плоскости есть

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon} \right)_z = \sqrt{\frac{m}{2[\varepsilon - U(z)]}},$$

и для N^* и U получаем выражения

$$N^* = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad U = \int_0^\infty \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}, \quad (55.2)$$

где плотность числа состояний $\rho(\varepsilon)$ уже не выражается формулой $AV\varepsilon^{v/2}$, справедливой в отсутствие поля (см. (54.4)), а равна

$$\rho(\varepsilon) = B \int_0^{\tilde{u}(\varepsilon)} \sqrt{\varepsilon - U(z)} dz, \quad (55.3)$$

где $\tilde{u}(\varepsilon)$ — функция, обратная $U(z)$, и $B = 4\sqrt{2\pi} m^{3/2} h^{-3}$.

Температура конденсации при наличии поля определяется условием $N^* = N$ при $\mu = 0$, $T = T_0$. Отсюда

$$N = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T_0} - 1}.$$

Для теплоемкости C_V получаем из (55.2) выражение

$$C_V = \frac{1}{T} \int_0^\infty \frac{\varepsilon e^{\varepsilon(\varepsilon - \mu)/T} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \mu' \right) \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{(e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1)^2},$$

откуда для скачка теплоемкости при $T = T_0$ имеем

$$[C_V]_{T_0} = \frac{\mu'(T_0 + 0)}{T_0} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon) e^{\varepsilon/T_0} d\varepsilon}{(e^{\varepsilon/T_0} - 1)^2}. \quad (55.4)$$

Величину $\mu'(T_0 + 0)$ находим, дифференцируя N^* в (55.2) по T при $T > T_0$ и переходя к пределу $T \rightarrow T_0 + 0$:

$$\mu'(T_0 + 0) = - \lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ \mu \rightarrow 0}} \frac{\int_0^{\infty} \frac{(\varepsilon - \mu) e^{(\varepsilon - \mu)/T} \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{(e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1)^2}}{T \int_0^{\infty} \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{(e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1)^2}}. \quad (55.5)$$

Изучим вопрос о сходимости интегралов, входящих в формулы (55.4) и (55.5), при малых ε . Как видно из (55.3), при малых ε существенны только малые значения z . Пусть при малых z потенциал $U(z)$ стремится к нулю как z^n ($n > 0$), т. е. $U(z) \approx az^n$.

Тогда $\tilde{U} \approx (\varepsilon/a)^{1/n}$, и по формуле (55.3) находим

$$\rho(\varepsilon) \approx B \int_0^{(\varepsilon/a)^{1/n}} (\varepsilon - az^n)^{1/2} dz.$$

Следовательно, при малых ε плотность числа состояний имеет порядок $\varepsilon^{1/2+1/n}$. Интегралы в правой части (55.4) и в числителе выражения (55.5) сходятся при любых n (подынтегральная функция имеет при $\varepsilon \rightarrow 0, \mu \rightarrow 0$ порядок $\varepsilon^{1/n-1/2}$). Подынтегральная функция интеграла, стоящего в знаменателе формулы (55.5), имеет порядок $\varepsilon^{-3/2+1/n}$, и интеграл сходится при $n < 2$. Для таких потенциалов $\mu'_0(T_0 + 0) \neq 0$ существует скачок теплоемкости в точке бозе-конденсации, и мы имеем дело с фазовым переходом второго рода.

Для потенциалов, убывающих при $z \rightarrow 0$, как z^2 или быстрее, фазовый переход при $T \rightarrow T_0$ остается, как и для газа свободных бозонов, переходом третьего рода. Вычисление скачка $(\partial C_V / \partial T)_V$ в точке конденсации (см. [11]) показывает, что этот скачок бесконечен. В этом отношении газ свободных бозонов ($n \rightarrow \infty$) представляет собой исключительный случай, когда скачок $(\partial C_V / \partial T)_V$ оказывается конечным.

Рассмотрим вопрос о пространственном распределении частиц бозе-газа при наличии поля $U(z)$. Плотность числа частиц с $\varepsilon > 0$ может быть найдена из формулы (55.1) для N^* , если в этой формуле не выполнять интегрирования по z . Переходя к интегрированию по безразмерной кинетической энергии $x = p^2/2mT$, получим

$$\begin{aligned}
 n^*(z) &= \frac{dN^*}{\sigma dz} = \frac{4\pi\sqrt{2m}^{3/2}T^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\mu/T} - 1} = \\
 &= 2 \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{k=0}^\infty \frac{e^{k[\mu - U(z)]/T}}{k^{3/2}}
 \end{aligned}$$

(см. вывод (54.20)), что приводит к более или менее плавной зависимости n^* от z . При $T < T_0$ возникает помимо n^* слагаемое $n_0(z)$ — плотность частиц конденсата, которая имеет вид

$$n_0(z) = N_0 \delta(z) = (N - N^*) \delta(z),$$

так как конденсат образуют частицы с $p = 0$ и $z = 0$. Этот результат имеет, однако, весьма приближенный характер, так как по мере уплотнения частиц конденсата начинают играть все более существенную роль, во-первых, квантовомеханические эффекты, ограничивающие возможность такого уплотнения, связанные с соотношениями неопределенности, и, во-вторых, наличие сил отталкивания между частицами, делающее газ неидеальным. Задача о поведении даже слабо неидеального бозе-газа во внешнем поле является весьма сложной и до сих пор нерешенной. Можно, однако, ожидать, что некоторое нарастание плотности числа частиц в окрестности минимума потенциала будет иметь место и при учете сил взаимодействия.

Задачи.

1. Бозе-газ находится в одномерном поле с потенциалом $U(z) = \alpha z$. Найти температуру конденсации и скачок теплоемкости.

$$\text{Ответ. } T_0 = \left(\frac{0,084 \alpha N}{B} \right)^{2/5}, \quad [C_V]_{T_0} = -3,19N.$$

2. То же самое для поля $U(z) = \alpha z^2$. Найти дополнительно скачок величины $\partial C_V / \partial T$.

$$\text{Ответ. } T_0 = 2 \left(\frac{6N}{\pi^3 B} \right)^{1/2} \alpha^{1/4}, \quad B = \frac{4\sqrt{2}\pi m \alpha^{3/2}}{h^3},$$

$$[C_V]_{T_0} = 0, \quad \left[\frac{\partial C_V}{\partial T} \right]_{T_0} = \infty.$$

§ 56. Электрон в периодическом поле

Мы переходим к изучению свойств ферми-газа. Так как многие конкретные приложения теории, например свойства металлов и полупроводников, связаны с поведением ферми-газа в кристаллических решетках, нам понадобятся некоторые сведения из квантовой механики, которые мы кратко изложим в этом параграфе (подробнее см. [12, 13]).

Пренебрегая в нулевом приближении колебаниями ионов кристаллической решетки, мы должны будем рассмотреть движение электронов в пространственно-периодическом поле, обладающем тем свойством, что существуют три некопланарных вектора \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$), определяющих положение некоторого узла соседних ячеек по отношению к аналогичному узлу ячейки, выбранной за основную. Например, для простой кубической решетки векторы \mathbf{a}_i ортогональны друг к другу и равны по модулю постоянной решетки a . Положение любого узла решетки дается тогда вектором $\mathbf{l} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, где n_1, n_2, n_3 — целые числа. Мы считаем решетку безграничной, чтобы избежать рассмотрения граничных эффектов.

Потенциальная энергия инвариантна при трансляции на любой вектор решетки \mathbf{l} , $\mathcal{U}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \mathcal{U}(\mathbf{r})$. Запишем уравнение Шредингера для данной задачи

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E - \mathcal{U}(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (56.1)$$

Вследствие инвариантности $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ по отношению к трансляциям на векторы \mathbf{a}_i , справедлива *теорема Блоха*: решение (56.1) имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = u_p(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}, \quad (56.2)$$

где функция $u_p(\mathbf{r})$ является периодической, $u_p(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_p(\mathbf{r})$.

Доказательство теоремы Блоха является весьма простым в случае, если значение энергии E не вырождено. Вследствие инвариантности уравнения Шредингера (56.1) по отношению к трансляциям на векторы \mathbf{a}_i имеем

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = \lambda(\mathbf{a}_i) \psi(\mathbf{r}),$$

причем из условия нормировки $|\lambda(\mathbf{a}_i)| = 1$. В результате двух трансляций на \mathbf{a}_i и \mathbf{a}_k волновая функция умножается на $\lambda(\mathbf{a}_i) \lambda(\mathbf{a}_k)$, причем должно выполняться равенство

$$\lambda(\mathbf{a}_i) \lambda(\mathbf{a}_k) = \lambda(\mathbf{a}_i + \mathbf{a}_k).$$

Учитывая условие нормировки, находим

$$\lambda(\mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{a}_i},$$

и тем самым справедливость теоремы Блоха доказана. В случае, если уровень энергии E вырожден, теорема Блоха остается справедливой и может быть доказана с помощью разложения функций $\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$ по системе ортонормированных функций $\psi_l(\mathbf{r})$ ($k, l = 1, 2, \dots, g_E$), где g_E — кратность вырождения уровня E , с последующей диагонализацией унитарной матрицы этого преобразования $\psi_l(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = C_{lk}^{(i)} \psi_k(\mathbf{r})$ (см. задачу к этому параграфу).

Вектор p в выражении (56.2) называется *квазиимпульсом* и определен с точностью до слагаемого K такого, что для любой трансляции на вектор решетки l выполняется равенство

$$e^{iKl} = 1, \quad Kl = L \cdot 2\pi$$

(L — целое число). Квазиимпульс можно, однако, сделать однозначно определенным, выбирая, например, в качестве p тот из векторов $p + K$, который имеет наименьшую длину.

Функции $u_p(r)$ удовлетворяют уравнению

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla - ip)^2 + E - U(r) \right] u_p(r) = 0. \quad (56.3)$$

Уравнение (56.3) имеет, как правило, несколько решений $u_{p_i}(r)$, соответствующих энергиям $E_i(p)$. Зависимость $E_i = E_i(p)$ называется *дисперсионным уравнением*. Чрезвычайно важно, что во многих случаях, в зависимости от вида периодического поля, допустимые значения $E_i(p)$ и $E_{i+1}(p)$ не перекрываются. Это значит, что спектр энергий в случае периодического поля состоит из ряда чередующихся зон разрешенных значений энергии, разделенных зонами запрещенных энергий. В пределах каждой зоны энергия $E_i(p)$ является функцией проекций квазиимпульса. Если количество электронов мало и температура не чересчур велика, то большинство электронов имеет энергии, близкие к минимальному значению $E_i(p)$. Мы можем в этом случае разложить функцию $E_i(p)$ в ряд Тейлора по степеням p_α и ограничиться квадратичными членами разложения, принимая дно зоны за начало отсчета

$$E_i(p) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_i}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} p_\alpha p_\beta = \frac{1}{2} (m_i^{-1})_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \quad (56.4)$$

(по α и β предполагается суммирование).

Тензор $(m_i^{-1})_{\alpha\beta}$ называется *тензором обратной эффективной массы*. В частности, в изотропной модели $(m_i^{-1})_{\alpha\beta} = m_i^{-1} \delta_{\alpha\beta}$ формула (56.4) принимает вид $E_i(p) = p^2 / 2m_i$, аналогичный виду кинетической энергии свободных частиц. Величина m_i называется *эффективной массой* для i -й зоны. Следует подчеркнуть, что m_i , конечно, не совпадает с истинной массой частиц и даже может оказаться отрицательной.

Задачи.

1. Распространить доказательство теоремы Блоха на случай вырожденных уровней.

2. Рассмотреть электрон в одномерном периодическом поле, состоящем из ряда δ -образных эквидистантных ям (модель Кронига - Пенни) $U(x) = - \sum_{n=-\infty}^{\infty} u_0 \delta(x - na)$.

Найти: а) связь между квазиимпульсом p и волновым вектором $k = (-2mE/\hbar^2)^{1/2}$; б) уравнение для разрешенных зон; в) уравнение дисперсии при $ka \ll 1^*$.

О т в е т. а) $\cos pa = \text{ch } ka - \kappa \text{ sh } ka / 2k$;

$$\text{б) } \text{ch}(ka - \text{arth}(\kappa / 2k)) < (1 - \kappa^2 / 4k^2)^{-1/2};$$

$$\text{в) } E = (\hbar^2 / ma^2)(1 - \kappa a / 2 - \cos pa)(1 - \kappa a / 6)^{-1}, \quad \kappa = mU_0 / \hbar^2.$$

§ 57. Вырожденный ферми-газ. Электронный газ в металле

Мы рассмотрим в этом параграфе газ свободных фермионов в сосуде с объемом V . Применение этой модели к конкретному случаю электронного газа в металле основано на двух допущениях.

Во-первых, предполагается, что число электронов в нижней энергетической зоне меньше половины числа уровней, так что электроны могут приобретать энергию, переходя на более высокие уровни в той же зоне (более высокие зоны отделены от нижней зоны интервалом энергий, большим по сравнению с T , и в рассмотрение не входят).

Во-вторых, рассмотрение ведется в рамках изотропной модели, так что энергия частиц считается равной $\varepsilon = p^2 / 2m$, где m — эффективная масса, которая для электронов в металле мало отличается от их истинной массы.

Рассмотрим вначале ферми-газ при температуре абсолютного нуля — полностью вырожденный ферми-газ.

Изучим поведение фермиевского множителя $f(\varepsilon) = (e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1)^{-1}$ при $T \rightarrow 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1)^{-1} = \sigma(\mu_0 - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{при } \varepsilon < \mu_0, \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (57.1)$$

В формуле (57.1) величина $\mu_0 = \mu(T=0)$ — предельное значение химического потенциала при $T \rightarrow 0$, а $\sigma(x)$ — ступенчатая функция (см. „Математическое приложение“, формула VIII.5). Распределение Ферми — Дирака, приведенное в § 37

$$N_i = g_i f(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}, \quad (57.2)$$

принимает при $T \rightarrow 0$ вид

$$\frac{N_i}{g_i} = \sigma(\mu_0 - \varepsilon_i) = \begin{cases} 1 & \text{при } \varepsilon_i < \mu_0, \\ 0 & \text{при } \varepsilon_i > \mu_0 \end{cases} \quad (57.3)$$

* Задача предложена Г. Л. Коткиным.

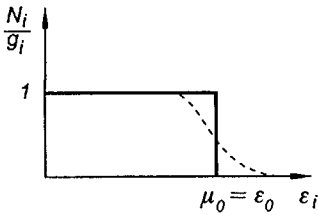


Рис. 73

и изображается ступенчатым графиком (рис. 73).

Физический смысл (57.3) очевиден. При $T = 0$ фермионы заполняют самые низкие энергетические уровни. Однако по принципу Паули каждое состояние может быть занято только одним фермионом, и поэтому уровни до некоторого максимального ε_{\max} при $T = 0$ являются занятыми, причем для

этих уровней числа заполнения на одну ячейку N_i/g_i равны единице, а для вышележащих уровней они равны нулю. Как видно из (57.3), максимальная энергия фермионов ε_{\max} при $T = 0$ — она называется *граничной энергией Ферми* — совпадает с предельным значением химического потенциала μ_0 .

Для вычисления термодинамических величин при $T = 0$ заметим, что в импульсном пространстве фермионы также заполняют все состояния с импульсами от нуля до максимального импульса p_{\max} . Число квантовых состояний в интервале импульсов от p до $p + dp$ равно $g4\pi p^2 dpVh^{-3}$, где g — кратность спинового вырождения. Имея в виду электронный газ, будем полагать $g = 2$. Число электронов с импульсами от нуля до максимального импульса p_{\max} равно

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_{\max}} p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} p_{\max}^3. \quad (57.4)$$

Отсюда для граничного импульса — *импульса Ферми* — имеем

$$p_{\max} = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} h, \quad (57.5)$$

а для энергии Ферми ε_{\max} находим выражение

$$\mu_0 = \varepsilon_{\max} = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}. \quad (57.6)$$

Наконец, полная энергия газа равна

$$U_0 = \frac{4\pi V}{mh^3} \int_0^{p_{\max}} p^4 dp = \frac{4\pi V}{5mh^3} p_{\max}^5; \quad (57.7)$$

подставляя значения p_{\max} из (57.5), находим

$$U_0 = \frac{3}{5} N\varepsilon_{\max}. \quad (57.8)$$

Согласно уравнению состояния идеального газа $PV = \frac{2}{3} U$ находим давление ферми-газа при $T = 0$

$$P_0 = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (57.9)$$

Таким образом, даже при температуре абсолютного нуля давление электронного газа отлично от нуля и, более того, весьма велико по сравнению с давлением идеального классического газа при комнатных температурах $P = NT/V$. Подстановка численных значений $N/V \sim (10^{22}—10^{23}) \text{ см}^{-3}$ в формулу (57.9) дает $P_0 \sim (10^4—10^5) \text{ атм}$. Это обстоятельство является, разумеется, следствием того, что электроны не находятся в покое даже при $T = 0$.

Как видно из (57.8), средняя энергия электронов при $T = 0$, равная U/N , составляет $\frac{3}{5} \varepsilon_{\max}$ и средняя квадратичная скорость $\sqrt{v^2}$ равна

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3}{5} \frac{P_{\max}}{m}} = \sqrt{\frac{3}{5} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3}} \frac{\hbar}{m}.$$

Подстановка численных данных в эту формулу приводит к значениям средней квадратичной скорости порядка $(10^7—10^8) \text{ см/с}$.

Все полученные выше формулы приближенно применимы не только при $T = 0$, но и при достаточно низких температурах. Условием применимости этих формул, очевидно, является малость отношения T/μ . Действительно, при температурах, отличных от нуля, часть электронов переходит с уровней, лежащих ниже границы Ферми $\varepsilon = \mu_0$, на уровни, лежащие выше этой границы. В результате этого ступенька (см. рис. 73) расплывается и превращается в штриховую кривую, изображенную на том же рисунке. Из формулы распределения Ферми – Дирака (57.2) легко видеть, что полуширина распределения $\Delta\varepsilon \sim T$, и для применимости всех ранее выведенных формул необходимо выполнение неравенства

$$T \ll T_0 = \mu_0 = \varepsilon_{\max},$$

где T_0 естественно назвать температурой вырождения электронного газа (ср. § 37). Численная оценка величин ε_{\max} и T_0 приводит к значениям $\varepsilon_{\max} \sim 10^{-19} \text{ Дж}$ и $T_0 \sim (10^4—10^5) \text{ К}$. Следовательно, электронный газ в металлах при любых температурах вплоть до точки плавления остается вырожденным.

Условие вырожденности электронного газа можно записать также, используя выражение (57.5), в виде

$$\frac{N}{V} \gg \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2mT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (57.10)$$

Следует отдать себе ясный отчет в том, что все указанные выше свойства вырожденного ферми-газа — огромное внутреннее давление, большие средние скорости, высокая температура вырождения — объясняются тем, что фермиевская „ступенька“ на рис. 73 является крайне „вытянутой“ в горизонтальном направлении, если в качестве единицы энергии берется среднее расстояние между уровнями.

Действительно, при низких температурах число занятых уровней энергии $\sim N/2$ и даже для куска металла в 1 см^3 составляет 10^{22} — 10^{23} . Ясно, что отношение ширины зоны размытия $2T$ к μ представляет собой долю числа электронов, участвующих в тепловом движении, и оно является весьма малым вплоть до точки плавления металла. Сказанным объясняется известная трудность, с которой столкнулась классическая теория теплоемкости металлов, основанная на распределении Максвелла – Больцмана.

Если рассматривать электроны проводимости в металле как классический электронный газ, то согласно закону равномерного распределения энергии по степеням свободы эти электроны должны были бы дать добавочный вклад в теплоемкость, равный $3N/2$. В действительности вклад электронов в теплоемкость металла при комнатной температуре оказывается меньше этого значения на два порядка. Кроме того, оказывается, что электронная теплоемкость C_e зависит от температуры, точнее, C_e прямо пропорциональна T . Эти факты необъяснимы в статистике Максвелла – Больцмана и могут быть поняты лишь с точки зрения статистики Ферми – Дирака.

Малая теплоемкость электронного газа качественно объясняется тем, что при низких температурах $T \ll T_0$ в тепловом движении принимают участие только те электроны, энергия которых близка к границе Ферми ε_{\max} . Так как их доля мала — порядка отношения ширины размытости распределения Ферми $2T$ к μ_0 , то вклад их в теплоемкость оказывается малым, $C_e \sim \frac{3}{2} N \frac{2T}{\mu_0}$, и линейно зависит от T .

Перейдем к количественному рассмотрению. Будем опять исходить из уже известных формул

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1},$$

$$U = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1},$$

где в случае электронного газа $A = 4\pi (2m/h^2)^{3/2}$. Покажем, что при низких температурах $T \ll \mu_0$ химический потенциал может быть исключен из этих формул. В „Математическом приложении“, п. X, вычислены интегралы

$$M_n = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^n d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1} \quad (57.11)$$

при условии $T/\mu \ll 1$ и показано, что с точностью до членов $\sim (T/\mu)^2$

$$M_n = \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[1 + \frac{\pi^2 n(n+1)}{6} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (57.12)$$

Тогда выражение для N принимает вид

$$\frac{N}{AV} = M_{1/2} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (57.13)$$

При $T = 0$ мы вновь находим, подставляя значение A ,

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}.$$

При $T \neq 0$ уравнение (57.13) может быть переписано в виде

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2 \right].$$

В малом слагаемом $(\pi^2/8)(T/\mu)^2$ мы можем положить $\mu \approx \mu_0$, тогда с точностью до величин $\sim (T/\mu_0)^2$ получаем

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (57.14)$$

Для нахождения внутренней энергии разделим U на N (см. стр. 280)

$$\frac{U}{N} = \frac{M_{3/2}}{M_{1/2}} = \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2} \approx \frac{3}{5} \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (57.15)$$

и при помощи формулы (57.14) с точностью до членов $\sim (T/\mu_0)^2$ получим

$$U = \frac{3}{5} N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (57.16)$$

Отсюда для теплоемкости электронного газа находим выражение

$$C_e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{\mu_0} \quad (57.17)$$

в соответствии с опытом и качественной оценкой, сделанной в начале параграфа.

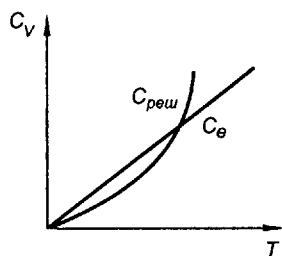


Рис. 74

Заметим, что хотя электронная теплоемкость существенно меньше классической теплоемкости решетки $3N$, она даже становится больше решеточной теплоемкости при достаточно низкой температуре, так как в этой области $C_{реш} \sim T^3$ (см. § 53), а $C_e \sim T$ (рис. 74). В выражение (57.17) неявно входит объем элементарной ячейки (формула (57.6)) и, следовательно, измерение теплоемкости электронного газа позволяет найти этот объем и показать, что он равен h^3 .

Для того чтобы найти энтропию и давление электронного газа, определим Ω -потенциал. Согласно (57.16) и (57.13)

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{2}{3}U = -\frac{2}{5}N\mu \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right] = \\ &= -\frac{4}{15}AV\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (57.18)$$

Отсюда энтропия газа с точностью до членов $\sim (T/\mu_0)^2$ равна

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{\pi^2}{3} AV\mu_0^{3/2} \frac{T}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{\mu_0}. \quad (57.19)$$

Мы видим, что энтропия и теплоемкость электронного газа стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$ в согласии с теоремой Нергста.

Давление электронного газа равно

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{5} \frac{N\mu}{V} \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{2}{5} \frac{N\mu_0}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right] = P_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

где P_0 — давление газа при $T = 0$ из формулы (57.9).

У читателя мог бы возникнуть естественный вопрос, насколько законно при столь высоких плотностях и давлениях считать электронный газ идеальным и пренебрегать взаимодействием между частицами. Будем рассматривать электронный газ на фоне компенсирующего его заряд газа ядер (именно так обстоит дело и в металлах, и в квазинейтральной плазме). Энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядрами, отнесенная к одному электрону, имеет порядок Ze^2/a , где a — среднее расстояние между электронами и ядрами, $a \sim (ZV/N)^{1/3}$. Для невырожденного электронного газа критерий идеальности заключался бы в требовании, чтобы энергия взаимодействия была мала по сравнению со средней кинетической энергией, имеющей порядок величины T , откуда следует $N/V \ll T^3/Z^2e^6$, т. е. критерий идеальности выполнялся бы для достаточно разреженного газа. Для сильно вырожденного газа средняя кинетическая энергия имеет порядок $\mu_0 \sim \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$, и она пропорциональна более высокой степени плотности N/V , чем кулоновская энергия. Поэтому критерий идеальности имеет вид

$$\frac{N}{V} \gg \gamma Z^2 \left(\frac{me^2}{\hbar^2} \right)^3 \quad (57.20)$$

(γ — численный коэффициент $\sim 10^2 - 10^3$), т. е. вырожденный электронный газ является тем более идеальным, чем он более плотен.

Нетрудно проверить, что для электронов в металле критерий (57.20) не выполняется, поэтому и согласие с опытом вычислений, сделанных в рамках модели идеального ферми-газа, является весьма приближенным и только качественным. Значительно лучше критерий идеальности выполняется в некоторых плотных звездах — так называемых белых карликах. Заметим, что при достаточно высокой плотности электронный газ становится не только идеальным и вырожденным, но и релятивистским. Для этого требуется, чтобы граничный импульс Ферми стал сравним с mc . Согласно (57.5) получаем при этом

$$\frac{N}{V} \gtrsim \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^3 \sim 3 \cdot 10^{32} \text{ см}^{-3}. \quad (57.21)$$

В связи с этим в астрофизических приложениях часто приходится рассматривать релятивистский сильно вырожденный электронный газ (см. задачу 3 к этому параграфу).

Сравним в заключение графики (рис. 75) распределения Бозе – Эйнштейна (1), Ферми – Дирака (2) и Максвелла – Больцмана (3) при низких температурах. Функция распределения Бозе – Эйнштейна име-

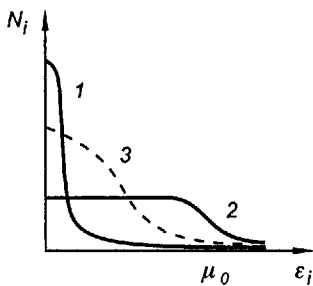


Рис. 75

ет резкий максимум при $\epsilon = 0$ — явление бозе-эйнштейновской конденсации — и экспоненциально убывает с ростом ϵ . Кривая распределения Ферми — Дирака имеет пологое плато при $\epsilon < \mu_0$, после чего идет вниз также по показательному закону. В области малых чисел заполнения обе кривые почти совпадают друг с другом и с кривой распределения Максвелла — Больцмана. Последняя кривая проведена штриховой линией, чтобы указать на то, что она имеет смысл только в области малых чисел заполнения и, соот-

ветственно, высоких энергий.

З а д а ч и.

1. Изобразить на PV -плоскости изотермы и адиабаты ферми-газа.
2. Изобразить на TV -плоскости изобары и адиабаты ферми-газа.
3. Найти внутреннюю энергию и давление полностью вырожденного ($T = 0$) ультрарелятивистского ферми-газа.

$$\text{О т в е т. } U = \frac{3}{8} \left(\frac{6}{g} \right)^{1/2} hcN \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad P = \frac{1}{8} \left(\frac{6}{g} \right)^{1/2} hc \left(\frac{N}{V} \right)^{4/3}.$$

4. Найти связь между равновесным радиусом R и массой M звезды — белого карлика, в которой основной вклад в давление вносит полностью вырожденный электронный газ (газ нерелятивистский).

$$\text{О т в е т. } RM^{1/3} = \text{const.}$$

§ 58. Электроны в полупроводнике

Энергетический спектр электронов в чистом полупроводнике состоит из ряда зон. Первая — валентная зона и вторая — зона проводимости отделены друг от друга щелью, ширина которой Δ имеет порядок величины (0,5—3) эВ. Более высокие зоны не играют никакой роли в физических явлениях в полупроводниках, и в дальнейшем мы их не рассматриваем. При температуре абсолютного нуля уровни нижней зоны полностью заняты электронами, а уровни зоны проводимости — свободны, так что кристалл не обладает проводимостью. С повышением температуры часть электронов переходит на уровни зоны проводимости, а в валентной зоне возникают вакантные места — „дырки“. Под действием электрического поля электроны в верхней зоне могут теперь приобретать энергию и двигаться в направлении, противоположном полю, а дырки — в направлении поля. Кристалл приобретает проводимость — она называется *собственной проводимостью*, — которая является суммой электронной и дырочной проводимостей.

Математическое оформление идеи о дырках в валентной зоне может быть проведено следующим образом. Запишем условие нормировки для полного числа электронов

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1} + \sum_\alpha \frac{g_\alpha}{e^{(\varepsilon_\alpha - \mu)/T} + 1} = \sum_i g_i, \quad (58.1)$$

где индексом i обозначаются уровни валентной зоны, а индексом α — уровни зоны проводимости. Последнее равенство в (58.1) следует из того, что полное число электронов N при температуре абсолютного нуля как раз заполняет валентную зону (мы убедимся ниже, что уровень Ферми μ_0 лежит в запрещенной зоне, т. е. выше „потолка“ валентной зоны). Переносим слагаемое $\sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}$ в правую часть

(58.1), получим

$$\sum_\alpha \frac{g_\alpha}{e^{(\varepsilon_\alpha - \mu)/T} + 1} = \sum_i g_i \left(1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1} \right) = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\mu - \varepsilon_i)/T} + 1}. \quad (58.2)$$

В правой части (58.2) стоит число дырок в валентной зоне, а само равенство (58.2) выражает *условие электронейтральности*: число электронов в зоне проводимости n_e равно числу дырок в валентной зоне n_p . Переходя к интегрированию, мы ограничимся случаем изотропной модели с квадратичным законом дисперсии. В этом случае выражения для числа электронов и числа дырок в единице объема и в интервале энергий $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ можно записать в виде

$$\frac{dn_e}{d\varepsilon_e} = A_e \frac{\varepsilon_e^{1/2}}{e^{(\varepsilon_e + \Delta - \mu)/T} + 1}, \quad \frac{dn_p}{d\varepsilon_p} = A_p \frac{\varepsilon_p^{1/2}}{e^{(\mu + \varepsilon_p)/T} + 1}, \quad (58.3)$$

где $A_e = 4\pi \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2}$, $A_p = 4\pi \left(\frac{2m_p}{h^2} \right)^{3/2}$ (m_e и m_p — эффективные

массы электронов в валентной зоне и в зоне проводимости) и энергии ε_e и ε_p мы отсчитываем от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно ($\varepsilon_e + \Delta$ — энергия электрона в зоне проводимости, отсчитываемая, так же как и ε_p , от потолка валентной зоны (рис. 76)).

На графике зависимости $dn/d\varepsilon$ от ε (рис. 77) штриховыми линиями изображены плотности числа уровней в валентной зоне $\varepsilon < 0$ и в зоне проводимости $\varepsilon > \Delta$, а сплошными — плотности чис-

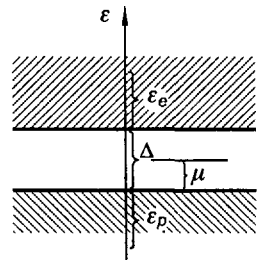


Рис. 76

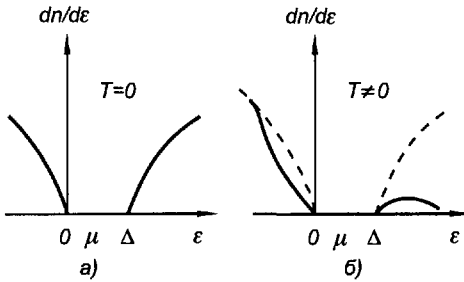


Рис. 77

ла электронов в той и другой зоне. Разность ординат сплошной и штриховой кривой для валентной зоны дает плотность числа дырок. При $T = 0$ обе кривые совпадают и число дырок равно нулю (рис. 77, а). Интегрируя выражения (58.3), мы получим полные плотности числа электронов и числа дырок n_e и n_p . Ввиду быстрой сходимости интегралов, верхний предел интегрирования может быть заменен на ∞ .

Допустим, кроме того, что выполняются два неравенства $e^{(\Delta - \mu)/T} \gg 1$ и $e^{\mu/T} \gg 1$, позволяющие заменить в правых частях (58.3) функцию распределения Ферми – Дирака максвелл-больцмановской экспонентой. Мы увидим далее, что оба эти неравенства эквивалентны и выполняются при любых реально достижимых температурах. Физическое объяснение этого заключается в том, что при любых температурах вплоть до точки плавления числа заполнения электронов и дырок малы по сравнению с единицей, и поэтому газ электронов в зоне проводимости и газ дырок в валентной зоне являются невырожденными. Интегрируя выражения (58.3), получаем

$$n_e = A_e e^{(\mu - \Delta)/T} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/T} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = 2 \left(\frac{2\pi m_e T}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - \Delta)/T}, \quad (58.4)$$

$$n_p = A_p e^{-\mu/T} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/T} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = 2 \left(\frac{2\pi m_p T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/T}. \quad (58.5)$$

Используя условие электронейтральности $n_e = n_p$, находим химический потенциал

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} T \ln \left(\frac{m_e}{m_p} \right). \quad (58.6)$$

Так как эффективные массы m_e и m_p одного порядка величины, то второе слагаемое в (58.6) мало по сравнению с первым, и уровень Ферми с хорошей точностью лежит в середине запрещенной зоны. Условия невырожденности газов электронов и дырок $e^{(\Delta - \mu)/T} \gg 1$ и $e^{\mu/T} \gg 1$ становятся совпадающими и приводят к неравенству $e^{\Delta/2T} \gg 1$, которое выполняется вплоть до $T \lesssim 10^3$ К.

Перемножая выражения (58.4), (58.5) и учитывая условие $n_e = n_p$, находим

$$n_e = n_p = 2 \left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/2T},$$

где $m = (m_e m_p)^{1/2}$.

Не представляет труда вычислить внутреннюю энергию, теплоемкость и другие термодинамические функции полупроводников, что мы и предлагаем сделать читателю в качестве задачи к этому параграфу.

Свойства полупроводников очень сильно изменяются при наличии в них примесей. Различают два типа примесных атомов.

Атомы — *доноры* имеют в своем составе слабосвязанные электроны. Эти электроны вследствие теплового движения могут поступать в зону проводимости и обуславливать примесную электронную проводимость.

Атомы — *акцепторы* легко присоединяют к себе добавочный электрон. Если эти электроны поступают из валентной зоны, то в ней образуются дырки, обуславливающие примесную дырочную проводимость. И в том, и в другом случае *примесная проводимость*, как правило, во много раз превосходит собственную проводимость. За дальнейшими подробностями относительно свойств полупроводников с примесями мы отсылаем читателя к специальной литературе [12, 14].

Заметим в заключение, что простая картина двух зон, разделенных щелью $\Delta = \text{const}$, возникает только в одноэлектронном приближении. Если учесть взаимодействие электронов, то в следующем приближении ширина щели становится функцией плотности n . Это существенно меняет термодинамические свойства полупроводника и в некоторых моделях (см. задачу к § 80) может привести к „захлопыванию“ щели и к возникновению фазового перехода в металлическое состояние.

Задача.

Найти электронно-дырочную внутреннюю энергию и теплоемкость чистого полупроводника. Сравнить последнюю с теплоемкостью кристаллической решетки.

Отв. $U = 2 \left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/2T} (3T + \Delta),$

$$C = 2 \left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/2T} \left[\frac{15}{2} + 3\frac{\Delta}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \right].$$

§ 59*. Магнетизм электронного газа

Рассмотрим электронный газ, находящийся в магнитном поле с напряженностью H [15]. Наличие поля вызывает два эффекта. Один из них — это ориентация магнитных спиновых моментов вдоль направления поля, рассмотренный нами в приближении статистики Максвелл-

ла – Больцмана в § 51. Из формулы (51.11) при слабых полях и высоких температурах имеем

$$M = M_0 \frac{\mu_B H}{T} = \chi H.$$

Электронный газ обладает, однако, кроме того, диамагнитным моментом, направленным в сторону, противоположную внешнему полю. Заметим прежде всего, что диамагнитный эффект имеет чисто квантовое происхождение и в классическом электронном газе он отсутствует. Это следует из того, что сила Лоренца, действующая на частицу в магнитном поле $\mathbf{f} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}, \mathbf{H}]$, перпендикулярна направлению скорости и, следовательно, не совершает над частицей работу. Поэтому его энергия, если не учитывать потенциальную энергию спина $\mu_B H$, приводящую к парамагнитному эффекту, не зависит от поля, и магнитный момент $\mu = -\partial \epsilon / \partial H = 0$.

Однако, как обнаружил в 1930 г. Л. Д. Ландау, в квантовомеханической теории магнетизма дело обстоит иначе. Дело в том, что в постоянном магнитном поле заряд движется по винтовым линиям, ось которых совпадает с направлением поля. По этой причине движение электрона в направлении поля инфинитно и, следовательно, неквантовано. Движение же электрона в плоскости, перпендикулярной полю, происходит по окружности с ларморовской частотой $\omega_L = eH / mc$ и, являясь финитным, оказывается квантованным.

Как показал Л. Д. Ландау (см. [7]), уровни энергии электрона в постоянном магнитном поле, направленном по оси Oz , определяются формулой

$$\epsilon(p_z, H) = \mu_B H(2n + 1) + \frac{p_z^2}{2m} \pm \mu_B H \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (59.1)$$

где $\mu_B H(2n + 1)$ — квантованные уровни „поперечной“ части кинетической энергии, а $p_z^2 / 2m$ — ее неквантованная „продольная“ часть. Благодаря квантованию „поперечной“ энергии кинетическая энергия электрона оказывается зависящей от напряженности магнитного поля. Уровни энергии (59.1), благодаря наличию неквантованной части $p_z^2 / 2m$, образуют сплошной энергетический спектр, а число состояний с фиксированным n и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$ равно

$$\rho(p_z) dp_z = \frac{v}{h^2} \frac{eH}{c} dp_z.$$

Запишем выражение для Ω -потенциала электронного газа следующим образом:

$$\Omega(\mu, H, T) = -T \sum_{(q)} \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon(q))/T}), \quad (59.2)$$

где символом (q) обозначена совокупность аргументов p_z, n, s (спин), от которых зависит энергия, и символ $\sum_{(q)}$ означает суммирование по n

и по двум направлениям спина и интегрирование по p_z :

$$\sum_{(q)} \dots = \sum_s \sum_{n=0}^{\infty} \int dp_z \rho(p_z) \dots$$

Для дифференциала $\Omega(\mu, H, T)$ имеем согласно формуле (38.19) выражение $d\Omega = -S dT - MV dH - N d\mu$, с помощью которого число частиц, намагниченность M и магнитная восприимчивость $\kappa = M/H$ могут быть найдены по формулам

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, H}, \quad M = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, \mu}, \quad \kappa = - \frac{1}{VH} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, \mu}.$$

Заметим, что, пользуясь формулой (59.1) для энергии, мы рассматриваем совместно и диамагнитный (первый член в (59.1)) и парамагнитный ($\pm \mu_B H$) эффекты. В выражении (59.2) трудно непосредственно осуществить предельный переход $T \rightarrow 0$, так как подынтегральное выражение становится в этом пределе разрывным.

Для наших целей важно преобразовать сумму (59.2) в некоторый контурный интеграл в плоскости вспомогательного комплексного аргумента λ . Используем формулы (XII.3), (XII.4) и (XII.5) „Математического приложения“. При помощи формулы (XII.3) приведем выражение (59.2) к виду

$$\Omega(\mu, H, T) = - \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \frac{\pi \lambda T}{\sin \pi \lambda T} \frac{\sum_{(q)} e^{\lambda[\mu - \varepsilon(q)]}}{\lambda^2} d\lambda,$$

а затем, используя (XII.4), найдем

$$\Omega(\mu, H, T) = - \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sum_{(q)} e^{\lambda[\xi T + \mu - \varepsilon(q)]}}{4 \operatorname{ch}^2(\xi/2)}. \quad (59.3)$$

В этой формуле уже легко совершить предельный переход $T \rightarrow 0$; интегрируя по ξ , получаем

$$\begin{aligned}\Omega(\mu, H, 0) &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} d\lambda \frac{\sum_{(q)} e^{\lambda[\mu-\varepsilon(q)]}}{\lambda^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{4 \operatorname{ch}^2(\xi/2)} = \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} d\lambda \frac{\sum_{(q)} e^{\lambda[\mu-\varepsilon(q)]}}{\lambda^2}.\end{aligned}\quad (59.4)$$

Изменив в (59.3) порядок интегрирования и учитывая (59.4) с заменой $\mu \rightarrow \mu + \xi T$, находим

$$\Omega(\mu, H, T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\Omega(\mu + T\xi, H, 0)}{4 \operatorname{ch}^2(\xi/2)} = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \frac{\Omega(\eta, H, 0)}{4 \operatorname{ch}^2(\eta - \mu/2T)}.$$

Отсюда следует важное свойство Ω -потенциала: зависимость от μ при температуре T однозначно определяется зависимостью Ω от μ при $T = 0$. Следовательно, для термодинамического описания электронного газа достаточно знать $\Omega(\mu, H, T)$ при $T = 0$. Имеем согласно формулам (59.4) и (XII.4)

$$\Omega(\mu, H, 0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} d\lambda \frac{\sum_{(q)} e^{\lambda(\mu-\varepsilon(q))}}{\lambda^2} = -\sum_{(q)} (\mu - \varepsilon(q)) \sigma(\mu - \varepsilon(q)).$$

Проведем в этом выражении сначала суммирование по n и по двум направлениям спина. Легко заметить, что разность $\mu - \varepsilon$ для значения квантового числа $n - 1$ и спина, направленного по полю, будет равна такой же разности для значения n и спина, направленного против поля (для всех значений n):

$$\begin{aligned}\mu - (2n - 1)\mu_{\text{ВН}} - \mu_{\text{ВН}} - \frac{p_z^2}{2m} &= \mu - (2n + 1)\mu_{\text{ВН}} + \mu_{\text{ВН}} - \frac{p_z^2}{2m} = \\ &= \mu - 2n\mu_{\text{ВН}} - \frac{p_z^2}{2m}.\end{aligned}$$

Благодаря этому все слагаемые суммы по n удваиваются, кроме члена суммы с $n = 0$ и спином, направленным против поля, и мы получим

$$\Omega(\mu, H, 0) = -\frac{V}{h^2} \frac{eH}{c} \int \left[\mu - \frac{p_z^2}{2m} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\mu - 2n\mu_{\text{ВН}} - \frac{p_z^2}{2m} \right) \right] dp_z,$$

причем благодаря опущенному в этом выражении множителю $\sigma\left(\mu - 2n\mu_{\text{ВН}} - \frac{p_z^2}{2m}\right)$ интегрирование в каждом члене суммы ведется по

промежутку между двумя нулями подынтегральной функции от $-\sqrt{2m(\mu - 2n\mu_{BH})}$ до $+\sqrt{2m(\mu - 2n\mu_{BH})}$.

Для значений μ в интервале $2l\mu_{BH} < \mu < (2l+1)\mu_{BH}$, где l — целое число, выполняя интегрирование, получаем

$$-\Omega(\mu, H, 0) = N\mu_{BH} \left[\left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} + 2 \sum_{n=1}^l \left(\frac{\mu - 2n\mu_{BH}}{\mu_0} \right)^{3/2} \right], \quad (59.5)$$

где через μ_0 обозначен химический потенциал электронного газа в отсутствие магнитного поля и при температуре $T = 0$:

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}.$$

Для наших целей удобнее переписать выражение (59.5) в виде

$$-\Omega(\mu, H, 0) = N\mu_0 \left(\frac{\mu_{BH}}{\mu_0} \right)^{5/2} \left[\left(\frac{\mu}{\mu_{BH}} \right)^{3/2} + 2 \sum_{n=1}^l \left(\frac{\mu}{\mu_{BH}} - 2n \right)^{3/2} \right]. \quad (59.6)$$

Введем следующие обозначения:

$$x = \frac{\mu(H, 0)}{\mu_{BH}}, \quad R_a(x) = ax^{a-1} + 2a \sum_{n=1}^{\infty} (x-2n)^{a-1} \sigma(x-2n). \quad (59.7)$$

Дифференцируя выражение для функции $R_a(x)$, получим

$$\begin{aligned} \frac{dR_a}{dx} = a & \left[(a-1)x^{a-2} + 2(a-1) \sum_{n=1}^{\infty} (x-2n)^{a-2} \sigma(x-2n) \right] + \\ & + 2a \sum_{n=1}^{\infty} (x-2n)^{a-1} \delta(x-2n), \end{aligned}$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Отсюда видно, что при любых $a > 1$ имеет место соотношение $dR_a/dx = aR_{a-1}$, но при $a \leq 1$ производная функции $R_a(x)$ обращается в бесконечность при $x = 2l$ (l — целое число), а сама $R_a(x)$ испытывает в этих точках скачки — конечные при $a = 1$ и бесконечные при $a < 1$.

Подставляя (59.7) в формулу (59.6), получим

$$-\Omega(\mu, H, 0) = \frac{2}{5} N\mu_0 \left(\frac{\mu_{BH}}{\mu_0} \right)^{5/2} R_{5/2}(x),$$

откуда находим

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, H} = N \left(k \frac{\mu_B H}{\mu_0} \right)^{3/2} R_{3/2}(x), \quad (59.8)$$

$$\kappa(H, 0) = - \frac{1}{VH} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\mu, T} = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\mu_0} \left(\frac{\mu_B H}{\mu_0} \right)^{1/2} [R_{5/2}(x) - x R_{3/2}(x)]. \quad (59.9)$$

Из формулы (59.8) следует

$$\mu_0 / \mu_B H = [R_{3/2}(x)]^{2/3}, \quad (59.10)$$

и, используя определение (59.7), находим

$$\frac{\mu(H, 0)}{\mu_0} = x [R_{3/2}(x)]^{-2/3}. \quad (59.11)$$

Наконец, подставляя значение (59.10) в (59.9), получаем

$$\frac{\kappa(H, 0)}{\kappa_0} = [R_{5/2}(x) - x R_{3/2}(x)] \{R_{3/2}(x)\}^{-1/3}, \quad (59.12)$$

где

$$\kappa_0 = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\mu_0}.$$

Формулы (59.10) — (59.12) дают в параметрическом виде зависимость $\mu(H, 0) / \mu_0$ и $\kappa(H, 0) / \kappa_0$ от $\mu_0 / \mu_B H$ (рис. 78), т. е. от напряженности магнитного поля при температуре абсолютного нуля. Из этих формул видно, что поведение величин $\mu(H, 0) / \mu_0$ и $\kappa(H, 0) / \kappa_0$

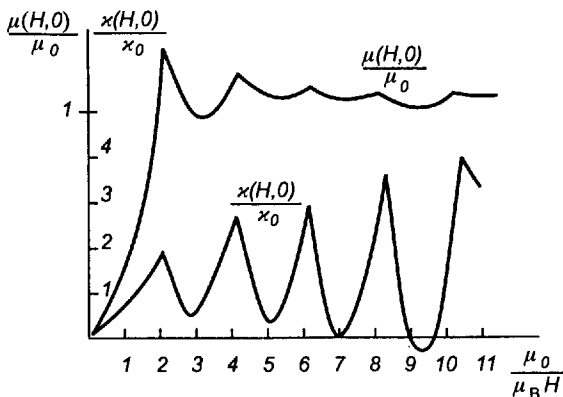


Рис. 78

определяется свойствами функций $R_{5/2}(x)$ и $R_{3/2}(x)$. Так как производная функции $R_{3/2}(x)$, равная $\frac{3}{2} R_{1/2}(x)$, имеет разрывы (бесконечные) в точках $x = 2l$, то на графике рис. 78 наблюдаются характерные пики. Мы видим, что как $\mu(H, 0)$, так и $\kappa(H, 0)$ являются осциллирующими функциями от $\mu_0 / \mu_B H$. С уменьшением напряженности поля H колебания химического потенциала $\mu(H, 0)$ быстро затухают и при $\mu_0 / \mu_B H \sim 10$ химический потенциал μ практически достигает своего предельного значения μ_0 .

Восприимчивость $\kappa(H, 0)$ испытывает более значительные колебания. Как видно из рис. 78, в некоторых диапазонах значений H восприимчивость становится отрицательной, что свидетельствует о преобладании диамагнитного эффекта над парамагнитным. Критические поля $H = H_l$, при которых функции $\mu(H, 0)$, $\kappa(H, 0)$ испытывают разрывы производных, определяются из условия

$$x_l = \frac{\mu(H_l, 0)}{\mu_B H_l} = 2l.$$

Мы можем теперь установить связь между периодом осцилляции восприимчивости ΔH_l и напряженностью поля H_l , при котором эта осцилляция наблюдается. Запишем формулы:

$$\frac{\mu(H_l, 0)}{\mu_B H_l} = 2l, \quad \frac{\mu(H_l + \Delta H_l, 0)}{\mu_B (H_l + \Delta H_l)} = 2(l - 1).$$

Беря разность этих выражений и учитывая относительно слабую зависимость $\mu(H, 0)$ от H (особенно при больших l), получим

$$\frac{\mu(H_l, 0)}{H_l} - \frac{\mu(H_l + \Delta H_l, 0)}{H_l + \Delta H_l} = 2\mu_B,$$

или

$$\frac{\left(\mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial H} H_l\right)(H_l + \Delta H_l) - \left[\mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial H} (H_l + \Delta H_l)\right] H_l}{H_l(H_l + \Delta H_l)} = 2\mu_B,$$

откуда окончательно находим правило

$$\frac{2H_l(H_l + \Delta H_l)}{\Delta H_l} = \frac{\mu_0}{\mu_B} = \text{const},$$

которое хорошо согласуется с данными эксперимента.

Рассмотрим два предельных случая.

Случай сильных полей: $x = \frac{\mu}{\mu_{BH}} < 2$.

Как видно из графика на рис. 78, в области $0 < x < 2$, что соответствует интервалу $0 < \frac{\mu_0}{\mu_{BH}} < [R_{3/2}(2)]^{2/3} = 4,5^{1/3}$, исчезают характерные для слабых полей осцилляции химического потенциала и восприимчивости, и $\mu(H, 0)$ и $\kappa(H, 0)$ монотонно убывают с ростом поля. Эта область не представляет практического интереса и едва ли достижима.

Формула (59.7) при $0 < x < 2$ дает

$$R_{5/2}(x) = \frac{5}{2} x^{3/2}, \quad R_{3/2}(x) = \frac{3}{2} x^{1/2},$$

и, используя (59.10) — (59.12), находим

$$\frac{\mu(H, 0)}{\mu_0} = \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} x^{2/3}, \quad \frac{\kappa(H, 0)}{\kappa_0} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} x^{4/3}, \quad \frac{\mu_0}{\mu_{BH}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} x^{1/3}.$$

Исключая из этих формул параметр x , получаем

$$\frac{\mu(H, 0)}{\mu_0} = \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_0}{\mu_{BH}}\right)^2, \quad \frac{\kappa(H, 0)}{\kappa_0} = \frac{8}{27} \left(\frac{\mu_0}{\mu_{BH}}\right)^4.$$

Случай слабых полей: $x \gg 1$. Выведем асимптотические выражения для функций $R_a(x)$ при больших значениях аргумента x . По формуле (59.7) имеем

$$\begin{aligned} a^{-1} R_a(2l) &= (2l)^{a-1} + 2^a [1^{a-1} + 2^{a-1} + \dots + (l-1)^{a-1}] = \\ &= 2^a \sum_{n=1}^l n^{a-1} - (2l)^{a-1}. \end{aligned}$$

Воспользуемся для оценки этого выражения формулой суммирования Эйлера

$$\sum_{n=0}^l f(n) = \int_0^l f(x) dx + \frac{1}{2} [f(0) + f(l)] + \dots$$

Имеем согласно этой формуле

$$\sum_{n=0}^l n^{a-1} = \frac{l^a}{a} \left(1 + \frac{a}{2l} + \dots\right),$$

откуда получим для больших значений x

$$R_a(x) = x^a \left[1 + \frac{a(a-1)}{3x^2} + \dots \right].$$

Вычисляем по формулам (59.11) и (59.12)

$$\frac{\mu(H, 0)}{\mu_0} \approx 1 - \frac{1}{6x^2}, \quad \kappa(H, 0) \approx 1 - \frac{1}{20x^2}, \quad x = \frac{\mu_0}{\mu_{BH}}.$$

Исключая x , получаем

$$\frac{\mu(H, 0)}{\mu_0} \approx 1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\mu_{BH}}{\mu_0} \right)^2, \quad \frac{\kappa(H, 0)}{\kappa_0} \approx 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\mu_{BH}}{\mu_0} \right)^2.$$

В области низких температур $T \ll \mu_{BH}$ зависимость $\kappa(H, T)$ и $\mu(H, T)$ от магнитного поля имеет качественно тот же характер, что и при абсолютном нуле, только пики при значениях параметра $x = 2l$ с повышением температуры исчезают и заменяются плавными переходами с шириной порядка T/μ_{BH} . При повышении температуры ширина этих переходных областей растет, кривые сглаживаются и характерный для сильных полей осциллирующий характер кривых смягчается.

Рассмотрим предельный случай высоких температур $T \gg \mu_0$. В этом случае, как мы убедимся ниже, μ/T является большим по абсолютной величине отрицательным числом и $e^{(\mu - \varepsilon)/T} \ll 1$. Удобно поэтому, не пользуясь общей интегральной формулой, непосредственно вычислить $\Omega(\mu, H, T)$ по формуле (59.2). Имеем, подставляя $\varepsilon(q)$ из (59.1) и переходя к интегрированию,

$$\begin{aligned} -\Omega(\mu, H, T) &= T \sum_{(q)} e^{\beta(\mu - \varepsilon(q))} = e^{\mu/T} \frac{V}{h^2} \frac{eHT}{c} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\mu_{BH}} + \\ &+ e^{-\beta\mu_{BH}}) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mu_{BH}(2n+1)} e^{-\beta p_z^2/2m} dp_z. \end{aligned}$$

Выполняя интегрирование

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_z^2/2m} dp_z = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} = (2\pi m T)^{1/2}$$

и суммирование

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mu_{BH}(2n+1)} = (e^{\mu_{BH}/T} - e^{-\mu_{BH}/T})^{-1},$$

получим

$$-\Omega(\mu, H, T) = \frac{V}{4} \left(\frac{8\pi m}{h^2} \right)^{3/2} T^{5/2} e^{\mu/T} \frac{\mu_B H}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{T}.$$

Отсюда имеем

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, H} = \frac{V}{4} \left(\frac{8\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T} \frac{\mu_B H}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{T}$$

и, логарифмируя, находим химический потенциал

$$\mu = -T \ln \left\{ \frac{V}{4N} \left(\frac{8\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\mu_B H}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{T} \right\}. \quad (59.13)$$

Последняя формула показывает, что $\mu(H, T)/T$ действительно при $T \gg \mu_0$ и любых H является большим отрицательным числом. Аналогично имеем

$$M(H, T) = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\mu, T} = \\ = \frac{T^{5/2}}{4N} \left(\frac{8\pi m}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T} \left[\frac{\mu_B H}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{T} - \left(\frac{\mu_B H}{T} \right)^2 \operatorname{sh}^{-2} \frac{\mu_B H}{T} \right].$$

Исключая μ и вводя максимальное намагничение единицы объема $M_0 = N\mu_B/V$, получим

$$\frac{M(H, T)}{M_0} = \frac{T}{\mu_B H} \left[1 - \frac{2\mu_B H/T}{\operatorname{sh}(2\mu_B H/T)} \right]. \quad (59.14)$$

Последняя формула выведена для высоких температур с учетом как диамагнитного, так и парамагнитного эффектов. В то время как выражение (51.11) приводит к насыщению в сильных полях (кривая 1, рис. 79) ($M \rightarrow M_0$ при $H \rightarrow \infty$), выражение (59.14) приводит к монотонному убыванию намагничения M в сильных полях $M \sim H^{-1}$ (кривая 2, рис. 79). Естественно, всякие следы осцилляций для величин $\mu(H, T)/\mu_0$ и $\chi(H, T)/\chi_0$ при высоких температурах полностью стираются.

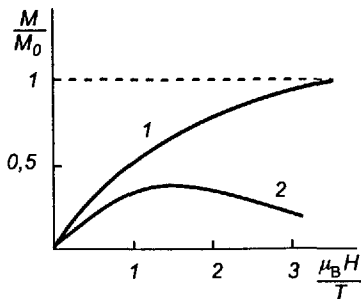


Рис. 79

Рассмотрим в заключение этого параграфа простую физически наглядную интерпретацию эффекта де Гааза – ван Альфена. Мы будем при этом рассмат-

ривать более общую анизотропную модель металла и убедимся в том, что экспериментальное изучение осцилляции магнитной восприимчивости позволяет получить важные сведения о форме анизотропной поверхности Ферми (см. подробнее [12]).

Уровни энергии финитного движения электронов в магнитном поле в квазиклассическом приближении, которое для большинства металлов пригодно при любых достижимых полях, определяются правилом квантования Зоммерфельда – Бора

$$\oint P_{\perp} dr = nh, \quad (59.15)$$

где P_{\perp} — компонента обобщенного импульса в плоскости XOY , перпендикулярная H . Вычислим интеграл в левой части, пользуясь нормировкой вектор-потенциала

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0,$$

откуда

$$P_x = p_x - \frac{eH}{c}y, \quad P_y = p_y.$$

Так как координата x является циклической, то $P_x = \text{const}$ и $dy = \frac{c}{eH} dp_x$. Отсюда находим $P_{\perp} dr = P_x dx + P_y dy = P_x dx + \frac{c}{eH} p_y dp_x$.

Интеграл по замкнутому контуру от первого слагаемого равен нулю в силу $P_x = \text{const}$, и мы получаем

$$\oint P_{\perp} dr = \frac{c}{eH} \oint p_y dp_x = \frac{c}{eH} S(\varepsilon, p_z),$$

$S(\varepsilon, p_z)$ — площадь сечения поверхности $\varepsilon = \text{const}$ плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. Условие квантования энергии (59.15) принимает при этом вид

$$\frac{c}{ehH} S(\varepsilon, p_z) = n.$$

Период осцилляций восприимчивости, в зависимости от величины H^{-1} , определяется, очевидно, условием $\Delta n = 1$ (при этом заканчивается заполнение новой орбитали). Отсюда находим

$$\Delta(H^{-1}) = \frac{eh}{cS(\varepsilon, p_z)}. \quad (59.16)$$

Осцилляционный характер зависимости восприимчивости от H смазывается наличием функциональной зависимости S от p_z . Ясно, что основной вклад в осцилляционные эффекты вносят те значения p_z , при

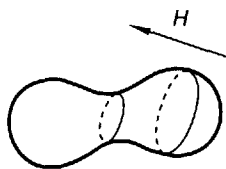


Рис. 80

которых $S(\varepsilon, p_z)$ медленно меняется с изменением p_z , или, иначе говоря, экстремальные сечения изоэнергетической поверхности (рис. 80). Ясно, кроме того, что при низких температурах $T < \mu_B H \ll \mu_0$ существенную роль в задаче играет именно поверхность Ферми $\varepsilon = \mu_0$. Поэтому формула (59.16) позволяет, меняя направление магнитного поля и измеряя периоды осцилляций, получать сведения об

экстремальных сечениях поверхности Ферми и тем самым о ее форме. Однако сложность поверхности Ферми (большое число экстремальных сечений) и ряд побочных эффектов — взаимодействие электронов с фононами, а также с примесными атомами — сильно усложняют задачу восстановления формы поверхности Ферми по экспериментальным данным. За подробностями мы отсылаем читателя к книге [12].

Задача.

Показать, что для изотропной модели — сферическая поверхность Ферми — формула (59.16) качественно совпадает с формулой (59.13).

Глава VI. СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ. МЕТОД ГИББСА

§ 60. Г-пространство. Теорема Лиувилля

До сих пор мы ограничивались рассмотрением таких задач, которые могли быть решены на базе метода ящиков и ячеек, т. е. задачами о термодинамических свойствах идеальных газов.

В последующих параграфах мы познакомимся со значительно более общим методом решения задач статистической физики — *методом Гиббса*, позволяющим исследовать поведение произвольных макроскопических систем, частицы которых взаимодействуют друг с другом сколь угодно сильно. Ясно, что результаты, которые можно получить с помощью метода Гиббса, включают в качестве частных случаев и все результаты, полученные нами с помощью метода ящиков и ячеек.

Предварительно нам потребуется ввести понятие фазового Г-пространства, являющееся прямым обобщением понятия μ -пространства. Если существует взаимодействие между частицами, то изменение координат и импульсов одной из них влечет за собой изменение координат и импульсов других. Это значит, что μ -пространства отдельных частиц уже не являются независимыми друг от друга, и аппарат, использующий только понятие μ -пространства, неадекватен физической задаче.

Назовем Г-пространством континуум $2Nf$ измерений, координатами которого являются Nf обобщенных координат и Nf обобщенных импульсов всех частиц, где N — число частиц системы, а f — число степеней свободы каждой частицы. Точка в Г-пространстве изображает состояние всей системы, а не одной молекулы, как это было в случае μ -пространства. С течением времени состояние системы эволюционирует, и изображающая точка перемещается по фазовой траектории, которая в случае замкнутой системы лежит на гиперповерхности постоянной энергии:

$$E = \sum_i \mathcal{K}_i + \sum_i \mathcal{U}(q_i) + \mathcal{W}(q_1, q_2, \dots), \quad (60.1)$$

где \mathcal{K}_i — кинетическая энергия i -й частицы, $\mathcal{U}(q_i)$ — ее потенциальная энергия во внешнем поле, $\mathcal{W}\{q_i\}$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц.

По аналогии с μ -пространством произведение дифференциалов всех координат и импульсов будем называть элементом объема фазового Γ -пространства

$$d\Gamma = \prod_i dq_i dp_i. \quad (60.2)$$

Так же как и в случае идеального газа, будем при квазиклассическом описании с помощью координат и импульсов приписывать каждому квантовому состоянию фазовый объем h^{Nf} , так что выражение

$$d\Omega = d\Gamma / h^{Nf} \quad (60.3)$$

представляет собой число квантовых состояний, приходящихся на интервалы $q_i, q_i + dq_i$ и $p_i, p_i + dp_i$ обобщенных координат и импульсов.

Принципиальная основа метода Гиббса заключается в следующем. Будем рассматривать избранную нами систему, погруженную во внешнюю среду (термостат). Благодаря взаимодействию со средой микросостояние системы будет с течением времени изменяться по весьма сложному закону. Предвычислить ход этих изменений из-за огромного числа степеней свободы системы практически невозможно, да и не нужно, так как нас интересует макроскопическое состояние системы, а не состояние каждой ее частицы. Мы можем только утверждать, что изображающая точка в фазовом пространстве будет двигаться по чрезвычайно запутанной траектории, проходящей многократно через любой весьма малый объем фазового пространства. Эта траектория уже не лежит на поверхности постоянной энергии, так как благодаря взаимодействию со средой энергия системы также медленно меняется. Указанное обстоятельство позволяет ввести вероятность пребывания изображающей точки в любом элементе фазового объема, пропорциональную $d\Gamma$:

$$dW(p, q) = \rho(p, q) d\Gamma, \quad (60.4)$$

где $\rho(p, q)$ — плотность вероятности или функция распределения системы (символами p, q мы для краткости будем обозначать всю совокупность обобщенных импульсов и координат). Функция $\rho(p, q)$ должна, очевидно, удовлетворять условию нормировки

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (60.5)$$

Среднее значение любой функции координат и импульсов может быть вычислено по формуле

$$\bar{L} = \int L(p, q) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (60.6)$$

Если мы будем следить за изображающей точкой в фазовом пространстве и отмечать ее положения на фазовой траектории через малые промежутки времени, то совокупность этих мгновенных положений изображающей точки за достаточно большое время заполнит Γ -пространство с плотностью, пропорциональной $\rho(p, q)$. Прием, предложенный Гиббсом, заключается в том, что, вместо того чтобы следить за движением одной изображающей точки с течением времени, мы представляем себе множество изображающих точек, распределенных в Γ -пространстве с плотностью $\rho(p, q)$. Это значит, что мы должны представить себе множество экземпляров одной и той же физической системы, отличающихся только значениями q_i и p_i в некоторый момент времени, который можно выбрать за начало отсчета $t = 0$.

Например, если мы изучаем поведение газа в сосуде, то должны представить себе огромное число сосудов с газом, если мы рассматриваем кристалл, то должны представить себе огромное число аналогичных кусков кристалла и т. д. Экземпляры системы могут иметь разные объемы и числа частиц, но погружены в одну и ту же среду. Такие совокупности (воображаемых) экземпляров системы называют *статистическими ансамблями*, и мы в дальнейшем (см. §§ 61, 62) рассмотрим разные частные случаи таких ансамблей, в зависимости от того, какие параметры фиксированы в ансамбле (энергия, температура, объем, число частиц и т. д.). Благодаря различию начальных условий и взаимодействию со средой состояние каждого экземпляра меняется с течением времени по-разному. Это значит, что каждая изображающая точка, описывающая состояние одного из экземпляров ансамбля, движется по своей фазовой траектории. Совокупность этих точек образует в Γ -пространстве газ или, скорее, как мы увидим, жидкость с плотностью $\rho(p, q, t)$.

Выведем уравнение, которому подчиняется функция $\rho(p, q, t)$. Так как изображающие точки не рождаются и не исчезают — число экземпляров ансамбля постоянно, то убыль за единицу времени числа точек в фиксированном объеме Γ фазового пространства, равная $-\int_{\Gamma} \rho(p, q, t) d\Gamma$, должна совпадать с потоком числа изображающих точек через границу объема Γ . Следовательно,

$$-\frac{d}{dt} \int_{\Gamma} \rho(p, q, t) d\Gamma = - \int_{\Gamma} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Gamma = \oint \rho u d\vec{\sigma}, \quad (60.7)$$

где \mathbf{u} — вектор $2fN$ -мерной скорости изображающих точек (\mathbf{u} имеет проекции \dot{q}_k и \dot{p}_k , $k = 1, 2, \dots, fN$), а $d\vec{\sigma}$ — направленный элемент поверхности, ограничивающей объем Γ . Пользуясь теоремой Гаусса, преобразуем поверхностный интеграл в правой части (60.7) в объемный. Получим

$$\int_{\Gamma} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) \right] d\Gamma = 0$$

или, вследствие произвольности Γ ,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (60.8)$$

(∇ — $2fN$ -мерный градиент с проекциями $\partial / \partial q_k$, $\partial / \partial p_k$). Уравнение (60.8) является обычным *уравнением непрерывности* и отражает лишь факт постоянства числа изображающих точек.

Информация о свойствах системы содержится в векторе \mathbf{u} . Будем считать, что система является замкнутой или квазизамкнутой, и будем пренебрегать воздействием среды на частицы системы. Это воздействие имеет место только в тонком поверхностном слое с толщиной порядка радиуса действия молекулярных сил и в течение достаточно малых промежутков времени пренебрежимо мало. Ограничиваясь рассмотрением классических систем, мы будем считать гамильтониан зависящим только от координат и импульсов частиц системы, $\mathcal{K} = \mathcal{K}(q, p)$. Тогда уравнения движения в гамильтоновой форме

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{K}}{\partial q_k} \quad (60.9)$$

открывают возможность важного преобразования второго члена в (60.8). Имеем

$$\begin{aligned} \nabla(\rho \mathbf{u}) &= \sum_{k=1}^{fN} \left[\frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\rho \dot{p}_k) \right] = \\ &= \rho \sum_{k=1}^{fN} \left[\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right] + \sum_{k=1}^{fN} \left[k \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right]. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в правой части равно нулю, так как вследствие (60.9)

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} = \frac{\partial^2 \mathcal{K}}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 \mathcal{K}}{\partial p_k \partial q_k} = 0,$$

а второе представляет собой скалярное произведение $\mathbf{u} \nabla \rho$. Поэтому получаем уравнение, которое описывает поведение ансамбля клас-

сических квазизамкнутых систем в пренебрежении взаимодействием со средой

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \rho = 0 \quad (60.10)$$

и называется *уравнением Лиувилля*.

Заметим, что сумма

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_l \left[\dot{q}_l \frac{\partial \rho}{\partial q_l} + \dot{p}_l \frac{\partial \rho}{\partial p_l} \right] = \frac{d\rho}{dt}$$

есть полная производная $\rho(p, q, t)$ по времени. Вследствие уравнений движения (60.9) она может быть записана также в виде

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{K}], \quad \text{где } [A, B] = \sum_l \frac{\partial A}{\partial q_l} \frac{\partial B}{\partial p_l} - \frac{\partial A}{\partial p_l} \frac{\partial B}{\partial q_l}$$

— классические скобки Пуассона. В связи с этим мы можем записать (60.10) еще в двух формах

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (60.11)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{K}] = 0. \quad (60.12)$$

Из (60.11) следует, что функция распределения $\rho(p, q, t)$ остается постоянной вдоль динамических траекторий в Γ -пространстве. Это утверждение называется *теоремой Лиувилля*. Здесь мы называем динамическими траекториями линии, параметрические уравнения которых $q_k = q_k(t)$, $p_k = p_k(t)$ получаются из уравнений движения (60.9).

Уравнение Лиувилля играет весьма важную роль при изучении законов эволюции состояния макроскопических систем во времени, и мы вернемся к его более подробному изучению в гл. IX, посвященной кинетике. В статистической физике мы ограничимся рассмотрением состояний равновесных, следовательно, стационарных, так что и в каждой точке Γ -пространства функция распределения постоянна, $\partial \rho / \partial t = 0$. Тогда уравнение Лиувилля принимает вид

$$\mathbf{u} \nabla \rho = 0, \quad (60.13)$$

или

$$[\rho, \mathcal{K}] = 0. \quad (60.14)$$

Из уравнения (60.13) видно, что в стационарном состоянии градиент функции распределения нормален к динамической траектории, так что вдоль траектории функция распределения не меняется.

Таким образом, функция распределения $\rho(p, q)$ представляет собой интеграл движения. Более того, нетрудно видеть, что $\rho(p, q)$ есть величина мультипликативная, а ее логарифм есть аддитивный интеграл движения. Действительно, разбивая мысленно рассматриваемую систему на две макроскопические подсистемы I и II с линейными размерами порядка l , мы можем считать их статистически независимыми. Благодаря малому радиусу действия молекулярных сил, взаимодействуют только частицы, находящиеся в тонком слое вблизи раздела подсистем, но число таких частиц и энергия взаимодействия пропорциональны l^2 , в то время как полное число частиц и внутренняя энергия пропорциональны l^3 , поэтому для макроскопических подсистем энергия взаимодействия очень мала по сравнению с внутренней энергией.

Таким образом, подсистемы являются квазизамкнутыми, и мгновенное состояние одной подсистемы не влияет на состояние другой. Заметим, однако, что за длительные промежутки времени взаимодействие подсистем друг с другом, так же как и взаимодействие системы со средой, проявляется хотя бы в том, что энергия каждой подсистемы и системы в целом медленно изменяется, и изображающая точка переходит с одной гиперповерхности постоянной энергии на другую. Ввиду статистической независимости подсистем мы можем согласно теореме умножения вероятностей записать для вероятности нахождения всей системы в элементе $d\Gamma$ фазового пространства

$$dW(p, q) = \rho(p, q) d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2.$$

Так как $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$, то

$$\rho = \rho_1 \rho_2, \quad \ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2. \quad (60.15)$$

Для большинства физических систем существует всего семь независимых аддитивных интегралов движения: энергия, три проекции одного импульса P системы и три проекции момента импульса M системы. Плотность вероятности $\rho(p, q)$ является их функцией. Мы будем в дальнейшем рассматривать тела в такой системе отсчета, в которой они как целое не движутся поступательно, т. е. $P = 0$, и не вращаются, т. е. $M = 0$. В этом случае мы постулируем, что $\rho(p, q)$ является функцией одной только энергии

$$\rho(p, q) = \rho(E). \quad (60.16)$$

§ 61. Микроканоническое и каноническое распределения

Простейшее статистическое распределение, согласующееся с формулой (60.16), мы получим, если предположим, что система является *замкнутой*, изолированной. В этом случае плотность вероятности $\rho(p, q)$ отлична от нуля только на гиперповерхности постоянной энергии

гии. Поскольку должно выполняться уравнение нормировки (60.5), а гиперповерхность постоянной энергии $E(p, q) = \tilde{E}$ имеет число измерений на единицу меньше, чем Γ -пространство, ясно, что функция $\rho(p, q)$ должна обращаться в бесконечность при $E(p, q) = \tilde{E}$. Это может быть компактно записано с помощью δ -функции Дирака

$$\rho(p, q) = \Lambda \delta[E(p, q) - \tilde{E}], \quad (61.1)$$

где Λ — постоянная, определяемая условием нормировки. Последняя формула выражает *микрочаноническое распределение Гиббса*.

Часто бывает полезно указать явно, что не только энергия E , но и число частиц N , и объем системы \tilde{V} фиксированы. В этом случае мы будем записывать микрочаноническое распределение в виде

$$\rho(p, q) = \Lambda \delta[E(p, q) - \tilde{E}] \delta(V - \tilde{V}) \delta_{N, \tilde{N}}. \quad (61.2)$$

Перейдем к выводу статистического распределения для *незамкнутой* системы, взаимодействующей со средой. Мы выведем в этом параграфе такое распределение для произвольной макроскопической системы, предполагая, что, во-первых, окружающая систему среда представляет собой идеальный газ и является термостатом и, во-вторых, система погружена в сосуд с теплопередающими, но неподвижными и непроницаемыми для частиц стенками, так что имеет место обмен энергией между термостатом и системой, но число частиц в системе и объем системы фиксированы $N = \text{const}$, $V = \text{const}$. (В следующем параграфе мы откажемся как от первого, так и от второго ограничения.)

Будем обозначать через $E(p, q)$ энергию системы, $\varepsilon(P) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$

энергию термостата и \tilde{E} полную энергию соответственно (q, p — обобщенные координаты и импульсы частиц системы, Q и P — координаты и импульсы частиц термостата) и через N — число частиц в термостате.

Будем считать, что выделенная система + термостат представляют собой замкнутую объединенную систему, для которой имеет место микрочаноническое распределение

$$\rho(p, q, P, Q) = \Lambda \delta(E + \varepsilon - \tilde{E}). \quad (61.3)$$

Чтобы найти функцию распределения системы, которая определяет вероятность того, что координаты и импульсы системы лежат в элементе фазового объема $d\Gamma$, надо проинтегрировать выражение (61.3) по координатам и импульсам частиц термостата Q, P . Вычислим интеграл

$$\iint d^{3N} Q d^{3N} P \delta \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E} \right). \quad (61.4)$$

Интегрирование по координатам Q в силу того, что подынтегральное выражение не зависит от Q , дает V^N .

Для того чтобы выполнить интегрирование в пространстве импульсов частиц термостата, перейдем к сферическим координатам. Обозначим объем $3N$ -мерного шара через $V_{3N} = C_{3N} R^{3N}$, где C_{3N} — безразмерная постоянная (см. „Математическое приложение“, формула (XIII.6)) и R — радиус шара в пространстве $3N$ измерений, определяемый равенством

$$R = \left[\sum_{i=1}^{3N} P_i^2 \right]^{1/2} = (2m\varepsilon)^{1/2}, \quad dR = \left(\frac{m}{2\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon.$$

Тогда для элемента объема имеем

$$dV_{3N} = 3N C_{3N} R^{3N-1} dR = \frac{3}{2} N C_{3N} (2m)^{3N/2} \varepsilon^{3N/2-1} d\varepsilon$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \iint d^{3N} Q d^{3N} P \delta \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E} \right) &= \frac{3N}{2} C_{3N} V^N (2m)^{3N/2} \times \\ &\times \int \varepsilon^{3N/2-1} \delta(\varepsilon + E - \tilde{E}) d\varepsilon = D(N) \left(1 - \frac{E}{\tilde{E}} \right)^{3N/2-1}, \end{aligned}$$

где $D(N)$ обозначает совокупность всех множителей, не зависящих от энергии системы.

Перейдем теперь к пределу $N \rightarrow \infty$, считая, что число частиц системы остается большим, но конечным. Так как термостат представляет собой идеальный газ, то при этом $\tilde{E} / N \approx \varepsilon / N = 3T / 2$ и

$$\left(1 - \frac{E}{\tilde{E}} \right)^{3N/2-1} \approx \left(1 - \frac{E}{3NT/2} \right)^{3N/2} \rightarrow e^{-E/T}. \quad (61.5)$$

Вводя обозначение $\Lambda D(\infty) = 1/Z$, находим из формул (61.3), (61.5)

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-E(p, q)/T}}{Z}. \quad (61.6)$$

Полученное распределение носит название *канонического распределения Гиббса*. Величина Z определяется условием нормировки

$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1$ и аналогично распределению Максвелла – Больцмана называется статистическим интегралом* (см. § 37)

$$Z = \int e^{-E(p, q)/T} d\Gamma. \quad (61.7)$$

Так как плотность вероятности $\rho(p, q)$ зависит согласно (61.6) только от энергии, то вероятность того, что энергия системы лежит в интервале $(E, E + dE)$, равна

$$dW(E) = \rho(E) dE = e^{-E/T} d\Gamma(E) / Z, \quad (61.8)$$

где $d\Gamma(E) = (d\Gamma / dE) dE$ — объем фазового пространства между гиперповерхностями $E(p, q) = E$ и $E(p, q) = E + dE$.

В изложенном выводе мы считали термостат идеальным максвелл-больцмановским газом. Физически ясно, что результат (61.6) не должен зависеть от выбора термостата и должен оставаться справедливым и в том случае, если термостатом является бозе-газ, ферми-газ, реальный газ и т. д.

Однако интегрирование по Γ -пространству термостата в (61.4) легко провести только в случае, если термостат представляет собой максвелл-больцмановский газ, в котором отсутствуют корреляции между координатами и импульсами частиц. Во всех остальных случаях, в том числе и для бозе- и ферми-газов такие корреляции существуют. Именно для фермионов в силу принципа Паули существует отталкивание между частицами, близкими друг к другу в Γ -пространстве, в то время как для бозонов существует тенденция к накоплению частиц в одном состоянии. Это значит, что разные области Γ -пространства становятся неэквивалентными, и интегрирование в (61.4) надо вести с некоторым весовым множителем, учитывающим корреляции, что сделало бы решение задачи весьма сложным.

Отметим теперь важное свойство канонического распределения в форме (61.8). Для макроскопических систем функция $d\Gamma / dE$ очень быстро растет с увеличением E , в то время как экспонента $e^{-E/T}$ очень быстро убывает с ростом E . Поэтому произведение этих двух функций имеет очень резкий максимум при некотором значении энергии $E = E_{\text{вер}}$. Это значит, что флуктуации энергии в каноническом ансамбле крайне малы и $dW(E) / dE = \rho(E)$ практически ведет себя, как $\delta(E - E_{\text{вер}})$. Поэтому каноническое распределение Гиббса фактически эквивалентно микроканоническому распределению. В частности, наиболее вероятная энергия $E_{\text{вер}}$ с огромной точностью совпадает со средней энергией $\bar{E} = U$.

* Подчеркнем, что интеграл (61.7) в отличие от больцмановского статистического интеграла берется по фазовому пространству всей системы.

Проиллюстрируем это на примере идеального газа. В этом случае, как мы видели,

$$\frac{d\Gamma}{dE} \sim E^{3N/2-1},$$

и мы имеем

$$\rho(E) = \text{const} \cdot E^{3N/2-1} e^{-E/T}. \quad (61.9)$$

Найдем максимум $\rho(E)$. Дифференцируя (61.9) и приравнявая производную нулю, находим

$$E_{\text{вер}} = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) T$$

и, сравнивая с $\bar{E} = \frac{3N}{2} T$, видим, что

$$\frac{\bar{E} - E_{\text{вер}}}{\bar{E}} = \frac{2}{3N},$$

т. е. разность между \bar{E} и $E_{\text{вер}}$ пренебрежимо мала для макроскопических систем.

Найдем вид функции распределения $\rho(E)$ там, где она заметно отлична от нуля — вблизи $E_{\text{вер}}$. Запишем выражение (61.9) в виде

$$\rho(E) = e^{\varphi(E)},$$

где

$$\varphi(E) = -\frac{E}{T} + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E + \text{const},$$

и разложим $\varphi(E)$ в ряд по степеням $(E - E_{\text{вер}})$. Имеем

$$\varphi'(E_{\text{вер}}) = 0, \quad \varphi''(E_{\text{вер}}) = -\frac{3N/2-1}{E_{\text{вер}}^2} \approx -\frac{3N}{2E_{\text{вер}}^2},$$

откуда

$$\rho(E) = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{3N}{4} \frac{(E - E_{\text{вер}})^2}{E_{\text{вер}}^2} \right].$$

Таким образом, вблизи максимума каноническое распределение принимает вид распределения Гаусса. Для численной оценки остроты максимума положим $N \sim 10^{19}$ и $(E - E_{\text{вер}}) / E_{\text{вер}} \sim 10^{-5}$, получим $\rho(E) / \rho(E_{\text{вер}}) \sim 10^{-10^9}$. Следовательно, максимум канонического распределения является настолько острым, что не может быть изображен

на графике ни в каком реально возможном масштабе. Практически распределение является δ -образным и термодинамически эквивалентно микроканоническому.

Задача.

Вывести каноническое распределение, считая, что термостатом являются: а) газ невзаимодействующих классических гармонических осцилляторов; б) газ невзаимодействующих ультрарелятивистских частиц $\epsilon = cp$.

§ 62. T - V - μ - и T - P - N -распределения

В предыдущем параграфе мы рассматривали статистическое распределение для систем, у которых энергия E может флуктуировать, но число частиц в системе и ее объем фиксированы. Это значит, что система, погруженная в термостат с $T = \text{const}$, находится в сосуде, стенки которого обладают хорошей теплопроводностью, но неподвижны ($V = \text{const}$) и непроницаемы для частиц системы и среды ($N = \text{const}$). Такие системы мы будем называть в дальнейшем T - V - N -системами.

На практике, однако, приходится иметь дело также с системами, у которых флуктуирует число частиц (например, жидкость или кристалл, находящиеся в равновесии с паром, или газ фотонов либо фононов). Будем представлять себе систему в сосуде с теплопроводящими неподвижными, но проницаемыми для частиц стенками. В этом случае система находится в равновесии с термостатом ($T = \text{const}$), с которым она может обмениваться не только энергией, но и частицами ($N \neq \text{const}$). При таком равновесии должны быть одинаковы химические потенциалы системы и среды, т. е. мы имеем условие $\mu = \text{const}$. Системы с $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ будем называть T - V - μ -системами, а соответствующее распределение, которое мы выведем ниже, *большим каноническим распределением Гиббса*.

Наконец, можно представить себе систему, у которой флуктуирует помимо энергии объем, а число частиц остается неизменным — система заключена в сосуд с непроницаемыми для частиц теплопроводящими стенками, закрытый скользящим без трения поршнем. При этом, очевидно, должны быть одинаковыми давления в системе и в среде, и мы имеем условие $P = \text{const}$. Системы с $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ и $N = \text{const}$ будем называть T - P - N -системами.

Перейдем к выводу большого канонического распределения Гиббса. Будем так же, как и в предыдущем параграфе, считать, что термостат представляет собой идеальный газ с числом частиц N , большим по сравнению с числом частиц системы. Термостат отделен от системы неподвижной, но проницаемой для частиц перегородкой. Для объемной системы справедливо микроканоническое распределение

$$\rho(p, q, n, P, Q, N) = \Lambda \delta \left[\sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + E(p, q) - \tilde{E} \right], \quad (62.1)$$

$$n + N = \tilde{N} = \text{const.}$$

Нас интересует плотность вероятности для частиц системы $\rho(p, q, n)$, число частиц системы равно n . Для ее нахождения мы должны проинтегрировать (62.1) по координатам и импульсам частиц термостата и умножить полученное выражение на число способов распределения \tilde{N} частиц между системой и термостатом $\tilde{N}!/(n!N!)$. Имеем для этого множителя приближенное выражение $\frac{\tilde{N}!}{n!N!} = \frac{1}{n!} (N+1)(N+2)\dots(N+n) \approx \frac{N^n}{n!}$.

Интегрирование по Q_i и P_i выполняется совершенно так же, как в предыдущем параграфе, в результате чего получаем

$$\begin{aligned} \rho(p, q, n) &= \frac{\tilde{N}! \Lambda}{n! N!} \int \int d^3 Q_i d^3 P_i \delta \left(\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E} \right) = \\ &= \frac{\Lambda N^n}{n!} V^N \frac{3}{2} N C_{3N} \frac{(2m\tilde{E})^{3N/2}}{\tilde{E}} \left(1 - \frac{E}{\tilde{E}} \right)^{3N/2-1}. \end{aligned} \quad (62.2)$$

Последний множитель в (62.2) после замены $\tilde{E} \approx 3NT/2$ и перехода к пределу $N \rightarrow \infty$ даст гиббсовский множитель $e^{-E/T}$. В оставшихся множителях сделаем замену $N = \tilde{N} - n$, воспользуемся формулой (XIII.10) „Математического приложения“ для C_{3N} и соберем все множители, не зависящие от n , в один общий множитель $Q(\tilde{N}, \tilde{E}, V)$. Имеем согласно (XIII.10) при $\tilde{N} \gg n$ с точностью до множителей, не зависящих от n :

$$\begin{aligned} N C_{3N} &= N \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{3N/2} \sim \\ &\sim \left(\frac{3\tilde{N}}{2\pi} \right)^{3n/2} \left(1 - \frac{n}{\tilde{N}} \right)^{3(n-\tilde{N})/2} e^{-3n/2} \sim \left(\frac{3\tilde{N}}{2\pi} \right)^{3n/2}, \end{aligned} \quad (62.3)$$

откуда, подставляя в (62.2), находим

$$\rho(p, q, n) = \frac{1}{Qn!} \left[\frac{N/V}{(2m\pi T)^{3/2}} \right]^n e^{-E/T}.$$

Заметим теперь, что множитель $h^3 N / V(2\pi mT)^{3/2}$ равен на основании формул (40.5), (40.3) ($g = 1$, $a = h^3$) экспоненте $e^{\mu_i/T}$, где μ_i — химический потенциал идеального газа (термостата). Но в условиях обмена частицами (равновесия) между системой и термостатом $\mu_i = \mu$ (см. § 26); химический потенциал термостата равен химическому потенциалу системы, и окончательно получаем формулу

$$\rho(p, q, n) = \frac{1}{n! h^{3n}} e^{(\mu n - E)/T} Q^{-1}, \quad (62.4)$$

которая представляет собой *большое каноническое распределение Гиббса*. Величина Q называется статистическим Q -интегралом (Q -суммой) и определяется условием нормировки

$$\sum_{n=0}^{\infty} \iint d^{3n} p d^{3n} q \rho(p, q, n) = 1,$$

откуда

$$Q(\mu, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{\mu n/T}}{n! h^{3n}} \iint d^{3n} p d^{3n} q e^{-E/T} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{\mu n/T}}{n! h^{3n}} Z_n(T), \quad (62.5)$$

где $Z_n(T)$ — статистический Z -интеграл канонического распределения Гиббса для системы n частиц.

Выведем, наконец, T - P - N -распределение для случая, когда число частиц в системе фиксировано, но помимо энергии может флуктуировать объем системы. Имеем для функции распределения объединенной системы микроканоническое распределение

$$\rho(p, q, v, P, Q, V) = \Lambda \delta \left(\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E} \right), \quad v + V = \tilde{V}. \quad (62.6)$$

Интегрирование по координатам и импульсам частиц термостата даст помимо постоянных и гиббсовского множителя $e^{-E/T}$ еще множитель, зависящий от объема v системы, $V^N = (\tilde{V} - v)^N = \tilde{V}^N \left(1 - \frac{v}{\tilde{V}}\right)^N \approx \tilde{V}^N \left(1 - \frac{v}{V}\right)^N$. Пользуясь уравнением состояния $V = NT/P_i$ (P_i — давление в термостате), запишем переменный множитель в виде $\left(1 - P_i v / NT\right)^N \approx e^{-P_i v/T}$, справедливом при $N \rightarrow \infty$.

Так как условием равновесия между системой и термостатом является равенство давлений $P_i = P$, получим выражение

$$\rho(p, q, v) = \frac{1}{X} e^{-(P_v + E)/T}, \quad (62.7)$$

которое и представляет собой искомое T - P - N -распределение. Величина X представляет собой совокупность всех множителей, не содержащих v , и называется статистическим X -интегралом. Она определяется условием нормировки

$$\int dv \int \int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q, v) = 1$$

и равна

$$X = \int dv e^{-Pv/T} \int \int dp dq e^{-E(p, q, v)/T}. \quad (62.8)$$

§ 63*. Другой вывод T - V - N -, T - V - μ - и T - P - N -распределений. Термодинамические свойства

В §§ 61, 62 мы вывели статистические распределения для T - V - N -, T - V - μ - и T - P - N -систем, предполагая, что термостат представляет собой идеальный газ. В случае, когда система обменивается с термостатом помимо энергии также и частицами (T - V - μ -система), это предположение существенно сужает область применимости полученных результатов, так как природа частиц системы ограничивается — они должны быть теми же, что и в термостате. Мы рассмотрим поэтому другой, более абстрактный, но и более общий вывод статистического распределения для системы взаимодействующих частиц, считая, что в этой системе может флуктуировать и энергия, и число частиц, и объем. T - V - N -, T - V - μ - и T - P - N -распределения будут получены затем как частные случаи.

Рассуждение, которое мы приведем, в математическом отношении весьма напоминает вывод распределения Максвелла – Больцмана методом ящиков и ячеек, но принципиальные его основы радикально отличны.

Мы будем рассматривать квантовомеханические системы с квантованными значениями энергии. Будем, кроме того, для упрощения обозначений считать, что объем системы V , так же как и число частиц N , и энергия E , принимает квантованные дискретные значения — переход от суммирования по объему к интегрированию мы проведем в конце вывода.

Вводя понятие плотности вероятности для канонического распределения Гиббса, мы рассматривали множество экземпляров одной и той же системы с одинаковыми числами частиц и объемами (канонический ансамбль Гиббса). Рассмотрим теперь более широкий ан-

самбль, состоящий из экземпляров одной и той же физической макроскопической системы, отличающихся друг от друга не только мгновенными состояниями — фазовыми траекториями, но и числом частиц N и объемом V . Энергия каждого экземпляра зависит от полного набора квантовых чисел, определяющих состояние системы, и параметрически от числа частиц в системе и ее объема. Обозначая полный набор квантовых чисел одним символом i , имеем $E = E(i | N, V)$. Полное число экземпляров в ансамбле L будем считать весьма большим, $L \rightarrow \infty$.

Обозначим через $n [N, V, E(i | N, V)]$ число экземпляров ансамбля, для которых число частиц, объем и энергия принимают заданные значения $N, V, E(i | N, V)$. Принципиальная логическая основа вывода, который мы излагаем ниже, заключается в следующем. Заменяем мысленно взаимодействие системы с термостатом, приводящее к изменениям энергии, числа частиц и объема системы, взаимодействием экземпляров ансамбля с „большим термостатом“ и будем считать газ экземпляров погруженным в „большой термостат“. При этом состояния с фиксированными N, V и $E(i | N, V)$ будут играть такую же роль, как ячейки в методе Больцмана, а числа экземпляров $n [N, V, E(i | N, V)]$ — роль чисел молекул в ячейках. Очевидно, что понятие ящика в этой задаче отсутствует — имеется лишь один ящик, включающий все возможные состояния газа экземпляров.

Число способов, которым может быть осуществлено распределение экземпляров ансамбля по ячейкам, равно

$$W = \frac{L!}{\prod_{i, N, V} n [N, V, E(i | N, V)]}. \quad (63.1)$$

Мы считаем экземпляры ансамбля различимыми, ибо речь идет не о микрочастицах, подчиненных квантовомеханическому принципу неразличимости, а о макроскопических экземплярах с разными энергиями, числами частиц, объемами.

Далее, мы будем считать, что для газа экземпляров имеет место микроканоническое распределение Гиббса (так же как в предыдущем параграфе мы считали, что термостат и среда вместе образуют замкнутую систему). Поэтому помимо полного числа экземпляров L мы будем считать фиксированными полное число частиц во всех экземплярах \tilde{N} , полный объем всех экземпляров \tilde{V} и полную энергию всех экземпляров \tilde{E} . Имеем тогда

$$\sum_N \sum_V \sum_i n [N, V, E(i | N, V)] = L \quad (63.2)$$

— условие, фиксирующее полное число экземпляров в ансамбле,

$$\sum_N \sum_V \sum_i N n [N, V, E(i|N, V)] = \tilde{N} \quad (63.3)$$

— условие, фиксирующее полное число частиц в ансамбле,

$$\sum_N \sum_V \sum_i V n [N, V, E(i|N, V)] = \tilde{V} \quad (63.4)$$

— условие, фиксирующее полный объем ансамбля,

$$\sum_N \sum_V \sum_i E(i|N, V) n [N, V, E(i|N, V)] = \tilde{E} \quad (64.5)$$

— условие, фиксирующее полную энергию ансамбля.

Основной физический постулат, на котором основан весь дальнейший вывод, заключается в том, что наиболее вероятное состояние реальной системы (одного экземпляра ансамбля), в котором она проводит подавляющую часть времени, можно отождествить с чаще всего встречающимся распределением экземпляров ансамбля. В соответствии с этим постулатом мы должны исследовать на максимум выражение (63.1) (фактически это удобнее сделать для выражения $\sigma = \ln W$) с учетом дополнительных условий (63.2) — (63.5). Используя метод множителей Лагранжа и применяя формулу Стирлинга, мы ищем максимум выражения

$$\Phi = \sigma + \alpha \tilde{N} - \gamma \tilde{V} - \beta \tilde{E} + (\delta + 1) L,$$

где

$$\sigma = \ln W = L \ln L - \sum_{N, V, i} n [N, V, E(i|N, V)] \ln n [N, V, E(i|N, V)].$$

Дифференцируя числа n как независимые и приравнявая нулю первую производную Φ , получим

$$\ln n + \gamma V + \beta E - \alpha N - \delta = 0,$$

откуда находим

$$n = \exp [\delta + \alpha N - \gamma V - \beta E (i|N, V)]. \quad (63.6)$$

Множитель Лагранжа δ находится из (63.2)

$$e^\delta = \frac{L}{\sum_{N, V, i} \exp [\alpha N - \gamma V - \beta E (i|N, V)]}, \quad (63.7)$$

и мы получаем

$$\frac{n}{L} = \frac{\exp[\alpha N - \gamma V - \beta E(i|N, V)]}{Y(\alpha, \beta, \gamma)}, \quad (63.8)$$

где величина $Y(\alpha, \beta, \gamma)$, равная

$$Y(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{i, N, V} \exp[\alpha N - \gamma V - \beta E(i|N, V)], \quad (63.9)$$

называется *статистической Y-суммой*. Величины α, β, γ должны быть найдены из условий (63.3) — (63.5). Заметим, что в отличие от метода ящиков и ячеек Больцмана в приведенном выводе не возникает никаких трудностей, связанных с применением формулы Стирлинга, так как числа $n[N, V, E(i|N, V)]$ пропорциональны числу экземпляров ансамбля L , которое может считаться сколь угодно большим.

Отношение $n/L = W[N, V, E(i|N, V)]$ представляет собой вероятность того, что система находится в состоянии с числом частиц N , объемом V и энергией $E(i|N, V)$. Если энергетический уровень $E(i|N, V)$ вырожден, то вероятность того, что система находится в любом из состояний с числом частиц N , объемом V и энергией $E(i|N, V)$, мы получим, умножая отношение n/L на кратность вырождения $g(i|N, V)$. Тогда получим

$$W[N, V, E(i|N, V)] = g(i|N, V) \frac{\exp[\alpha N - \gamma V - \beta E(i|N, V)]}{\sum_{N, V, i} g(i|N, V) \exp[\alpha N - \gamma V - \beta E(i|N, V)]}. \quad (63.10)$$

Для нахождения термодинамического смысла параметров α, β, γ введем физический постулат, аналогичный принципу Больцмана в теории идеальных газов (§ 35). Мы будем отождествлять выражение $L^{-1} \ln W = \sigma / L$ с термодинамической энтропией

$$S = \sigma / L. \quad (63.11)$$

Основанием для такого отождествления, так же как и в случае идеальных газов, являются, во-первых, аддитивность величин S и σ и, во-вторых, то, что величины S и σ достигают максимума в наиболее вероятном — равновесном в смысле термодинамики — состоянии. Необходимость деления на L в формуле (63.11) связана с тем, что мы хотим определить энтропию реальной системы, т. е. отнесенную к одному экземпляру ансамбля. Подставляя значение σ и пользуясь формулой Стирлинга, имеем

$$S = \frac{1}{L} \ln \left\{ \frac{L!}{\prod_{N, V, i} n[N, V, E(i|N, V)]!} \right\} = \quad (63.12)$$

$$= \frac{1}{L} \left[L \ln L - \sum_{N, V, i} n \ln n \right] = - \sum_{N, V, i} \frac{n}{L} \ln \left(\frac{n}{L} \right).$$

Формула (63.12) определяет энтропию произвольных состояний системы, как равновесного, так и неравновесных. В равновесном состоянии, используя формулу (63.8), находим

$$S = \ln [Y(\alpha, \beta, \gamma)] - \alpha \bar{N} + \gamma \bar{V} + \beta \bar{E}, \quad (63.12 a)$$

где $\bar{N} = \tilde{N} / L$, $\bar{V} = \tilde{V} / L$, $\bar{E} = \tilde{E} / L$ — средние значения числа частиц, объема и энергии системы*.

Рассмотрим теперь, в качестве частных случаев, системы $T-V-N$, $T-V-\mu$ и $T-P-N$.

1. $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$. В этом случае суммирование в (63.10) ведется только по набору квантовых чисел i , постоянный множитель $e^{\alpha N - \gamma V}$ выносится из-под знака суммы и сокращается с таким же множителем в числителе. Опуская постоянные параметры N и V в выражении для энергии, получим

$$W(i) = g(i) \frac{e^{-\beta E(i)}}{Z(\beta)}, \quad (63.13)$$

где $W(i)$ есть вероятность того, что энергия системы равна $E(i)$, а статистическая сумма равна

$$Z(\beta) = \sum_i g(i) e^{-\beta E_i}. \quad (63.14)$$

Выражение для средней энергии \bar{E} имеет вид

$$\bar{E} = \sum_i E(i) W(i) = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i E(i) g(i) e^{-\beta E(i)}, \quad (63.15)$$

или

* Мы предпочитаем для единства обозначений не применять в этом параграфе символ U для обозначения внутренней энергии, совпадающей, по определению, со средней энергией. Точно так же величины \bar{N} и \bar{V} представляют собой число частиц N и объем V в термодинамическом смысле.

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z(\beta)] \quad (63.16)$$

Выражение для энтропии (63.12) принимает для T - V - N -системы следующий вид:

$$S = \ln L - \sum_i \frac{g(i)e^{-\beta E(i)}}{Z} [\ln L - \ln Z - \beta E(i)].$$

Выполняя суммирование, получаем

$$S = \ln Z(\beta) + \beta \bar{E}. \quad (63.17)$$

Для нахождения смысла параметра β вычислим дифференциал энтропии при постоянных N и V и сравним с термодинамической формулой для dS . Дифференцируя (63.17) по β и пользуясь формулой (63.16), имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta},$$

откуда

$$(dS)_{N, V} = \beta (d\bar{E})_{N, V}.$$

С другой стороны, в термодинамике $dU = d\bar{E} = T dS - P dV + \mu d\bar{N}$, откуда $(dS)_{N, V} = \frac{1}{T} d\bar{E}$. Сравнивая формулы для $(dS)_{N, V}$, получаем

$$\beta = 1/T. \quad (63.18)$$

Найдем теперь термодинамический смысл функции $Z(\beta)$. Из (63.17), подставляя значение β , имеем

$$\ln Z(\beta) = S - \frac{\bar{E}}{T} = - \frac{F(T, V, N)}{T}, \quad (63.19)$$

где $F = \bar{E} - TS$ — свободная энергия системы. Выражение для вероятности (63.13) принимает вид

$$W(i) = g(i) \exp \frac{F(T, V, N) - E(i)}{T}. \quad (63.20)$$

Формулы (63.13) и (63.20) выражают каноническое распределение Гиббса. Мы указали явно аргументы свободной энергии $F(T, V, N)$, чтобы подчеркнуть, что собственные аргументы свободной энергии — это как раз те параметры, которые являются фиксированными для канонического ансамбля Гиббса.

2. $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu = \text{const}$. Суммирование в (63.9) ведется по i и N , и множитель $e^{-\gamma V}$ выпадет из выражения (63.10). Опуская параметр V , мы имеем

$$W(i, N) = g(i, N) \frac{\exp[\alpha N - \beta E(i|N)]}{Q(\alpha, \beta)}, \quad (63.21)$$

где $W(i, N)$ — вероятность того, что система содержит N частиц и имеет энергию $E(i|N)$, а статистическая сумма выражается формулой

$$Q(\alpha, \beta) = \sum_{i, N} g(i, N) \exp[\alpha N - \beta E(i|N)]. \quad (63.22)$$

Внутренняя энергия системы равна

$$\bar{E} = \sum_{i, N} E(i|N) W(i, N) = \sum_{i, N} g(i, N) E(i, N) \frac{\exp[\alpha N - \beta E(i|N)]}{Q(\alpha, \beta)}, \quad (63.23)$$

или

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Q(\alpha, \beta)], \quad (63.24)$$

а среднее число частиц в системе \bar{N} выражается формулой

$$\bar{N} = \sum_{i, N} N W(i, N) = \frac{\sum_{i, N} g(i, N) N \exp[\alpha N - \beta E(i|N)]}{Q(\alpha, \beta)}, \quad (63.25)$$

или

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \alpha} [\ln Q(\alpha, \beta)]. \quad (63.26)$$

Выражение для энтропии S в случае T - V - μ -системы имеет вид

$$S = \ln L - \sum_{i, N} \frac{\exp[\alpha N - \beta E(i|N)]}{Q(\alpha, \beta)} (\ln L - \ln Q + \alpha N - \beta E).$$

Выполняя суммирование и пользуясь формулами (63.23) и (63.26), получаем

$$S = \ln Q(\alpha, \beta) - \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}. \quad (63.27)$$

Для нахождения термодинамического смысла параметра α найдем дифференциал энтропии при $V = \text{const}$ и сравним с соответствующей термодинамической формулой. Дифференцируя соотношение (63.27) по α при $\beta = \text{const}$, $V = \text{const}$ и по β при $\alpha = \text{const}$, $V = \text{const}$, имеем, учитывая формулы (63.24) и (63.26),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = -\alpha \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} + \beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha}, \quad (63.28)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\alpha \frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} + \beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}. \quad (63.29)$$

Умножая (63.28) на $d\alpha$, (63.29) на $d\beta$ и складывая полученные результаты, имеем

$$(dS)_V = -\alpha(d\bar{N})_V + \beta(d\bar{E})_V.$$

Сравнивая с термодинамической формулой

$$(dS)_V = \frac{1}{T}(d\bar{E})_V - \frac{\mu}{T}(d\bar{N})_V,$$

находим

$$\beta = 1/T, \quad \alpha = \mu/T. \quad (63.30)$$

Подставляя значения α и β в (63.27), найдем

$$\ln Q(\alpha, \beta) = S + \frac{\mu \bar{N} - \bar{E}}{T}.$$

В силу термодинамических формул $\mu \bar{N} = \Phi = \bar{E} - TS + P\bar{V}$ и $\Omega = -P\bar{V}$ имеем

$$\ln Q(\alpha, \beta) = -\frac{\Omega(T, V, \mu)}{T}, \quad (63.31)$$

$$Q = \exp\left[-\frac{\Omega(T, V, \mu)}{T}\right]. \quad (63.32)$$

Выражение для вероятности тогда принимает вид

$$W(i, N) = g(i, N) \exp\frac{1}{T} [\Omega(T, V, \mu) + \mu N - E(i|N)]. \quad (63.33)$$

Эта формула выражает большое каноническое распределение Гиббса. Вновь подчеркнем, что „собственные“ аргументы Ω -потенциала T, V, μ являются как раз теми параметрами, которые фиксированы для большого канонического ансамбля Гиббса.

3. $T = \text{const}, P = \text{const}, N = \text{const}$. В этом случае суммирование в (63.9) ведется по i и по объему, и множитель $e^{\alpha N}$ выпадает из распределения. Переходя к непрерывно меняющемуся объему, мы можем записать формулу (63.10) в виде

$$dW(i, V) = \frac{\exp[-\beta E(i|V) - \gamma V]}{X(\beta, \gamma)} g(i, V) dV. \quad (63.34)$$

Здесь $dW(i, V)$ есть вероятность того, что объем системы заключен в интервале $V, V + dV$ и энергия ее равна $E(i, V)$; величина $g(i, V) dV$ — кратность энергетического уровня $E(i|V)$ для того же интервала объема системы, а статистический интеграл $X(\beta, \gamma)$ выражается формулой

$$X(\beta, \gamma) = \int \sum_i \exp[-\beta E(i|V) - \gamma V] g(i, V) dV. \quad (63.35)$$

Средняя энергия по-прежнему выражается формулой

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln X(\beta, \gamma), \quad (63.36)$$

а средний объем системы

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \int \sum_i V dW(i, V) = \\ &= X^{-1}(\beta, \gamma) \int \sum_i V \exp[-\beta E(i|V) - \gamma V] g(i, V) dV, \end{aligned} \quad (63.37)$$

или

$$\bar{V} = - \frac{\partial}{\partial \gamma} [\ln X(\beta, \gamma)] \quad (63.38)$$

Найдем энтропию T - P - N -системы

$$S = \ln L - \int \sum_i \frac{\exp[-\gamma V - \beta E(i|V)]}{X(\beta, \gamma)} [\ln L - \ln X - \gamma V - \beta E] g(i, V) dV.$$

Выполняя суммирование и интегрирование и пользуясь определениями \bar{E} и \bar{V} , получим

$$S = \ln X(\beta, \gamma) + \gamma \bar{V} + \beta \bar{E}. \quad (63.39)$$

Для нахождения термодинамического смысла коэффициента γ найдем вновь дифференциал dS при постоянном N и сравним с соответствующим выражением в термодинамике. Дифференцируя (63.39) по γ и β и учитывая (63.36) и (63.38), находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{N, \beta} = \gamma \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \gamma} \right)_{N, \beta} + \beta \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \gamma} \right)_{N, \beta},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{N,\gamma} = \gamma \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \beta}\right)_{N,\gamma} + \beta \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{N,\gamma},$$

откуда имеем

$$(dS)_N = \gamma (d\bar{V})_N + \beta (d\bar{E})_N. \quad (63.40)$$

Сравнивая с термодинамической формулой

$$(dS)_N = \frac{P}{T} (d\bar{V})_N + \frac{1}{T} (d\bar{E})_N, \quad (63.41)$$

находим по аналогии с (63.30)

$$\beta = 1/T, \quad \gamma = P/T. \quad (63.42)$$

Подставляя значения γ и β в (63.39), получим

$$\ln X(\beta, \gamma) = S - \frac{P\bar{V} + E}{T} = -\frac{\Phi(T, P, N)}{T}, \quad (63.43)$$

$$X = \exp\left[-\frac{\Phi(T, P, N)}{T}\right]. \quad (63.44)$$

Таким образом, выражение для вероятности в случае T - P - N -системы запишется в виде

$$dW(i|V) = \exp\frac{\Phi(T, P, N) - PV - E(i|V)}{T} g(i, V) dV. \quad (63.45)$$

Естественные аргументы термодинамического потенциала T , P , N представляют собой как раз те параметры, которые фиксированы в T - P - N -ансамбле.

4. $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $\mu = \text{const}$. Система может обмениваться с термостатом частицами и менять объем. Найдем для этой системы Y -сумму. Подставляя в формулу (63.12 а) значения параметров α , β , γ , получим

$$\ln Y = S + \frac{\mu\bar{N} - P\bar{V} - \bar{E}}{T} = 0; \quad (63.46)$$

здесь учтено, что $\mu\bar{N} = \Phi = \bar{E} - TS + P\bar{V}$. Поэтому распределение для этого случая имеет вид

$$dW(i, N, V) = \exp\frac{\mu N - PV - E(i, N, V)}{T} g(i, N, V) dV. \quad (63.47)$$

Несмотря на то, что мы не будем пользоваться распределением (63.47), мы считаем полезным обратить внимание читателя на следующее кажущееся противоречие.

Мы могли бы получить из (63.47) следующие формулы для средних значений энергии, числа частиц и объема:

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial Y}{\partial \beta} \right)_{\alpha, \gamma}, \quad \bar{N} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \alpha} \right)_{\beta, \gamma}, \quad \bar{V} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \gamma} \right)_{\alpha, \beta}. \quad (63.48)$$

Однако, как видно из (63.46), $Y = 1 = \text{const}$. Разгадка этого парадокса заключается в том, что условия $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ выполняются не при любых значениях T , P , μ . Между интенсивными параметрами T , P , μ в равновесном состоянии существует зависимость $\mu = \mu(T, P)$, эквивалентная равенству $Y(\alpha, \beta, \gamma) = 1$. Для применения формул (63.48) мы должны были бы вычислить Y -сумму по формуле (63.9), считая α , β , γ произвольными, и использовать соотношение $\mu = \mu(T, P)$ ($Y(\alpha, \beta, \gamma) = 1$) только после вычисления производных в (63.48).

В заключение резюмируем результаты, полученные в двух последних параграфах.

Имеются три пары сопряженных переменных T, S ; P, V и μ, N . Мы рассматриваем поведение системы в условиях, когда фиксировано по одному параметру из каждой пары. Будем рассматривать системы, погруженные в термостат, и считать, что из первой пары переменных фиксирована во всех случаях температура: $T = \text{const}$. Выбирая по-разному фиксированные параметры во второй P, V и третьей μ, N парах, мы естественным образом приходим к T - V - N -, T - V - μ -, T - P - N - и T - P - μ -системам.

Приведем сводку основных формул для каждого из этих случаев.

T - V - N -система

$$W(i) = \frac{\exp[-E(i)/T]}{Z} g(i) = \exp\left[\frac{F(T, V, N) - E(i)}{T}\right] g(i),$$

$$Z = \sum_i \exp\left[-\frac{E(i)}{T}\right] g(i) = \exp\left[-\frac{F(T, V, N)}{T}\right], \quad (63.49)$$

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z).$$

T - V - μ -система

$$W(i, N) = \frac{\exp[\mu N / T - E(i|N) / T]}{Q} g(i, N) =$$

$$= \exp\left[\frac{\Omega(T, V, \mu) + \mu N - E(i|N)}{T}\right] g(i, N),$$

$$Q = \sum_{i, N} \exp \left[\frac{\mu N - E(i|N)}{T} \right] g(i, N) = \exp \left[-\frac{\Omega(T, V, \mu)}{T} \right], \quad (63.50)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Q)_\alpha = T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q)_{\mu/T}, \quad \bar{N} = \frac{\partial}{\partial \alpha} (\ln Q)_\beta = T \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln Q)_T.$$

T-P-N-система

$$\begin{aligned} dW(i, V) &= \frac{1}{X} \exp \left[-\frac{PV + E(i|V)}{T} \right] g(i, V) dV = \\ &= \exp \left[\frac{\Phi(T, P, N) - PV - E(i|V)}{T} \right] g(i, V) dV, \end{aligned}$$

$$X = \int \sum_i \exp \left[-\frac{PV + E(i|V)}{T} \right] g(i, V) dV = \exp \left[-\frac{\Phi(T, P, N)}{T} \right], \quad (63.51)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln X)_\gamma = T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln X)_{P/T},$$

$$\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \gamma} (\ln X)_\beta = -T \frac{\partial}{\partial P} (\ln X)_T.$$

T-P-μ-система

$$dW(i, N, V) = \exp \left[\frac{\mu N - PV - E(i|N, V)}{T} \right] g(i, N, V) dV. \quad (63.52)$$

Мы обращаем внимание читателя на то, что если пренебречь флуктуациями числа частиц и объема и заменить N на \bar{N} и V на \bar{V} , то в показателе экспоненты во всех четырех распределениях перед слагаемым $E(i|N, V)$ стоит свободная энергия, выраженная в разных переменных. Это вытекает непосредственно из термодинамических формул $F = \Omega + \mu\bar{N} = \Phi - P\bar{V}$. Следовательно, если нас не интересуют флуктуации числа частиц и объема, то четыре распределения становятся эквивалентными, и выбор того или другого распределения для решения какой-либо конкретной задачи определяется исключительно соображениями математического удобства.

Следует при этом указать, что распределения по энергиям, по объемам и по числу частиц для $T-V-\mu$ -, $T-P-N$ -, $T-P-\mu$ -систем имеют весьма острый максимум; так же как и распределение по энергиям для системы $T-V-N$ (см. предыдущий параграф). Поэтому вероятности больших флуктуаций числа частиц N и объема V крайне малы. Тем самым эквивалентность всех рассматриваемых распределений становится вполне очевидной.

В паре сопряженных переменных (T, S) мы могли бы фиксировать не температуру, а энтропию, т. е. рассматривать систему, погруженную не в термостат, а в адиабат. При этом опять возникают четыре возможности фиксирования двух параметров из пар (P, V) и (μ, N) . Однако реалистическим является только случай, когда S, V и N постоянны. Физически такую систему следует представлять себе заключенной в сосуд с теплоизолирующими ($S = \text{const}$), неподвижными ($V = \text{const}$) и непроницаемыми для частиц ($N = \text{const}$) стенками. В этой ситуации система является полностью изолированной от окружающей среды и энергия ее неизменной. При этом мы получаем микроканоническое распределение Гиббса (см. § 61)

$$\rho(E_i, N, V) = \Lambda \delta(E_i - \tilde{E}) \delta(V - \tilde{V}) \delta_{\tilde{N}, N}. \quad (63.53)$$

Обсудим теперь вопрос о переходе к классическому описанию с непрерывно меняющейся энергией. Этот переход должен совершаться с помощью замены величин $g(i), g(i, N), g(i, V)$ величиной $d\Gamma_N / h^{3N} N!$, где $d\Gamma_N = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$. При этом суммирование по i в формулах для

$Z(T), Q(\mu, T), X(P, T)$ перейдет, очевидным образом, в интегрирование по $d\Gamma_N$, и мы получим

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-E(p, q)/T} d\Gamma_N, \quad (63.54)$$

$$Q = \sum_N \frac{e^{\mu N/T}}{h^{3N} N!} \int e^{-E(p, q|N)/T} d\Gamma_N, \quad (63.55)$$

$$X = \int dV \frac{e^{-PV/T}}{h^{3N} N!} \int e^{-E(p, q|V)/T} d\Gamma_N. \quad (63.56)$$

Энергия $E(p, q | V)$ в формуле (63.56) и пределы интегрирования во внутреннем интеграле зависят от V .

Появление в знаменателях всех этих выражений множителя $N!$ мотивируется следующим образом. В силу квантовомеханического принципа неразличимости частиц (симметричность или антисимметричность волновых функций) состояния, отличающиеся перестановками частиц друг с другом, должны рассматриваться как одно и то же состояние. Суммирование по энергетическим уровням в выражениях для Z, Q, X это автоматически учитывает. Однако при переходе к интегрированию по Γ -пространству мы либо должны интегрировать не по всему Γ -пространству (точки Γ -пространства, отличающиеся перестановкой координат и импульсов молекул друг с другом, не должны учитываться как различные точки), либо, если мы интегриру-

ем по всем значениям p_i , q_i независимо друг от друга, вносимая при этом ошибка должна компенсироваться делением на полное число перестановок N молекул, равное $N!$.

Отметим, что, несмотря на внешнее сходство и несомненно имеющуюся глубокую связь этого приема с искусственным приемом Гиббса в теории идеального газа (§ 36), между ними существует принципиальное различие. Прием Гиббса применялся в рамках распределения Максвелла – Больцмана, основанного на неверной гипотезе о различности микрочастиц и имеющего смысл только как предельный случай правильных формул Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна. Как мы уже подчеркивали, этот прием логически несостоятелен.

В противоположность этому, прием, описанный в данном параграфе, вообще не опирается ни на какие физические гипотезы и применяется в рамках точных статистических распределений — канонического, большого канонического и т. д. Он представляет собой чисто математический прием, позволяющий проще вычислить интегралы по Γ -пространству, не выделяя в нем физически эквивалентные области. Следует указать, что для T - V - N - и T - P - N -систем, для которых $N = \text{const}$, множитель $(N!)^{-1}$ является постоянным и его наличие не играет важной роли. Однако для T - V - μ -системы этот множитель становится существенно важным и не может быть опущен.

Покажем, наконец, что теорема Нернста, доказанная в § 39 для идеальных газов, справедлива и для систем взаимодействующих частиц. Мы ограничимся для простоты рассмотрением T - V - N -системы. Согласно формулам (63.11) и (63.1), энтропия системы равна

$$S = \frac{1}{L} \ln W = \frac{1}{L} \ln \frac{L!}{\prod_i n[E(i)]!}. \quad (63.57)$$

Если основное состояние системы $i = 1$ не вырождено, то при $T = 0$ все экземпляры системы находятся в основном состоянии. Это означает, что все $n[E(i)] = 0$, кроме $n[E(1)] = L$, и энтропия $S = 0$. Если основное состояние вырождено с кратностью вырождения g , то имеем при $T \rightarrow 0$ $n[E(i)] = L/g$ при $i = 1, 2, \dots, g$ и $n[E(i)] = 0$ при $i > g$. Применяя формулу Стирлинга, находим тогда из (63.57) $S \rightarrow \ln g = \text{const}$.

Следует, однако, сделать следующее важное замечание относительно теоремы Нернста. Доказательство, основанное на формуле (63.57), (так же как и доказательство для идеальных газов, приведенное в § 39) относится к области весьма низких температур $T \ll E_1$, где E_1 — первый возбужденный уровень системы. Например, для системы в ящике с непроницаемыми стенками имеем $E_1 \sim h^2 / 8mL^2$ (см. § 45) и даже при $L = 0,1$ см характеристическая температура $T_1 \sim 10^{-10}$ К.

Экспериментальные исследования показывают, что энтропия стремится к своему предельному постоянному значению при значительно

более высоких температурах — порядка одного или десятых долей кельвина. Это связано с тем, что спектр энергий для микроскопических тел является фактически почти непрерывным, и характер стремления энтропии к своему предельному значению определяется поведением плотности числа состояний $\rho(E)$ вблизи $E = 0$. Например, для кристаллов согласно теореме Дебая (см. § 53) энтропия стремится к нулю $\sim T^3$ при температурах, малых по сравнению с дебаевской, т. е. при $T \sim (0,1-1)$ К.

Задачи.

1. В объеме V находится N молекул идеального газа. Выделим объем $v \ll V$. Применить к молекулам этого объема $T-V-\mu$ -распределение и доказать формулу Пуассона для вероятности P_n того, что в объеме V содержится n молекул, $P_n = (\bar{n})^n e^{-\bar{n}} / n!$, где $\bar{n} = Nv/V$.

2. Идеальный газ находится в контакте с адсорбирующей поверхностью, имеющей N центров. Адсорбированная молекула имеет энергию $-\varepsilon_0$. Используя $T-V-\mu$ -распределение, вычислить коэффициент адсорбции α — отношение числа адсорбированных молекул к N — как функцию давления и температуры, т. е. получить изотерму Лэнгмюра.

$$\text{О т в е т. } \alpha = \frac{P}{P + (2\pi m / h^2)^{3/2} T^{5/2} e^{-\varepsilon_0/T}}.$$

§ 64. Вывод распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака с помощью большого канонического ансамбля

В этом параграфе мы приведем вывод распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака для идеальных газов, не основанный на предположении $g_i \gg 1$.

Вычислим для этой цели Q -сумму состояний идеального газа. Согласно формулам (63.50)

$$Q = \sum_{N, i} \exp \left[\frac{\mu N - E(i|N)}{T} \right] g(i, N). \quad (64.1)$$

Пусть ε_k — возможные значения энергии одной частицы газа. Полная энергия идеального газа E и полное число частиц N могут быть записаны в виде

$$E = \sum_k^* n_k \varepsilon_k, \quad N = \sum_k^* n_k, \quad (64.2)$$

где символом \sum_k^* мы обозначаем суммирование не по энергетическим уровням, а по различным состояниям частицы, так что если энерги-

ческий уровень ε_k вырожден с кратностью вырождения g_k , то в суммах (64.2) член, содержащий ε_k , повторяется g_k раз.

Таким образом, роль параметра i в формуле (64.1) выполняет набор чисел n_k для всех состояний, $i \rightarrow \{n_1, n_2, \dots\}$. Кратность вырождения для всего газа $g(i, N)$ в формуле (64.1) следует положить равной единице, так как задание всех чисел n_k однозначно определяет состояние газа. Следовательно,

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1 + n_2 + \dots = N} \exp \left[\frac{\mu N - E}{T} \right] = \quad (64.3)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1 + n_2 + \dots = N} \exp \left[\frac{\mu(n_1 + n_2 + \dots) - (\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \dots)}{T} \right].$$

Заметим, что благодаря суммированию по N в это выражение входят всевозможные наборы чисел n_i , с любыми значениями $n_1 + n_2 + \dots$, и Q -сумма может быть переписана в виде

$$Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{(\mu - \varepsilon_1)n_1/T} e^{(\mu - \varepsilon_2)n_2/T} \dots \quad (64.4)$$

Читатель легко может убедиться в том, что каждый член суммы (64.3) входит (один раз) в сумму (64.4) и, наоборот, каждый член суммы (64.4) входит (один раз) в выражение (64.3), так что эти выражения эквивалентны. Наконец, выражение (64.4) может быть переписано в виде произведения по всем уровням

$$Q = \prod_i \sum_{n_i} \exp \left[\frac{(\mu - \varepsilon_i)n_i}{T} \right]. \quad (64.5)$$

Рассмотрим теперь отдельно случай газа бозонов и газа фермионов.

В случае системы бозонов числа n_i могут принимать все значения $n_i = 0, 1, 2, \dots$, и, суммируя геометрическую прогрессию, получим

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} [e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}]^{n_i} = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}},$$

тогда

$$Q = \prod_i [1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}]^{-1}. \quad (64.6)$$

В случае системы фермионов числа n_i принимают только два значения $n_i = 0, 1$, и мы имеем

$$Q = \prod [1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}]. \quad (64.7)$$

Так как Ω -потенциал газа определяется по формуле (63.31) $\Omega = -T \ln Q$, то мы получаем

$$\Omega = \pm T \sum \ln [1 \mp e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}] \quad (64.8)$$

в случае газа бозонов (верхние знаки) и газа фермионов (нижние знаки), т. е. формулу (38.10).

Дифференцируя Ω по химическому потенциалу, находим

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} \mp 1},$$

или в случае, если g_i уровней энергии сливаются в один,

$$N = \sum \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} \mp 1}.$$

Для парциальных чисел заполнения N_i имеем отсюда

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} \mp 1},$$

т. е. основные формулы распределений Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака соответственно.

Задачи.

1. Используя T - V - μ -распределение, вычислить химический потенциал, числа заполнения, энергию, теплоемкость для идеального газа с двумя уровнями энергии $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon$ и одинаковыми кратностями вырождения $g_0 = g_1 = 1$ в случаях фермионов и бозонов.

2. Рассмотреть решение предыдущей задачи с помощью T - V - N -распределения.

§ 65. Неидеальные газы

В этом параграфе мы рассмотрим поведение одноатомного газа, взаимодействием между атомами которого нельзя пренебречь. Будем считать, что потенциальная энергия взаимодействия между атомами сводится к сумме энергий попарных взаимодействий, зависящих только от расстояний между атомами:

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{k=2, i < k}^N U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|). \quad (65.1)$$

Потенциальная энергия взаимодействия u двух атомов обладает следующими свойствами (рис. 81). При $r = |r_i - r_k| > r_0$ преобладают слабые ван-дер-ваальсовы силы притяжения, которые весьма быстро спадают с расстоянием. В квантовой механике в весьма общих предположениях доказывается, что в этой области $U(r) \sim r^{-6}$. Поэтому при r , существенно превышающих r_0 , $U(r) < 0$ и значение $-U(r)/T \ll 1$. При $r < r_0$ превалируют весьма быстро нарастающие силы отталкивания, связанные с деформацией электронных оболочек. В грубом приближении твердых сфер мы будем считать в дальнейшем $U(r) \rightarrow \infty$ при $r < r_0$. При $r = r_0$ (r_0 приблизительно представляет собой диаметр атома) силы притяжения и силы отталкивания уравниваются, а потенциальная энергия взаимодействия имеет минимум.

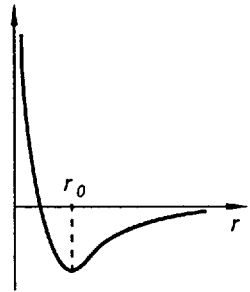


Рис. 81

Будем исходить из формулы, связывающей Ω -потенциал газа с Q -суммой состояний (см. (62.5) и (63.31)):

$$e^{-\Omega/T} = Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/T} \sum_i e^{-E(i|N)/T} g(i, N). \quad (65.2)$$

Для вывода уравнения состояния неидеального газа достаточно рассматривать поступательное движение его атомов, игнорируя все внутренние степени свободы. Поэтому квантование энергетических уровней несущественно, и мы перейдем к классическому описанию, заменяя кратность вырождения $g(i, N)$ выражением

$$\frac{d\Gamma_N}{h^{3N} N!} = \frac{\prod d^3 r_i d^3 p_i}{h^{3N} N!},$$

а энергию $E(i|N)$ выражениями

$$E_0(p, r) = 0, \quad E_1(p, r) = p^2 / 2m, \\ E_N(p, r) = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} + U_N(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad N \geq 2. \quad (65.3)$$

Выполняя интегрирование по импульсам, получим

$$Q(z, V, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^n \frac{Z_n(V, \beta)}{n!}, \quad (65.4)$$

где $z = e^{\beta\mu}$ — активность, $\lambda = (h^2\beta/2\pi m)^{1/2}$ — длина волны де Бройля, соответствующая средней тепловой энергии, $\beta = 1/T$ и

$$Z_n(V, \beta) = \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_n \exp \left[-\beta \sum_{i < k}^n u(r_{ik}) \right]$$

— конфигурационный интеграл.

Введем величины

$$f_{ik} = e^{-\beta u(r_{ik})} \quad (65.5)$$

— функции Майера. В соответствии со свойствами потенциальной энергии взаимодействия молекул $u(r_{ik})$ величины f_{ik} становятся весьма малыми при $r_{ik} > r_0$, стремятся к -1 при $r_{ik} \approx r_0$ и являются ограниченными в промежуточной области расстояний. После введения величин f_{ik} выражение для конфигурационного интеграла принимает вид

$$Z_n(V, T) = \int \dots \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_n \prod_{k=2, i < k}^n (1 + f_{ik}) = \quad (65.6)$$

$$= \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_n [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots + f_{n-1, n}) + (f_{12} \cdot f_{13} \dots) + \dots].$$

Разложение подынтегральной функции по степеням функций Майера f_{ik} в выражении (65.6) особенно удобно для рассмотрения поведения разреженных газов. Дело в том, что каждый множитель f_{ik} эффективно ограничивает одно из интегрирований в интеграле $\int d^3r_i d^3r_k$ объемом порядка r_0^3 и, следовательно, по сравнению с интегралом, не содержащим f_{ik} , вносит в результат малый множитель r_0^3/V .

Это значит, что в разные слагаемые (65.6) вносят вклад разные области конфигурационного пространства. В интеграл $\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_n$, соответствующий слагаемому 1 в прямых скобках, вносит вклад все конфигурационное пространство. В интеграл, содержащий множитель $\sum f_{ik}$, вклад вносят только те области конфигурационного пространства, для которых $|r_i - r_k| \leq r_0$, т. е. произошло „столкновение“ двух молекул. В интеграл, содержащий множитель $\sum f_{ik} f_{jl}$, вносят вклад те области конфигурационного пространства, которые соответствуют „столкновению“ трех молекул, когда один из индексов j или l совпадает с одним из индексов i или k , или одновременно „столкновению“ двух пар молекул (i -я с k -й и j -я с l -й) и т. д.

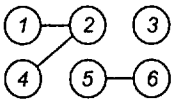


Рис. 82

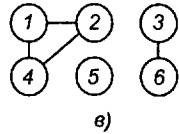
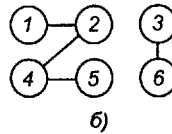
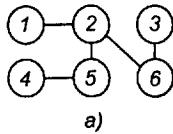


Рис. 83

Так как в разреженном газе столкновения комплексов из большого числа молекул должны происходить редко, интуитивно ясно, что разложение (65.6) должно более или менее быстро сходиться.

Для наглядного изучения структуры выражения (65.6) сопоставим каждому члену этого разложения некоторый наглядный образ, который принято именовать *графом*. Каждой из переменных r_1, r_2, \dots, r_N мы приведем в соответствие пронумерованный кружок, а каждому множителю f_{ik} — линию, соединяющую i -й и k -й кружки. Например, интегралу $\int d^3 r_1 \dots d^3 r_6 f_{12} f_{24} f_{56}$ сопоставляется граф, изображенный на рис. 82. (Для наших целей достаточно рассматривать только такие графы, в которых два кружка могут быть соединены только одной линией — простые графы.) Нетрудно видеть, что выражению (65.6) соответствует сумма всевозможных графов из N кружков — N -частичные графы. При этом первому члену в квадратных скобках соответствует граф без соединительных линий, второму члену разложения $(f_{12} + f_{13} + \dots)$ соответствуют $n(n-1)/2$ графов с одной линией, третьему члену $(f_{12} f_{13} + \dots)$ — графы с двумя линиями и т. д. Графы могут быть подразделены на *связные*, т. е. такие, в которых все кружки связаны друг с другом прямо или косвенно (через другие кружки), и *несвязные*, или n -связные, в которых имеется n изолированных друг от друга групп кружков или отдельных кружков. Например, граф рис. 83, а — связный, граф рис. 83, б — двухсвязный, граф рис. 83, в — трехсвязный и т. д.

Так как каждому графу однозначно сопоставляется интеграл и каждому интегралу — граф, мы будем в дальнейшем часто для краткости употреблять слово „граф“ вместо „интеграл“, говорить о сумме или произведении графов вместо суммы или произведения соответствующих интегралов.

Ясно, что любой интеграл, соответствующий n -связному графу, распадается на произведение интегралов меньшей кратности. Например, интеграл, соответствующий рис. 83, б, равен

$$\int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_4 d^3 r_5 f_{12} f_{24} f_{45} \cdot \int d^3 r_3 d^3 r_6 f_{36},$$

а интеграл, соответствующий рис. 83, в, равен

$$\int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_4 f_{12} f_{24} f_{14} \cdot \int d^3 r_5 \cdot \int d^3 r_3 d^3 r_6 f_{36}.$$

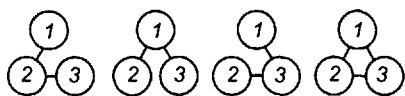


Рис. 84

Будем называть k -группой любой k -частичный связный граф и введем понятие *группового интеграла* $b_k(V, T)$, определив его как произведение нормирующего множителя $1/(k!V \lambda^{3k-3})$ на сумму интегралов,

соответствующих всем различным k -группам. В этом определении различными k -группами считаются как графы, отличающиеся друг от друга числом и расположением соединительных линий, так и графы, отличающиеся нумерацией соединенных друг с другом и не соединенных друг с другом кружков. Так, при $k = 3$ существуют четыре различные 3-группы, изображенные на рис. 84. При $k = 4$ существует 38 различных 4-групп. На рис. 85 изображены 13 типов существенно различных 4-групп, которые не могут быть получены друг из друга путем вращения рисунка в своей плоскости. Рис. 85, а — д изображают группы с тремя соединяющими линиями, рис. 85, е — к — группы с четырьмя линиями, рис. 85, л — м — группы с пятью линиями и рис. 85, н — группу с шестью линиями. Цифры, стоящие над рисунками, указывают, сколько групп, отличающихся нумерацией соединенных и несоединенных кружков, включая и изображенную на рисунке, можно получить из данного рисунка, вращая его в своей плоскости (номера 1, 2, 3, 4 остаются при этом вращении на своих местах). Так, из графа 85, а можно получить еще три эквивалентных графа, поворачивая рисунок на 90° , 180° , 270° , из графа 85, б — еще один эквивалентный граф, поворачивая рисунок на 90° , графы 85, е и 85, н инвари-

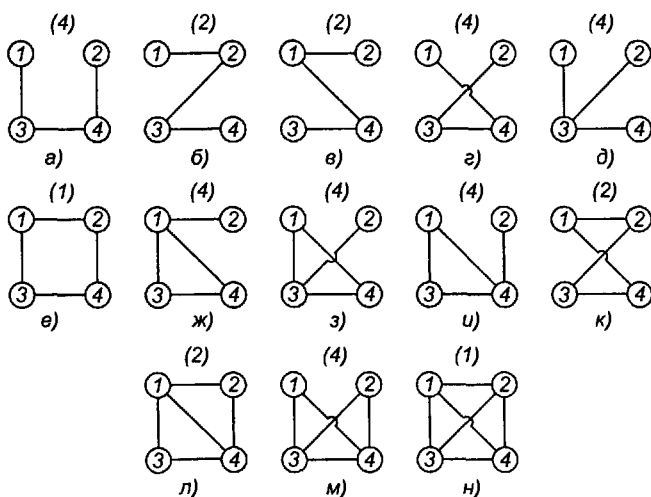


Рис. 85

антны по отношению к вращению на 90° и каждый из них определяет только одну 4-группу и т. д.

Групповые интегралы обладают двумя важными свойствами. Во-первых, очевидно, $b_k(V, T)$ есть величина безразмерная. Во-вторых, $b_k(V, T)$ имеет конечный предел при $V \rightarrow \infty$, поскольку из k интегрирований лишь одно ведется по всему объему V . Остальные $k-1$ интегрирований для связанных графов эффективно ограничены областью объемом $\sim r_0^3$, так как все множители $f_{im} \rightarrow 0$ при $r_{im} \gg r_0$.

При $k=1$ граф ① является 1-группой и соответственно этому

$$b_1 = \frac{1}{V} \int d^3 r_1 = 1. \quad (65.7)$$

2-группой является граф ①—②, и

$$b_2 = \frac{1}{2!V \lambda^3} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f_{12} = \frac{1}{2! \lambda^3} \int d^3 r_{12} f_{12}(r_{12}) \quad (65.8)$$

(мы перешли к интегрированию по координатам центра инерции $R = (r_1 + r_2)/2$ и относительному радиусу-вектору r_{12}).

Четыре различные 3-группы изображены на рис. 84 и групповой интеграл b_3 равен

$$b_3 = \frac{1}{3!V \lambda^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 [f_{12} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{23} f_{13}]. \quad (65.9)$$

Любой n -частичный граф представляет собой произведение нескольких групп, с числом кружков, не превышающим n . Если число k -групп есть m_k , то имеет место соотношение

$$\sum_{k=1}^n k m_k = n. \quad (65.10)$$

Ясно при этом, что $m_n \leq 1$, причем, если $m_n = 1$, то все остальные $m_k = 0$ ($k \neq n$). Мы получаем при этом связный n -частичный граф.

Заданный набор чисел m_k определяет не один n -частичный граф, а множество таких графов, так как, во-первых, k -частичные графы при $k \geq 3$ могут быть различными (см. рис. 84, 85) и, во-вторых, номера переменных r_1, r_2, \dots, r_n могут по-разному распределяться по группам.

Обозначим $S(m_k)$ сумму интегралов, сопоставляемых всем графам, соответствующим набору чисел m_k . Очевидно, что конфигурационный интеграл Z_n равен

$$Z_n = \sum_{\{m_k\}} S(m_k), \quad (65.11)$$

где суммирование ведется по всем наборам чисел m_k , удовлетворяющим условию (65.10).

Выражение для суммы $S(m_k)$ можно получить следующим образом: фиксируем некоторую определенную нумерацию кружков и разобьем n кружков на k -группы с заданными значениями чисел k -групп m_k . Далее, заменим каждую из k -групп на сумму всевозможных различных k -групп. Соответствующий этому k -частичному графу интеграл согласно определению группового интеграла b_k равен

$$k! V \lambda^{3k-3} b_k.$$

Интеграл же, соответствующий всему n -частичному графу, очевидно, равен

$$\prod_{k=1}^n [k! V \lambda^{3k-3} b_k]^{m_k}.$$

Для того чтобы получить $S(m_k)$, нам остается проделать всевозможные перестановки номеров кружков 1, 2, ..., n (переменных r_1, \dots, r_n), приводящие к новым существенно различным графам. Так как значения интегралов не зависят от обозначения переменных интегрирования, то все получаемые слагаемые одинаковы, и нам достаточно для получения $S(m_k)$ умножить полученное выше выражение на число существенно различных графов. При этом существенно различными графами являются такие, которые отличаются друг от друга набором переменных r_1, r_2, \dots, r_n , входящих хотя бы в две k -группы.

Нахождение числа таких графов представляет собой уже известную нам задачу комбинаторики.

Обозначим интересующее нас число существенно различных графов через W . В каждом таком графе мы можем проделать $k!$ перестановок номеров внутри каждой k -группы и $m_k!$ перестановок k -групп между собой. Ни те, ни другие перестановки не приводят к новым существенно различным графам. Полное число полученных таким образом графов

$$W \prod_k (k!)^{m_k} \prod_k (m_k)!$$

равно, очевидно, $n!$, так как первый множитель учитывает перестановки номеров между k -группами, второй — перестановки внутри k -групп и третий — перестановки k -групп друг с другом, и мы учитываем, таким образом, все перестановки номеров.

Имеем поэтому

$$W = \frac{n!}{\prod_{k=1}^n (k!)^{m_k} m_k!} \quad (65.12)$$

и, следовательно, для $S(m_k)$ получаем выражение

$$S(m_k) = n! \prod_{k=1}^n \frac{(V \lambda^{3k-3} b_k)^{m_k}}{m_k!} = n! \lambda^{3n} \prod_{k=1}^n \frac{1}{m_k!} \left(\frac{V b_k}{\lambda^3} \right)^{m_k}, \quad (65.13)$$

где мы воспользовались условием (65.10).

Согласно (65.11) для конфигурационного интеграла Z_n получаем

$$Z_n = \sum_{\{m_k\}} S(m_k) = n! \lambda^{3n} \sum_{\{m_k\}} \prod_{k=1}^n \frac{1}{m_k!} \left(\frac{V b_k}{\lambda^3} \right)^{m_k}. \quad (65.14)$$

Переход от Z к Q -сумме по формуле (65.4) позволяет освободиться от условия (65.10)

$$Q(z, V, T) = \sum_{m_k=0}^{\infty} \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{m_k!} \left(\frac{V z^k b_k}{\lambda^3} \right)^{m_k} = \exp \left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} b_k z^k \right), \quad (65.15)$$

откуда для Ω -потенциала получаем

$$\frac{\Omega}{T} = -\ln Q = -\frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} b_k z^k. \quad (65.16)$$

Для давления и числа частиц находим выражения

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{T}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} b_k z^k, \\ N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Omega}{\partial z} \frac{dz}{d\mu} = -\frac{z}{T} \frac{\partial \Omega}{\partial z}, \quad (65.17)$$

откуда

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} k b_k z^k. \quad (65.18)$$

Для того чтобы получить уравнение состояния, следует из формул (65.17) и (65.18) исключить активность z .

Как показали Ли и Янг (см., например, [16]), для разреженных газов можно перейти в уравнениях (65.17), (65.18) к термодинамическому пределу $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ при условии, что $\omega = V / N$ останется конечным, и заменить групповые интегралы $b_k(V, T)$ их предельными значениями $\beta_k(T)$:

$$\beta_k(T) = \lim_{V \rightarrow \infty} b_k(V, T).$$

Тогда получим

$$P = \frac{T}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k z^k, \quad (65.19)$$

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k z^k. \quad (65.20)$$

Будем искать уравнение состояния в форме так называемого *вириального разложения*

$$\frac{P\omega}{T} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(T) \left(\frac{\lambda^3}{\omega} \right)^{i-1}, \quad (65.21)$$

где величины $a_1(T)$, $a_2(T)$, ... называются первым, вторым и т. д. *вириальными коэффициентами*.

Подставляя в левую и правую часть разложения (65.21) выражения (65.20) и (65.19), получим

$$\frac{\sum_{k=1}^{\infty} \beta_k z^k}{\sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k z^k} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(T) \left[\sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k z^k \right]^{i-1},$$

или в развернутой записи

$$\begin{aligned} & (\beta_1 z + 2\beta_2 z^2 + 3\beta_3 z^3 + \dots) \left[a_1 + a_2 \sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k z^k + \right. \\ & \left. + a_3 \left(\sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k z^k \right)^2 + \dots \right] = \beta_1 z + \beta_2 z^2 + \beta_3 z^3 + \dots \end{aligned} \quad (65.22)$$

Это соотношение должно выполняться тождественно при любых z . Приравняв коэффициенты при одинаковых степенях z , получим

$$a_1(T) = \beta_1 = 1, \quad a_2(T) = -\beta_2, \quad a_3(T) = 4\beta_2^2 - 2\beta_3, \quad (65.23)$$

и, следовательно, все вириальные коэффициенты могут быть выражены через предельные значения групповых интегралов при $V \rightarrow \infty$.

Вычислим приближенно $a_2(T) = -\beta_2$, пользуясь сведениями об энергии взаимодействия $U(r)$, изложенными в начале параграфа. Имеем

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{1}{2\lambda^3} \int d^3r f_{12}(r) = \\ &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \left\{ \int_0^{r_0} [e^{-u(r)/T} - 1] r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} [e^{-u(r)/T} - 1] r^2 dr \right\}. \end{aligned}$$

Считая молекулу абсолютно твердой сферой с радиусом, равным $r_0/2$, заменим в первом интеграле $U(r)$ на ∞ ; разлагая во втором интеграле экспоненту $e^{-u(r)/T} \approx 1 - \frac{|u(r)|}{T}$, получим $\beta_2 = \frac{1}{\lambda^3} \left(\frac{a}{T} - b \right)$, где

$b = 4 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2} \right)^3$ — учетверенный объем атома, а величина

$$a = \frac{1}{2} 4\pi \int_{r_0}^{\infty} |U(r)| r^2 dr$$

связана со средним значением потенциальной энергии сил притяжения между молекулами.

Таким образом, при учете только парных соударений имеем

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} - \frac{aN}{TV} \right),$$

или

$$P + \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right).$$

Интерполяционную формулу, описывающую приближенно свойства не только газа, но и жидкости, мы можем получить путем замены

$$1 + \frac{Nb}{V} \approx \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)^{-1}.$$

Такая замена грубо учитывает плохую сжимаемость жидкости при $P \rightarrow \infty$, $V \rightarrow Nb$. Полученное таким образом уравнение

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NT$$

есть известное уравнение Ван-дер-Ваальса (см. § 12).

Полное вычисление вириальных коэффициентов, определяющих уравнение состояния (65.21), представляет собой чрезвычайно сложную задачу, до сих пор полностью не решенную.

Задачи.

1. N частиц газа находится в объеме V , разделенном на ячейки с объемом v . Предполагается, что в каждой ячейке может находиться не более одной молекулы, а молекулы, находящиеся в разных ячейках, не взаимодействуют друг с другом — модель решеточного газа. Вычислить в термодинамическом пределе вириальные коэффициенты a_i .

$$\text{Отв. ст. } a_i = \frac{1}{i} \left(\frac{v}{\lambda^3}\right)^{i-1}.$$

2. В условии предыдущей задачи добавляется притяжение, действующее между каждой парой частиц, потенциал которого постоянен и равен $-2a/V$ ($a = \text{const}$). Найти уравнение состояния в термодинамическом пределе и критические параметры.

$$\text{Отв. ст. } P = -\frac{T}{v} \ln\left(1 - \frac{Nv}{V}\right) - \frac{aN^2}{V^2},$$

$$V_K = 2Nv, \quad P_K = \frac{a}{2v^2} \left(\ln 2 - \frac{1}{2}\right), \quad T_K = \frac{a}{2v}.$$

§ 66. Плазма. Дебаевское экранирование

Рассмотренный в § 65 метод вычисления термодинамических функций неидеального газа непригоден для плазмы — газа с кулоновским взаимодействием между частицами, так как из-за дальнего действия кулоновских сил функции Майера (65.5) $f_{ik} = \exp(\beta q_i q_k / r_{ik}) - 1$ оказываются при больших r_{ik} обратно пропорциональными только первой степени r_{ik} , и интегралы от них расходятся.

Физически, однако, поля отдельных ионов в плазме оказываются экранированными благодаря тенденции к скоплению вокруг ионов одного знака частиц с противоположным знаком заряда.

Пусть плазма состоит из ионов m сортов и электронов с зарядами e_α , среднее число частиц каждого сорта в единице объема $n_\alpha^{(0)}$. Плазма в целом электронейтральна, так что

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(0)} e_{\alpha} = 0. \quad (66.1)$$

Мы ограничимся рассмотрением слабо неидеальной плазмы, в которой энергия кулоновского взаимодействия $e_{\alpha} e_{\beta} / r_{\alpha\beta} \sim e^2 n^{1/3}$ ($n^{1/3}$ — сред-

нее расстояние между частицами) мала по сравнению со средней кинетической энергией

$$n \ll \left(\frac{T}{e^2}\right)^3. \quad (66.2)$$

Плазму, удовлетворяющую этому условию, называют *горячей разреженной плазмой*.

Рассмотрим поле в окрестности иона с зарядом e_β (для простоты будем считать этот ион находящимся в начале координат). Электростатический потенциал поля удовлетворяет при $r \neq 0$ уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \varphi_\beta = -4\pi \sum_\alpha e_\alpha n_\alpha, \quad (66.3)$$

где плотности n_α согласно распределению Больцмана равны

$$n_\alpha = n_\alpha^{(0)} \exp(-e_\alpha \varphi_\beta / T). \quad (66.4)$$

Вследствие неравенства (66.2) экспоненту в (66.4) можно разложить в ряд по степеням $e_\alpha \varphi_\beta / T$ и ограничиться двумя первыми членами разложения. Тогда, вследствие условия (66.1), для суммы в правой части (66.3) получим

$$\sum_\alpha e_\alpha n_\alpha = \sum_\alpha e_\alpha n_\alpha^{(0)} - \sum_\alpha e_\alpha^2 n_\alpha^{(0)} \frac{\varphi_\beta}{T} = -\frac{\varphi_\beta}{T} \sum_\alpha n_\alpha^{(0)} e_\alpha^2,$$

и уравнение (66.3) примет вид

$$\nabla^2 \varphi_\beta = \kappa^2 \varphi_\beta,$$

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi \sum_\alpha n_\alpha^{(0)} e_\alpha^2}{T}.$$

Сферически симметричное решение этого уравнения, убывающее при $r \rightarrow \infty$, есть

$$\varphi_\beta = C_\beta \frac{e^{-\kappa r}}{r},$$

которое при $r \rightarrow 0$ переходит в незаэкранированное кулоновское поле иона β . Отсюда следует $C_\beta = e_\beta$ и

$$\varphi_\beta = e_\beta \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (66.5)$$

При больших r потенциал (66.5) убывает в основном экспоненциально, и величина κ^{-1} определяет размер нейтрализующего ионного облака. Она называется *дебаевским радиусом**

$$\kappa^{-1} = r_D = \left[\frac{T}{4\pi \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(0)} e^2} \right]^{1/2}. \quad (66.6)$$

По порядку величины дебаевский радиус равен $(T/ne^2)^{1/2}$, и неравенство (66.2) может быть записано в виде $r_D \gg n^{-1/3}$. Таким образом, в условиях применимости дебаевского приближения дебаевский радиус очень велик по сравнению со средними межчастичными расстояниями, и в сфере Дебая находится большое число частиц (см. задачу к этому параграфу).

Найдем поправку к внутренней энергии плазмы, обусловленную дебаевским экранированием. Для энергии системы зарядов имеем

$$u = \frac{1}{2} V \sum_{\alpha} e_{\alpha} n_{\alpha}^{(0)} \tilde{\varphi}_{\alpha}, \quad (66.7)$$

где $\tilde{\varphi}_{\alpha}$ — потенциал поля, действующего на ион e_{α} со стороны всех остальных ионов. Разлагая экспоненту в (66.5) в ряд по степеням r , получим

$$\varphi_{\alpha} = \frac{e_{\alpha}}{r} - e_{\alpha} \kappa + \frac{1}{2} e_{\alpha} \kappa^2 r + \dots \quad (66.8)$$

При $r \rightarrow 0$ первый член этого разложения дает кулоновское поле самого иона e_{α} , второй член — потенциал остальных ионов „облака“ в точке, где находится ион e_{α} , т. е. $\tilde{\varphi}_{\alpha}$, а вклад остальных членов стремится к нулю вместе с r . Таким образом, подставляя в (66.7) $\tilde{\varphi}_{\alpha} = -e_{\alpha} \kappa$ и используя формулу (66.6), получим

$$u = - \left(\frac{\pi}{TV} \right)^{1/2} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} e_{\alpha}^2 \right)^{3/2}, \quad (66.9)$$

где $N_{\alpha} = n_{\alpha}^{(0)} V$ — полное число ионов сорта α . Формулой (66.9) мы пользовались в § 20, рассматривая феноменологическую теорию плазмы.

Задача.

Плазма содержит два сорта частиц: электроны и ионы с зарядом Ze . В приближении горячей разреженной электронейтральной плазмы найти: 1) дебаевский радиус;

* Дебай и Хюккель применили этот прием для рассмотрения электролитов.

2) плотность числа электронов и ионов в „облаке“, окружающем ион, n_e, n_i ; 3) число избыточных (по сравнению со средним) электронов и ионов $\Delta N_e, \Delta N_i$ и избыточные заряды ΔQ_e и ΔQ_i в „облаке“; 4) среднее число электронов и ионов в „облаке“ N_e и N_i .

$$\text{Ответ. 1) } r_D = \left[\frac{T}{4\pi n_e^{(0)} e^2 (Z+1)} \right]^{1/2};$$

$$2) n_e = n_e^{(0)} \left(1 + \frac{e\varphi_i}{T} \right) = n_e^{(0)} \left(1 + \frac{Ze^2}{T} e^{-r/r_D} \right), \quad n_i = \frac{n_e^{(0)}}{Z} \left(1 - \frac{Z^2 e^2}{T} e^{-r/r_D} \right);$$

$$3) \Delta N_e = \frac{Z}{Z+1}, \quad \Delta N_i = -\frac{Z}{Z+1}; \quad \Delta Q_e = -\frac{Ze}{Z+1}, \quad \Delta Q_i = -\frac{Z^2 e}{Z+1};$$

$$4) N_e = \frac{1}{6\sqrt{\pi}} \left[\frac{T}{(n_e^{(0)})^{1/3} e^2 (Z+1)} \right]^{3/2} \gg 1,$$

$$N_i = \frac{1}{6\sqrt{\pi} Z} \left[\frac{T}{(n_e^{(0)})^{1/3} e^2 (Z+1)} \right]^{3/2} \gg 1.$$

§ 67*. Предельные и отрицательные температуры

подавляющее большинство физических систем, с которыми приходится иметь дело в статистической физике, — мы будем в дальнейшем их называть *нормальными системами* — обладают следующими двумя свойствами: во-первых, они имеют не ограниченный сверху спектр энергий (хотя бы потому, что кинетическая энергия не ограничена по величине, а любая система состоит из движущихся частиц); во-вторых, плотность числа состояний с данной энергией $g(E_i)$ возрастает с ростом энергии по степенному закону. Например, для идеального газа, как мы видели в § 61, $g(E) = d\Gamma / dE \sim E^{3N/2}$.

Для таких систем температура обязана быть положительной и может принимать любые значения в интервале $0 \leq T < \infty$. Действительно, сходимость ряда для статистической суммы $Z = \sum_i g(E_i) e^{-E_i/T}$, во-пер-

вых, требует выполнения неравенства $T \geq 0$ и, во-вторых, при выполнении этого условия допускает любые положительные значения температуры T , так как степенной рост функции $g(E)$ при любой $T > 0$ более чем компенсируется экспоненциальным убыванием множителя $e^{-E_i/T}$.

Можно, однако, представить себе „особые“ физические системы, для которых хотя бы один из критериев нормальности системы нарушается. Рассмотрим несколько возможных „аномальных“ систем (см. [17]).

1. Пусть $g(E_i)$ растет при больших энергиях не по степенному закону, а по показательному: $g(E_i) \sim e^{aE_i}$ ($a > 0$). В этом случае общий член ряда в выражении для Z ведет себя при больших E_i как $\exp\left[\left(1 - \frac{1}{T}\right)E_i\right]$, и для сходимости этого ряда необходимо выполнение условия $0 \leq T < 1/a$. Таким образом, температура является положительной, но существует предельная температура $T_{пр} = 1/a$, выше которой система не может быть нагрета.

2. Рассмотрим теперь систему, в которой плотность числа состояний $g(E_i)$ не растет, а убывает с ростом энергии. Если $g(E_i)$ убывает по степенному закону, то свойства такой системы, как нетрудно видеть, совпадают со свойствами нормальной системы, и для интервала изменения температуры по-прежнему имеем $0 \leq T < \infty$.

Если $g(E_i)$ при больших значениях E_i убывает по показательному закону $g(E_i) \sim e^{-aE_i}$, то общий член ряда для статистической суммы Z ведет себя при больших E_i как $\exp[-(a + 1/T)E_i]$. Тогда условием сходимости этого ряда является выполнение неравенства

$$a + \frac{1}{T} = \frac{T_a + 1}{T} \geq 0.$$

Отсюда имеем либо $T \geq 0$, либо $T < -1/a$, т. е. для такой системы температура может быть как положительной $0 \leq T < \infty$, так и отрицательной, причем в последнем случае существует отрицательная предельная температура $T_{пр} = -1/a$, выше которой система не может быть нагрета $-\infty < T < T_{пр}$.

3. Мы можем представить себе систему, у которой спектр энергий ограничен сверху и существует максимальная энергия E_{\max} . Такую систему можно рассматривать как предельный случай системы 2, когда параметр a обращается в ∞ , а $g(E_i)$ обращается в нуль, начиная с $E_i = E_{\max}$. Мы увидим, что этот случай представляется наиболее интересным с точки зрения практических приложений. В этом случае ряд для Z превращается в конечную сумму, и Z имеет конечное значение при любых T , как положительных, так и отрицательных, и для диапазона изменения температуры имеем условие $-\infty < T < \infty$.

Для того чтобы выяснить физический смысл предельных и отрицательных температур, проследим, как меняются с изменением температуры статистическая сумма Z , вероятность значения энергии E_i и средняя энергия \bar{E} , определяемые соответственно формулами (63.13) — (63.15):

$$Z = \sum_i g(E_i) e^{-E_i/T}, \quad W(E_i) = \frac{1}{Z} g(E_i) e^{-E_i/T}, \quad (67.1)$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i g(E_i) e^{-E_i/T},$$

как для нормальных систем, так и в случаях 1—3.

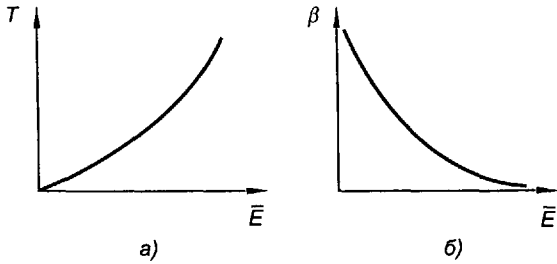


Рис. 86

Нормальная система. В этом случае имеем при $T \rightarrow 0$

$$Z \rightarrow g(0), \quad W(E_i) = \delta_{i,1}, \quad \bar{E} \rightarrow 0,$$

так как при $T \rightarrow +0$ все экспоненты $e^{-E_i/T} \rightarrow 0$, кроме экспоненты с $E_i = E_1 = 0$, которая равна единице. Это значит, что при $T \rightarrow 0$ система с достоверностью имеет нулевую энергию. При $T > 0$ экспоненты $e^{-E_i/T}$ являются убывающими, т. е. вероятность более высоких значений энергии меньше, чем вероятность более низких значений. Наконец, при $T \rightarrow \infty$ имеем $e^{-E_i/T} \rightarrow 0$, т. е. все состояния системы становятся равновероятными, и ряд для статистической суммы становится расходящимся. Имеем при $T \rightarrow \infty$

$$Z \rightarrow \sum_i g(E_i) = \infty, \quad W(E_i) \rightarrow \frac{g(E_i)}{\sum g(E_i)}, \quad \bar{E} \rightarrow \frac{\sum E_i g(E_i)}{\sum g(E_i)} = \infty,$$

так как ряд, стоящий в числителе, расходится сильнее, чем ряд, стоящий в знаменателе. На рис. 86 изображено поведение средней энергии как функции температуры (рис. 86, а) и температурной переменной $\beta = 1/T$ (рис. 86, б).

Случай 1. Будем для простоты считать, что для всех энергий имеет место формула $g(E_i) = e^{aE_i}$. Тогда согласно (67.1) при $T \rightarrow 0$ возникает то же положение, что и в случае нормальной системы, т. е.

$$e^{(a - \frac{1}{T})E_i} \rightarrow \delta_{i,1}$$

и, следовательно,

$$Z \rightarrow 1, \quad W(E_i) = \delta_{i,1}, \quad \bar{E} \rightarrow 0.$$

Система с достоверностью имеет нулевую энергию.

При $T > 0$ вероятность различных состояний падает с ростом E_i , но в отличие от нормальных систем равновероятность всех состояний достигается уже при $T \rightarrow T_{\text{пр}} = 1/a$; при этом все экспоненты $e^{(a - 1/T)E_i} \rightarrow 1$ и статистическая сумма при $T = T_{\text{пр}}$ становится расходящейся:

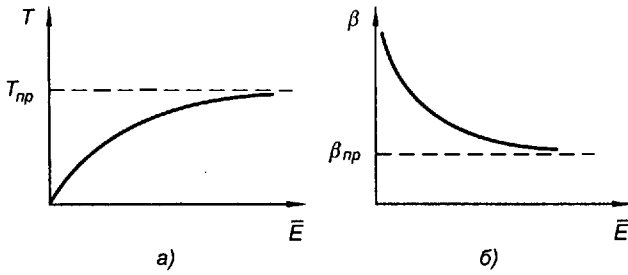


Рис. 87

$$Z \rightarrow \sum_i 1, \quad W(E_i) \rightarrow \frac{1}{\sum_i 1}, \quad \bar{E} \rightarrow \frac{\sum_i E_i}{\sum_i 1} = \infty.$$

Зависимости $T(\bar{E})$ и $\beta(\bar{E})$ иллюстрируются рис. 87.

Случай 2. Имеем $g(E_i) = e^{-aE_i}$, тогда из (67.1) при $T \rightarrow +0$ по-прежнему получаем $\exp[-(a + 1/T)E_i] \rightarrow \delta_{i,1}$ и, следовательно, система заведомо имеет нулевую энергию

$$Z \rightarrow 1, \quad W(E_i) = \delta_{i,1}, \quad \bar{E} = 0.$$

При $T > 0$ высокие значения энергии менее вероятны, чем низкие. При $T \rightarrow \infty$ получаем

$$Z = \sum_i e^{-aE_i}, \quad W(E_i) \rightarrow \frac{e^{-aE_i}}{\sum_i e^{-aE_i}}, \quad \bar{E} \rightarrow \frac{\sum_i E_i e^{-aE_i}}{\sum_i e^{-aE_i}} = E_0.$$

Мы видим, что все эти выражения конечны, и вероятности всех микросостояний становятся одинаковыми: $W(E_i) \sim e^{-aE_i} \sim g(E_i)$. Формула для \bar{E} показывает, что в этом предельном случае \bar{E} имеет среднее арифметическое значение E_0 . Эта ситуация сохраняется и в том случае, если температура системы скачком становится равной $-\infty$. При $T < 0$ имеет место инверсия вероятностей — вероятность системе иметь энергию E_i не падает, а растет с ростом E_i , а \bar{E} становится больше E_0 . Наконец, при $T \rightarrow T_{np} = -1/a$ получаем

$$Z \rightarrow \sum_i 1, \quad W(E_i) \rightarrow \frac{1}{\sum_i 1}, \quad \bar{E} \rightarrow \frac{\sum_i E_i}{\sum_i 1} = \infty.$$

Зависимости $T(\bar{E})$ и $\beta(\bar{E})$ изображены на рис 88.

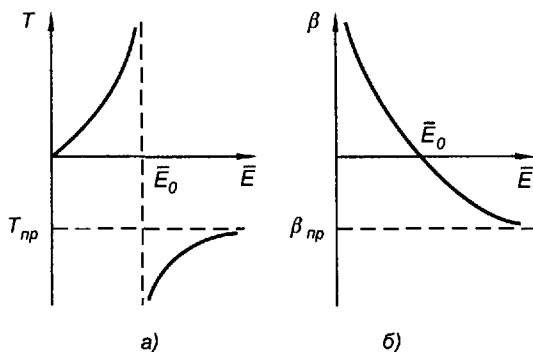


Рис. 88

Случай 3. Повторяя те же рассуждения, что и в предыдущих случаях, находим:

при $T \rightarrow +0$

$$Z \rightarrow g(0), \quad W(E_i) \rightarrow \delta_{i,1}, \quad \bar{E} = 0,$$

при $T \rightarrow \pm \infty$

$$Z \rightarrow \sum_i g(E_i), \quad W(E_i) \rightarrow \frac{g(E_i)}{\sum_i g(E_i)}, \quad \bar{E} \rightarrow \frac{\sum_i E_i g(E_i)}{\sum_i g(E_i)} = E_0.$$

При $T \rightarrow -0$ главный вклад в статистическую сумму вносит слагаемое с $E_i = E_{\max}$, в то время как остальные слагаемые экспоненциально малы по сравнению с ним, поэтому при $T \rightarrow -0$

$$Z = g(E_{\max})e^{-E_{\max}/T}, \quad W(E_i) = \delta_{i, \max}, \quad \bar{E} = E_{\max}.$$

Система с достоверностью имеет максимально возможную энергию. Зависимости $T(\bar{E})$ и $\beta(\bar{E})$ изображены на рис 89.

Обратим внимание читателя на то, что для случаев 2 и 3 (систем с отрицательными температурами) переменная $\beta = 1/T$ является гораздо более удобной и адекватной физике явлений мерой средней энергии, чем температура. С увеличением средней энергии от нуля до бесконечности в случае 2 или от нуля до E_{\max} в случае 3

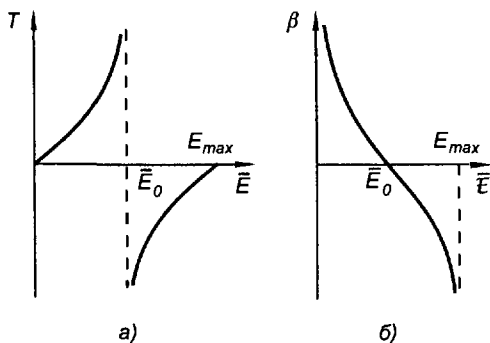


Рис. 89

переменная β непрерывно уменьшается от ∞ до $\beta_{\text{пр}} = 1/T_{\text{пр}}$ в случае 2 или до $-\infty$ в случае 3, в то время как температура T увеличивается от 0 до ∞ , затем испытывает скачок до $-\infty$ и вновь растет до $T_{\text{пр}}$ в случае 2 или до нуля в случае 3.

Из рассмотренных примеров 2 и 3 следует, что отрицательные температуры являются „более высокими“, чем положительные, средняя энергия системы с $T < 0$ больше, чем при любой $T > 0$.

Обратимся к вопросу о физической реализации систем с предельными и отрицательными температурами.

В настоящее время неизвестны реалистические примеры систем с предельными температурами. Можно, однако, указать некую формальную модель, обладающую положительной предельной температурой. Пусть между двумя плоскостями $z = 0$ и $z = H$ помещен идеальный газ, состоящий из N частиц массы m , находящийся в осесимметричном поле с потенциалом

$$u(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } a \geq r, \\ 2u_0 \ln(r/a) & \text{при } a < r. \end{cases}$$

z, r, φ — цилиндрические координаты. Нетрудно видеть, что в этом случае функция $\rho(E)$ при больших E растет по показательному закону e^{E/u_0} . Действительно, имеем для числа состояний одной частицы с энергией, меньшей чем E , выражение

$$\Omega(E) = \int \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{8\pi^2 H}{h^3} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^2 dp \int_0^b r dr,$$

где $b = a \exp\left[\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) / 2u_0\right]$. Интегрируя по r , причем граница области интегрирования в плоскости p, r определяется уравнением

$$\frac{p^2}{2m} + 2u_0 \ln \frac{r}{a} = \bar{E},$$

получаем

$$\Omega(E) = \frac{4\pi^2 H a^2}{h^3} e^{E/u_0} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^2 \exp\left[-\frac{p^2}{2mu_0}\right] dp.$$

При больших значениях E последний интеграл стремится к значению

$$\int_0^{\infty} p^2 \exp\left[-\frac{p^2}{2mu_0}\right] dp = \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2mu_0)^{3/2}$$

и

$$g(E) \sim \frac{d\Omega}{dE} \sim e^{E/U_0}.$$

Согласно изложенному выше система должна обладать предельной температурой $T_{\text{пр}} = U_0$.

Рассмотрим теперь вопрос о возможности физической реализации систем с ограниченным сверху спектром энергии, т. е. с отрицательными температурами. Заметим прежде всего, что интерпретация состояний с отрицательными температурами становится особенно наглядной для системы слабо взаимодействующих частиц, когда можно говорить об энергетических уровнях для отдельных частиц и об их „заселенностях“. В этом случае „заселенность“ уровней — число частиц на данном уровне — пропорциональна максвелл-больцмановскому множителю $e^{-\varepsilon_i/T}$, и при $T > 0$ заселенность уровней падает с увеличением энергии — на верхних уровнях меньше частиц, чем на нижних. При $T \rightarrow \infty$ $e^{-\varepsilon_i/T} \rightarrow 1$, и все уровни оказываются равномерно заселенными. Наконец, после того как температура скачком становится равной $-\infty$ и вновь возрастает, уже будучи отрицательной, множитель $e^{-\varepsilon_i/T}$ становится возрастающей функцией ε_i и имеет место так называемая *инверсия заселенностей* — на верхних энергетических уровнях частиц больше, чем на нижних.

Полезно подчеркнуть, что физическая причина возникновения предельных и отрицательных температур заключается в следующем. Заселенность i -го уровня пропорциональна произведению двух множителей, зависящих от энергий: $g(\varepsilon_i)$ и $e^{-\varepsilon_i/T}$. Если это произведение, начиная с некоторой температуры T_k — положительной или отрицательной, становится возрастающей функцией ε_i (случаи 1 и 2), то конечным числом частиц N невозможно заселить бесконечную последовательность уровней. Математически это и проявляется в расходимости статистической суммы Z . Наоборот, если $g(\varepsilon_i)$ достаточно быстро убывает с ростом ε_i (случаи 2 и 3), то конечное число достаточно для того, чтобы заселить все уровни, даже при $T < 0$.

Как мы уже говорили в начале параграфа, все макроскопические системы, с которыми приходится иметь дело в статистической физике, имеют неограниченные сверху энергетические спектры. Ограниченные энергетические спектры могут, однако, иметь некоторые степени свободы системы. Например, пусть частицы, образующие кристаллическую решетку, имеют спин s , и решетка находится в магнитном поле с напряженностью H . Проекция момента импульса на направление магнитного поля может иметь $2s + 1$ разных значений от $-sh/2\pi$ до $+sh/2\pi$, и каждому значению проекции момента импульса соответствует свое значение энергии магнитного диполя в магнитном поле $-\mu H$, где $\mu = \mu_B s / s$ — магнитный момент частицы. Таким образом,

спектр энергии спиновых степеней свободы ограничен сверху и снизу. Минимальное значение энергии соответствует магнитному моменту, ориентированному вдоль поля, максимальное — против поля.

Мы можем поэтому ввести представление об отрицательных температурах. В простейшем случае $s = 1/2$ температуре, равной $T = 0$, соответствует упорядоченное расположение магнитных моментов, параллельное полю (магнитное спиновое число для всех ионов равно $m_s = 1/2$), положительным T — частично упорядоченное (у большей части ионов $m_s = 1/2$); температуре, равной $\pm \infty$, соответствует неупорядоченное состояние (число ионов с $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$ одинаково).

Отрицательным температурам соответствует частично упорядоченное состояние с преимущественным направлением момента против поля (у большей части ионов $m_s = -1/2$) и, наконец, температуре $T = -0$ соответствует полностью упорядоченное состояние с магнитными моментами частиц, направленными навстречу полю (у всех ионов $m_s = -1/2$).

Практически состояния с отрицательными температурами могут быть осуществлены с помощью быстрого изменения направления магнитного поля на противоположное — предварительно ориентированные этим полем магнитные моменты сохраняют в течение некоторого времени прежнюю ориентацию.

Следует также отдать себе ясный отчет в том, что для всех реально существующих систем состояния с отрицательными температурами не являются, строго говоря, равновесными, а лишь метастабильными. В самом деле, состояние системы спинов с магнитными моментами, ориентированными против поля, неустойчиво, так как обладает избытком энергии. За характерное время передачи энергии от спиновых степеней свободы к вращательным и колебательным степеням свободы оно разрушится и перейдет в состояние с преимущественной ориентацией спинов вдоль поля. В терминах температуры это значит, что система с отрицательной температурой остынет и перейдет в состояние с положительной температурой, передав избыток энергии другим степеням свободы.

Вследствие этого, вообще, говорить об отрицательной „спиновой“ температуре можно только в некотором условном смысле в случае, когда время установления полного термодинамического равновесия — время перераспределения энергии между всеми степенями свободы — существенно больше, чем время спин-спиновой релаксации или время установления термодинамического равновесия для ориентации спиновых моментов.

Еще более условный смысл имеет понятие отрицательной температуры в теории квантовых генераторов и усилителей электромагнитных волн (см. § 84).

Пусть в некоторой физической задаче существенную роль играет только ограниченное число энергетических уровней атома или молекулы — обычно два или три уровня, и по отношению к этим уровням создана инверсия заселенностей, т. е. число частиц на верхнем уровне больше, чем на нижнем. Пусть далее эта перенаселенность верхних уровней стационарно поддерживается путем „подкачки“ частиц на верхний уровень. Тогда в некотором весьма условном смысле можно говорить об „отрицательной температуре“ по отношению к этим уровням. Следует подчеркнуть, что, строго говоря, понятие температуры есть понятие термодинамики равновесных процессов и оно применимо в рассмотренных выше процессах с такими же оговорками, как, например, при рассмотрении стержня, один конец которого поддерживается более горячим, чем другой.

Задача.

Максвелл-больцмановский газ находится в цилиндрически симметричном поле с потенциалом

$$u(\rho) = \begin{cases} \infty & \text{при } \rho > a, \\ u_0 \ln(\rho/a) & \text{при } \rho < a. \end{cases}$$

Показать, что в этой модели существует предельно низкая температура, ниже которой газ нельзя охладить. Объяснить причину этого парадокса.

§ 68. Вторичное квантование

Как известно из квантовой механики, состояния системы тождественных частиц описываются волновыми функциями $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$, обладающими свойствами симметричности в случае системы бозонов или свойством антисимметричности в случае системы фермионов по отношению к перестановкам пар аргументов q_i, q_k . Здесь q_i — полный набор аргументов, характеризующих частицу, например, в координатном представлении это совокупность пространственных координат x_i, y_i, z_i и спиновой переменной σ_i для частиц со спином, в импульсном представлении вместо координат x_i, y_i, z_i мы можем выбрать в качестве аргументов волновой функции проекции импульсов ξ_i, η_i, ζ_i и т. д.

В случае системы слабо взаимодействующих тождественных частиц существует еще одно важное представление — представление чисел заполнения, или *представление вторичного квантования*. Для слабо взаимодействующих систем можно приближенно ввести одночастичные волновые функции $\varphi_k(q_i)$. Эти функции описывают состояние отдельной частицы в отсутствие всех остальных. Удобно считать, хотя это и не является необходимым, что функции $\varphi_k(q_i)$ являются собственными функциями некоторого эрмитова одночастичного оператора \hat{L} — оператора энергии частицы, импульса частицы, момента импульса частицы и т. д. Это значит, что функции φ_k удовлетворяют уравнению

$$\hat{L}\varphi_k(q) = L_k\varphi_k(q). \quad (68.1)$$

При этом систему функций $\varphi_k(q)$ можно всегда считать ортонормированной

$$\int \varphi_k^*(q) \varphi_l(q) dq = \delta_{kl}. \quad (68.2)$$

Симметричные и антисимметричные функции для системы могут быть тогда сконструированы из $\varphi_k(q)$ согласно следующим формулам:

$$\psi_s = \sum_P \varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) \dots \varphi_{k_N}(q_N), \quad (68.3)$$

$$\begin{aligned} \psi_a &= \sum_P \delta_P \varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) \dots \varphi_{k_N}(q_N) = \\ &= \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (68.4)$$

Суммирование ведется по всем перестановкам P индексов k_1, k_2, \dots, k_N , а δ_P равняется $+1$ для перестановок, состоящих из четного числа парных перестановок (транспозиций), и -1 для перестановок, состоящих из нечетного числа транспозиций.

В силу неразличимости частиц — симметрии или антисимметрии функций (68.3), (68.4) соответственно — эти функции будут однозначно определены, если будет указано, сколько индексов одночастичных функций равны 1, сколько равно 2 и т. д. Это значит, что мы можем перейти к представлению, в котором аргументами волновой функции будут числа заполнения n_1, n_2, \dots , указывающие, сколько частиц находится в состоянии 1, сколько — в состоянии 2 и т. д. Следует помнить, что последнее высказывание имеет смысл только в предположении слабости взаимодействия, так как в системе сильно взаимодействующих частиц вообще нельзя говорить о состояниях отдельных частиц.

В этом представлении волновые функции записываются в виде $\chi(n_1, n_2, \dots)$. При этом числа n_i для системы бозонов могут принимать любые целочисленные значения $n_i = 0, 1, 2, \dots$, а для системы фермионов только значения $n_i = 0, 1$.

Найдем вид важнейших операторов в представлении вторичного квантования.

Введем оператор \hat{N} числа частиц, собственные числа которого совпадают с числом частиц в системе. Разумно также ввести оператор $\hat{\rho}(r)$ плотности числа частиц в точке r . Операторы \hat{N} и $\hat{\rho}(r)$ связаны очевидным соотношением

$$\hat{N} = \int \hat{\rho}(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (68.5)$$

В обычной квантовой механике плотность вероятности нахождения частицы $\rho(\mathbf{r})$ выражается через волновую функцию частицы формулой $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$. Естественно поэтому ввести операторную волновую функцию $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ так, чтобы выполнялось соотношение

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (68.6)$$

где $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$ — оператор, эрмитово сопряженный оператору $\hat{\psi}(\mathbf{r})$.

Введенная таким образом величина $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ называется *вторично квантованной волновой функцией*. Отметим, что \hat{N} и $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ как операторы физических величин являются эрмитовыми, тогда как операторная волновая функция $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ не является эрмитовым оператором. Разложим оператор $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ в ряд по ортонормированной системе одночастичных волновых функций:

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\mathbf{r}), \quad \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k^*(\mathbf{r}). \quad (68.7)$$

Коэффициенты \hat{a}_k, \hat{a}_k^+ суть некоторые операторы, эрмитово сопряженные друг с другом, с пока еще не определенными свойствами.

Из (68.7) и (68.2) следует, что оператор числа частиц \hat{N} имеет вид

$$\hat{N} = \sum_{i,k} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) d^3 r = \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k. \quad (68.8)$$

Из вида формулы (68.8) ясно, что операторы $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ имеют смысл операторов числа частиц в k -м состоянии. Соотношение $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k = \hat{n}_k$ несколько напоминает разложение некоторой волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ по произвольному ортонормированному базису $\varphi_k(\mathbf{r})$, где квадраты модулей представляют собой вероятности нахождения системы в состояниях $\varphi_k(\mathbf{r})$.

Произвольную волновую функцию системы $\chi(n_1, n_2, \dots)$, зависящую от чисел заполнения, мы будем строить как суперпозицию произведений собственных функций операторов

$$\hat{n}_k \chi_{n_k}(n_k) = n_k \chi_{n_k}(n_k), \quad (68.9)$$

$$\chi(n_1, n_2, \dots) = \sum_{n'_1, n'_2, \dots} c(n'_1, n'_2, \dots) \chi_{n'_1}(n_1) \chi_{n'_2}(n_2) \dots \quad (68.10)$$

Собственные значения операторов \hat{n}_k существенно зависят от свойств частиц рассматриваемой системы. Как мы уже говорили, если эти частицы являются бозонами, то мы должны строить операторы \hat{a}_k та-

ким образом, чтобы числа n'_k могли принимать значения 0, 1, 2, ... Для системы фермионов n'_k должны принимать лишь два значения: 0 или 1. Оказывается, как мы в дальнейшем покажем, для выполнения этих требований достаточно наложить на операторы следующие соотношения перестановок.

1. Система бозе-частиц.

$$\hat{a}_i \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}. \quad (68.11)$$

2. Система ферми-частиц.

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}. \quad (68.12)$$

Рассмотрим эти случаи отдельно.

Бозе-системы. Пусть $\chi_{n'_k}(n_k)$, n'_k — соответственно собственная функция и собственное значение оператора $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$. Имеем

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

Действуя на это равенство оператором \hat{a}_k и используя соотношение перестановок (68.11), получаем

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + 1) \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k),$$

или

$$\hat{n}_k \{ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) \} = (n'_k - 1) \{ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) \}. \quad (68.13)$$

Итак, мы доказали **лемму 1**: если n'_k и $\chi_{n'_k}(n_k)$ являются собственным значением и собственной функцией оператора \hat{n}_k , то $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k)$ также является собственной функцией оператора \hat{n}_k , принадлежащей собственному значению $n'_k - 1$. Это позволяет называть оператор \hat{n}_k оператором уничтожения частицы в k -м состоянии.

Умножая теперь (68.9) на \hat{a}_k^+ , получим

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k),$$

или

$$\hat{a}_k^+ (\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - 1) \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k),$$

и окончательно

$$\hat{n}_k \{ \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) \} = (n'_k + 1) \{ \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) \}. \quad (68.14)$$

Итак, мы доказали **лемму 2**: если n'_k и $\chi_{n'_k}(n_k)$ являются собственным значением и собственной функцией оператора \hat{n}_k , то $\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k)$ также является собственной функцией оператора \hat{n}_k , принадлежащей

собственному значению $n'_k + 1$. Это позволяет назвать оператор \hat{a}_k^+ оператором рождения частицы в k -м состоянии.

Мы видим, что если n'_k есть собственное значение оператора \hat{n}_k , то существует последовательность собственных значений и собственных функций

$$n'_k, n'_k - 1, \dots, n'_k - l; \chi_{n'_k}(n_k), \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k), \dots, (\hat{a}_k)^l \chi_{n'_k}(n_k).$$

Поскольку \hat{n}_k не может иметь отрицательных собственных значений, эта последовательность должна оборваться, т. е. должно существовать минимальное собственное значение $n_k^{(0)}$, для которого имеет место $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}} = 0$. Если бы $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}} \neq 0$, то должно было бы существовать собственное значение $n_k^{(0)} - 1$, что невозможно ввиду минимальности $n_k^{(0)}$.

Поскольку $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}} = 0$, мы заключаем, что минимальным собственным значением оператора \hat{n}_k является $n_k^{(0)} = 0$ и что последовательность собственных значений оператора \hat{n}_k есть последовательность целых неотрицательных чисел $0, 1, 2, \dots$, принадлежащих последовательности функций $\chi_0(n_k), \chi_1(n_k) \sim \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k), \dots$

Выберем представление, в котором оператор \hat{n}_k диагонален и по главной диагонали стоят в возрастающем порядке собственные значения

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & l & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (68.15)$$

Легко видеть, что ортонормированными собственными функциями этого оператора являются столбцы

$$\chi_{n_k}(n_k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (68.16)$$

в которых единица стоит в строке с номером n'_k , а в остальных строках стоят нули. Имеет место равенство

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k). \quad (68.17)$$

Сопряженную функцию определим как строку

$$\chi_{n'_k}^+(n_k) = (0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots), \quad (68.18)$$

в которой единица стоит в столбце с номером n'_k , а на остальных местах стоят нули. Она удовлетворяет уравнению

$$\chi_{n'_k}^+(n_k) \hat{n}_k = n'_k \chi_{n'_k}^+(n_k). \quad (68.19)$$

Таким образом, на столбцы $\chi_{n'_k}(n_k)$ операторы вторичного квантования действуют слева, а на строки $\chi_{n'_k}^+(n_k)$ — справа.

Скалярное произведение строки на столбец определяется обычно законом умножения, и мы имеем

$$\chi_{n'_k}^+(n_k) \chi_{n''_k}(n_k) = \delta_{n'_k n''_k}. \quad (68.20)$$

Общие собственные функции $\chi_{n_1, n_2, \dots}(n_1, n_2, \dots)$ всех операторов \hat{n}_k ($k = 1, 2, \dots$) являются, очевидно, произведением

$$\chi_{n_1, n_2, \dots}(n_1, n_2, \dots) = \prod_k \chi_{n_k}(n_k). \quad (68.21)$$

Найдем в этом представлении вид операторов \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ . Имеем согласно леммам 1 и 2

$$\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = \alpha_{n'_k} \chi_{n'_k+1}(n_k), \quad \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \beta_{n'_k} \chi_{n'_k-1}(n_k),$$

откуда, находя матричные элементы левых и правых частей, получаем

$$(\hat{a}_k^+)_{n''_k, n'_k} = \alpha_{n'_k} \delta_{n''_k, n'_k+1}, \quad (\hat{a}_k)_{n''_k, n'_k} = \beta_{n'_k} \delta_{n''_k, n'_k-1}. \quad (68.22)$$

Для нахождения $\alpha_{n'_k}, \beta_{n'_k}$ воспользуемся эрмитовой сопряженностью \hat{a}_k^+ и \hat{a}_k , которая приводит к равенству

$$\alpha_{n'_k} = \beta_{n'_k+1}^*,$$

и соотношением $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$, которое дает

$$\alpha_{n'_k} \beta_{n'_k+1} = n'_k + 1.$$

С точностью до несущественного фазового множителя $e^{i\gamma(n'_k)}$ находим отсюда

$$\alpha_{n_k} = \beta_{n_k+1}^* = \sqrt{n_k' + 1}, \quad (68.23)$$

и матрицы \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ имеют вид

$$\hat{a}_k = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad \hat{a}_k^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (68.24)$$

Легко видеть, что действие операторов \hat{a}_k^+ и \hat{a}_k на функцию $\chi_{n_k'}(n_k)$ определяется согласно (68.24) и (68.23) формулами

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k) &= \sqrt{n_k' + 1} \chi_{n_k'+1}(n_k), \\ \hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k) &= \sqrt{n_k'} \chi_{n_k'-1}(n_k), \\ \hat{a}_k \chi_0(n_k) &= 0. \end{aligned} \quad (68.25)$$

Состояние с любым набором чисел n_k' может быть получено из вакуумного состояния $\chi_{0,0,0,\dots}$, в котором все числа заполнения равны нулю, действием операторов \hat{a}_k^+ на это состояние.

Действительно,

$$\chi_{n_1, n_2, \dots} = (\hat{a}_1^+)^{n_1} (\hat{a}_2^+)^{n_2} \dots \chi_{0,0,0,\dots}$$

С другой стороны, состояние с любым набором чисел n_k' может быть сведено к вакуумному состоянию действием операторов \hat{a}_k :

$$(\hat{a}_1)^{n_1} (\hat{a}_2)^{n_2} \dots \chi_{n_1, n_2, \dots} = \chi_{0,0,\dots}$$

Ферми-системы. Операторы \hat{a}_k, \hat{a}_k^+ для ферми-системы подчиняются условиям перестановок, которые отличаются от условий перестановок для бозонных операторов. Отсюда вытекает существенное отличие в действии фермионных операторов на функции $\chi(n_1, n_2, \dots)$.

Введем и в случае ферми-систем для операторов \hat{n}_k собственные функции $\chi_{n_k'}(n_k)$. По определению оператора \hat{n}_k имеем

$$\hat{n}_k \chi_{n_k'}(n_k) = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k) = n_k' \chi_{n_k'}(n_k). \quad (68.26)$$

Умножая это равенство слева на \hat{a}_k^+ , получим в силу условий перестановок (68.12) в левой части равенства тождественный нуль, поскольку $(\hat{a}_k^+)^2 = 0$:

$$n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = 0.$$

Отсюда следует, что при всех $n'_k \neq 0$ выполняется $\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = 0$ и, в частности, $\hat{a}_k^+ \chi_1(n_k) = 0$. При $n'_k = 0$ получаем, используя соотношения (68.12),

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \{\hat{a}_k^+ \chi_0(n_k)\} = \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k).$$

Таким образом, $\hat{a}_k^+ \chi_0(n_k)$ есть с точностью до некоторого числового множителя $\chi_1(n_k)$.

Действуя на обе части равенства (68.26) оператором \hat{a}_k и используя (68.12), имеем

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k n'_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k),$$

откуда заключаем, что $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = 0$ при всех $n'_k \neq 1$ и, в частности, $\hat{a}_k \chi_0(n_k) = 0$. Далее видим, что $\hat{a}_k \chi(n_k)$ есть с точностью до числового множителя $\chi_0(n_k)$, так как

$$\hat{n}_k \hat{a}_k \chi_1(n_k) = \hat{a}_k^+ (\hat{a}_k)^2 \chi_1(n_k) = 0.$$

Если теперь предположить, что существует состояние $\chi_0(n_k)$, в котором частиц нет, то, очевидно, действуя на это состояние операторами \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ , мы получим соответственно тождественный нуль $\hat{a}_k \chi_0(n_k) = 0$ и состояние с одной частицей. Действуя теперь на состояние $\chi_1(n_k)$ этими же операторами, мы сможем получить только состояние $\chi_0(n_k)$ или тождественный нуль. Таким образом, мы убедились, что принятые соотношения перестановок (68.12) для фермионных операторов обеспечивают нам выполнение основного требования статистики Ферми, чтобы числа заполнения принимали только значения 0 или 1.

Подобно тому, как это имело место для бозе-систем, любое состояние системы $\chi_{n_1, n_2, \dots}$ можно получить из вакуумного состояния $\chi_{0, 0, \dots}$ действием операторов \hat{a}_k^+ . Например,

$$\chi_{1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, \dots} = \hat{a}_1^+ \hat{a}_4^+ \chi_{0, 0, 0, 0, 0, 0, \dots}$$

Поэтому \hat{a}_k^+ называются операторами рождения. Аналогично, из любого состояния $\chi_{n_1, n_2, \dots}$ можно получить вакуумное состояние действием операторов уничтожения \hat{a}_k . Например,

$$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_4 \chi_{1, 1, 0, 1, 0, \dots} = \chi_{0, 0, 0, 0, 0, \dots}$$

Для нахождения явного вида операторов \hat{a}_k, \hat{a}_k^+ рассмотрим сначала одно состояние с номером k , игнорируя все остальные. Операторы

рождения и уничтожения частицы в этом состоянии $\hat{\alpha}_k^+$ и $\hat{\alpha}_k$ должны удовлетворять соотношению

$$\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k + \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_k^+ = 1, \quad (\hat{\alpha}_k)^2 = 0, \quad (\hat{\alpha}_k^+)^2 = 0. \quad (68.27)$$

Оператор числа частиц в k -м состоянии равен $\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k$, и в собственном представлении он является диагональным

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (68.28)$$

Собственными функциями \hat{n}_k являются столбцы $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ и строки $(1, 0)$, $(0, 1)$, описывающие состояния без частиц и с одной частицей в k -м состоянии соответственно. Для операторов рождения и уничтожения $\hat{\alpha}_k^+$ и $\hat{\alpha}_k$ имеем уравнения

$$\hat{\alpha}_k^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = p \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_k^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0,$$

$$\hat{\alpha}_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad \hat{\alpha}_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

где p и q — произвольные множители. Решая эту систему, найдем

$$\hat{\alpha}_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{\alpha}_k = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad p = q = 1. \quad (68.29)$$

Мы пренебрегли, так же как и при рассмотрении бозонов, несущественными фазовыми множителями.

Переходя к рассмотрению всей совокупности состояний с разными k , мы должны ввести операторы \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ , удовлетворяющие соотношениям

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i^+ &= 0 \quad (i \neq k), \\ \hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i &= 0, \\ \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ &= 0, \end{aligned} \quad (68.30)$$

которым операторы $\hat{\alpha}_k$, $\hat{\alpha}_k^+$ не удовлетворяют (в противоположность случаю системы бозонов, где операторы \hat{a}_k , \hat{a}_k^+ , относящиеся к разным состояниям, автоматически удовлетворяли нужным соотношениям коммутации, так как они действовали на разные переменные).

Убедимся, что операторы

$$\hat{a}_k = (-1)^{\nu_k} \hat{\alpha}_k, \quad \hat{a}_k^+ = (-1)^{\nu_k} \hat{\alpha}_k^+ \quad (68.31)$$

удовлетворяют соотношениям (68.30). Здесь ν_k — число занятых состояний, „предшествующих“ k -му (число занятых состояний с номерами, меньшими k). Действительно, имеем, например, при $i > k$

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^+ \hat{a}_i \chi_{n'_1, n'_2, \dots, n'_k, \dots, n'_i, \dots} &= \begin{cases} \hat{a}_k^+ (-1)^{\nu_i} \chi_{n'_1, \dots, n'_k \dots n'_i - 1} & \text{при } n'_i = 1, \\ 0 & \text{при } n'_i = 0 \end{cases} = \\ &= \begin{cases} (-1)^{\nu_i + \nu_k} \chi_{n'_1, \dots, n'_k + 1, \dots, n'_i - 1, \dots} & \text{при } n'_k = 0 \quad n'_i = 1, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \end{aligned}$$

Для обратного порядка операторов \hat{a}_k^+ и \hat{a}_i имеем

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_k^+ \chi_{n'_1, \dots, n'_k, \dots, n'_i, \dots} &= \begin{cases} \hat{a}_i (-1)^{\nu_k} \chi_{n'_1, \dots, n'_k + 1 \dots n'_i \dots} & \text{при } n'_k = 0, \\ 0 & \text{при } n'_k = 1 \end{cases} = \\ &= \begin{cases} (-1)^{\nu_k + \nu_i + 1} \chi_{n'_1, \dots, n'_k + 1, \dots, n'_i - 1, \dots} & \text{при } n'_k = 0, \quad n'_i = 1, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях,} \end{cases} \end{aligned}$$

так как в результате действия оператора \hat{a}_k^+ число занятых состояний, „предшествующих“ состоянию i , возросло на 1. Следовательно,

$$(\hat{a}_k^+ \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_k^+) \chi = 0.$$

Таким образом, в случае системы фермионов операторы \hat{a}_k, \hat{a}_k^+ и \hat{a}_i, \hat{a}_i^+ не являются независимыми, каждый из этих операторов зависит от четности числа занятых состояний, предшествующих k . Нетрудно видеть, что действие операторов \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ на функцию $\chi_{n'_k}(n_k)$ определяется согласно (68.29) и (68.31) формулами

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) &= \begin{cases} (-1)^{\nu_k} \sqrt{n'_k} \chi_{n'_k - 1}(n_k) & \text{при } n'_k = 1, \\ 0 & \text{при } n'_k = 0, \end{cases} \\ \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) &= \begin{cases} (-1)^{\nu_k} \sqrt{1 - n'_k} \chi_{n'_k + 1}(n_k) & \text{при } n'_k = 0, \\ 0 & \text{при } n'_k = 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (68.32)$$

Зная физический смысл бозе- и ферми-операторов \hat{a}_k, \hat{a}_k^+ , мы убеждаемся, что в силу формул

$$\hat{\psi}(r) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(r), \quad \hat{\psi}^+(r) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k^*(r)$$

операторы $\hat{\psi}(r)$ и $\hat{\psi}^+(r)$ имеют смысл соответственно оператора уничтожения и оператора рождения частиц в заданной точке пространства.

Рассмотрим оператор $\hat{\mathfrak{N}}$ какой-либо физической величины, причем будем предполагать, что эта величина является аддитивной, и, следовательно,

$$\hat{\mathfrak{N}} = \sum_k \hat{A}_k \quad (68.33)$$

(суммирование ведется по всем частицам системы). Считается, что все операторы \hat{A}_k одинаковы, но действуют на координатные волновые функции разных частиц. Величинами такого типа являются импульс, момент импульса, кинетическая энергия, заряд и др.

Покажем, что оператор $\hat{\mathfrak{N}}$ в представлении чисел заполнения может быть записан с помощью вторично квантованной волновой функции $\psi(r)$ следующим образом:

$$\hat{\mathfrak{N}} = \int \hat{\psi}^+(r) \hat{A} \hat{\psi}(r) d^3 r. \quad (68.34)$$

Для доказательства выразим оператор $\hat{\mathfrak{N}}$ через операторы \hat{n}_s чисел частиц в состояниях, соответствующих определенным значениям A_s величины A . Очевидно,

$$\hat{\mathfrak{N}} = \sum_s A_s \hat{n}_s. \quad (68.35)$$

С другой стороны, разложим операторную волновую функцию $\hat{\psi}(r)$ по собственным функциям $\varphi_s(r)$ оператора \hat{A} :

$$\hat{\psi}(r) = \sum_s \hat{a}_s \varphi_s(r), \quad \hat{A} \varphi_s(r) = A_s \varphi_s(r).$$

Подставляя это разложение в правую часть (68.34) и пользуясь ортонормированностью системы $\varphi_s(r)$, приходим к результату

$$\hat{\mathfrak{N}} = \sum_{r,s} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s A_s \int \varphi_r^*(r) \varphi_s(r) d^3 r = \sum_s A_s \hat{n}_s.$$

Формулы (68.34) — (68.35) выражают оператор $\hat{\mathfrak{N}}$ в представлении чисел заполнения состояний с разными значениями A_s , тогда как формула (68.33) выражает тот же оператор в координатном представлении. Разумеется, можно выразить оператор $\hat{\mathfrak{N}}$ в любом другом представлении.

Пусть \hat{B} — оператор любой одночастичной физической величины, $\varphi_s(\mathbf{r})$ — его собственные функции, \hat{a}_s^+ , \hat{a}_s — операторы рождения и уничтожения, относящиеся к состоянию $\varphi_s(\mathbf{r})$. Представляя операторную волновую функцию в виде суперпозиции $\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_s \hat{a}_s \varphi_s(\mathbf{r})$ и пользуясь ортонормированностью $\varphi_s(\mathbf{r})$, получим из (68.35)

$$\hat{\mathcal{X}} = \sum_{s, s'} A_{ss'} \hat{a}_s^+ \hat{a}_{s'}, \quad (68.36)$$

где $A_{ss'} = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}) \hat{A} \varphi_{s'}(\mathbf{r}) d^3r$ — матричные элементы оператора \hat{A} в V -представлении.

Особенно интересно представление чисел заполнения, связанное с импульсом. Так как в статистической физике существенную роль играет объем газа, мы будем рассматривать частицы, движущиеся не инфинитно, а заключенные в кубическом ящике с объемом $V = L^3$.

Условимся в §§ 68—70 пользоваться не постоянной Планка h , а связанной с ней константой $\hbar = h / 2\pi$. Будем, далее, в этих параграфах для краткости волновой вектор частицы $\mathbf{k} = \mathbf{p} / \hbar$ называть импульсом. При этом функции $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, являющиеся в случае инфинитного движения собственными функциями оператора импульса $-i\hbar\nabla$, для финитного движения не будут таковыми, так как они не обращаются в нуль на стенках ящика. Физически это значит, что для частицы в ящике импульс не имеет определенного значения — при заданной энергии E импульс может с равными вероятностями принимать значения $\pm\sqrt{2mE}$. Мы, тем не менее, будем разлагать все функции координат по функциям

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (68.37)$$

($1/\sqrt{V}$ имеет смысл нормировочного множителя). Наложим на $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ периодические граничные условия: на протяжении ребра куба должно укладываться целое число волн де Бройля, т. е. для любой проекции импульса должно выполняться условие $k_i = 2\pi n_i / L$, где $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Легко убедиться, что эти условия определяют квантованные значения энергии частицы в ящике (см. § 45). Условие ортогональности двух функций $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и $\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ может быть записано в виде

$$\int \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} d^3r = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad (68.38)$$

где $\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ — аналог известного символа Кронекера в алгебре.

Пусть оператор \hat{A} есть оператор внешнего поля $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Обозначим через $\hat{a}^+(\mathbf{k})$, $\hat{a}(\mathbf{k})$ операторы рождения и уничтожения частиц с им-

пульсом k . Тогда из (68.36) находим в представлении чисел заполнения

$$\hat{\mathcal{H}} = V^{-1} \sum_{k, k'} u(k - k') \hat{a}^+(k') \hat{a}(k), \quad (68.39)$$

где $u(q) = \int \mathcal{U}(r) e^{iqr} d^3r$ — фурье-компонента потенциала $\mathcal{U}(r)$.

Вторично квантованный оператор кинетической энергии $\hat{K} = \sum_i \hat{p}_i^2 / 2m$ имеет в рассматриваемом представлении вид

$$\hat{\mathcal{K}} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(k) \hat{a}(k) = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{n}(k). \quad (68.40)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть двухчастичный оператор \hat{B} :

$$\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{B}_{ij} \quad (68.41)$$

(суммирование по всем частицам i, j). Так же как и в рассмотренном выше случае, предполагается, что все операторы \hat{B}_{ij} одинаковы, но действуют на координатные волновые функции разных частиц.

Наиболее важным примером оператора такого типа является оператор полной энергии взаимодействия \hat{H}_{int} системы частиц с парным взаимодействием. Если парное взаимодействие описывается потенциалом $\mathcal{W}(r_{ij})$, то \hat{H}_{int} имеет вид

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{W}(r_{ij}). \quad (68.42)$$

Не повторяя сходных выкладок, выпишем выражение для \hat{H}_{int} через $\hat{\psi}(r)$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^+(r_1) \hat{\psi}^+(r_2) \mathcal{W}(r_{12}) \hat{\psi}(r_2) \hat{\psi}(r_1) d^3r_1 d^3r_2, \quad (68.43)$$

или в представлении чисел заполнения

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V^2} \sum_{k_1, k_2, k'_1, k'_2} w(k_1, k_2, k'_1, k'_2) \times \\ \times \hat{a}^+(k'_1) \hat{a}^+(k'_2) \hat{a}(k_2) \hat{a}(k_1), \end{aligned} \quad (68.44)$$

где

$$w(k_1, k_2, k'_1, k'_2) = \int \int \mathcal{W}(r_{12}) e^{i(k_1 r_1 + k_2 r_2 - k'_1 r_1 - k'_2 r_2)} d^3r_1 d^3r_2. \quad (68.45)$$

Переходя к новым переменным интегрирования

$$R = \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad r = r_2 - r_1, \quad r_1 = R - \frac{r}{2}, \quad r_2 = R + \frac{r}{2},$$

получим

$$w(k_1, k_2, k'_1, k'_2) = \int \mathcal{W}(r) e^{i(k_2 - k_1 + k'_1 - k'_2)r/2} d^3 r \int e^{i(k_1 + k_2 - k'_1 - k'_2)R} d^3 R.$$

Используя условие ортонормированности (68.38), получим

$$w(k_1, k_2, k'_1, k'_2) = V \delta_{k_1 + k_2, k'_1 + k'_2} \int \mathcal{W}(r) e^{i(k_2 - k_1 + k'_1 - k'_2)r/2} d^3 r. \quad (68.46)$$

Наличие δ -символа показывает, что векторы k_1, k_2, k'_1, k'_2 должны образовывать замкнутый четырехугольник. Как видно из рис. 90,

$$\begin{aligned} k'_1 &= k_1 + k, & k'_2 &= k_2 - k, & k &= k'_1 - k_1 = k_2 - k'_2, \\ k_2 - k_1 + k'_1 - k'_2 &= 2k, \end{aligned} \quad (68.47)$$

т. е. при столкновении соблюдается закон сохранения импульса. Если ввести обозначение

$$w(k) = \int \mathcal{W}(r) e^{ikr} d^3 r, \quad (68.48)$$

то формула (68.46) принимает вид

$$w(k_1, k_2, k'_1, k'_2) = V w(k) \delta_{k_1 + k_2, k'_1 + k'_2}. \quad (68.49)$$

Гамильтониан системы взаимодействующих частиц $\hat{\mathcal{H}}$ в отсутствие внешнего поля равен

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{K}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{k_1, k_2, k'_1, k'_2} w(k) \delta_{k_1 + k_2, k'_1 + k'_2} \hat{a}^+(k'_1) \hat{a}^+(k'_2) \hat{a}(k_2) \hat{a}(k_1). \end{aligned}$$

В этом выражении можно исключить δ -символ с помощью (68.47):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{k_1, k_2, k} w(k) \hat{a}^+(k_1 + k) \hat{a}^+(k_2 - k) \hat{a}(k_2) \hat{a}(k_1). \end{aligned} \quad (68.50)$$

Выведем в заключение формулу для вероятности перехода из одного состояния в другое в идеальном бозе- или ферми-газе при

внешнем воздействии. Таким воздействием может быть внешнее поле или взаимодействие с частицами другого сорта — с примесными атомами, ионами решетки и т. д. Как известно из квантовой механики, в приближении теории возмущений плотность вероятности перехода в единицу времени определяется формулой (см., например, [7])

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{if}|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (68.51)$$

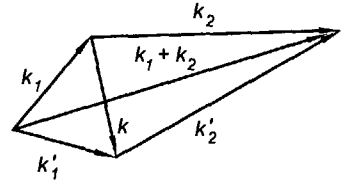


Рис. 90

где индекс i обозначает начальное (initial), а индекс f конечное (final) состояние системы, U_{if} представляет собой матричный элемент возмущения, вызывающего переход, а множитель $\delta(E_f - E_i)$ обеспечивает выполнение закона сохранения энергии. Согласно формуле (68.39) имеем

$$\hat{\mathcal{U}} = \frac{1}{V} \sum_{k, k'} u(|k - k'|) \hat{a}^+(k') \hat{a}(k).$$

Операторы $\hat{a}^+(k')$ и $\hat{a}(k)$ имеют отличные от нуля матричные элементы только для переходов, в которых исчезает одна частица с импульсом k и рождается одна частица с импульсом k' , т. е. происходит неупругое рассеяние частицы с изменением импульса.

Используя формулы (68.25), (68.32), получим

$$P_{if} = \sum_{k, k'} \sigma(k, k') n(k) (1 \pm n(k')) \delta[E(k') - E(k)], \quad (68.52)$$

где верхний знак относится к бозе-газу, а нижний — к ферми-газу, $\sigma(k, k')$ есть произведение $u(|k - k'|)$ и всех постоянных множителей. В случае ферми-газа формула (68.52) дает еще одну иллюстрацию принципа Паули: если состояние k занято, т. е. $n(k') = 1$, то вклад этого состояния в вероятность перехода равен нулю. В случае бозе-газа множитель $1 + n(k')$ указывает на тенденцию бозонов скапливаться в одном состоянии. Чем больше $n(k')$, тем больше вероятность перехода бозонов в это состояние. Это свойство имеет непосредственное отношение к бозе-конденсации — накапливанию бозонов в состояниях с нулевой энергией при $T \rightarrow 0$.

§ 69*. Сверхтекучесть. Теория Боголюбова

Рассмотрим модель неидеального газа бозонов с взаимодействием между парами частиц вида (68.42). Эта модель в представлении вторичного квантования описывается гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k E(k) \hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \frac{1}{2V} \sum_{k_1 + k_2 = k'_1 + k'_2} w(|k'_1 - k_1|) \hat{a}^+(k'_1) \hat{a}^+(k'_2) \hat{a}(k_2) \hat{a}(k_1), \quad (69.1)$$

где $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$.

В случае идеального газа вблизи абсолютного нуля преобладающее число частиц N_0 находится в состоянии $k = 0$ — эйнштейновская конденсация

$$N - N_0 \ll N_0. \quad (69.2)$$

Будем считать, что это неравенство справедливо и для слабо неидеального бозе-газа. Тогда во втором из уравнений

$$\hat{a}^+(0) \hat{a}(0) \chi_{N_0} = N_0 \chi_{N_0}, \quad \hat{a}(0) \hat{a}^+(0) \chi_{N_0} = (N_0 + 1) \chi_{N_0}$$

мы можем приближенно положить $N_0 + 1 \approx N_0$. Операторы $\hat{a}^+(0)$ и $\hat{a}(0)$ становятся при этом коммутирующими, и мы будем их считать числами, равными

$$a^+(0) = a(0) = N_0^{1/2}. \quad (69.3)$$

Условие (69.2) означает, что большинство частиц находится в конденсате. Тогда, очевидно, в гамильтониане (69.1) следует учесть только взаимодействие их с „надконденсатными“ частицами. Взаимодействием „надконденсатных“ частиц друг с другом будем пренебрегать. Теория слабо неидеального бозе-газа, основанная на этих предположениях, была предложена Н. Н. Боголюбовым [52].

Выделим в операторе $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$ члены, содержащие $a^+(0)$ и $a(0)$. Имеем, учитывая закон сохранения импульса (штрих у суммы означает, что опущен член с $k = 0$),

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = & \frac{1}{2V} \left\{ w(0) [a^+(0) a(0)]^2 + \right. \\ & + \sum'_k [w(0) + w(k)] [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{a}^+(-k) \hat{a}(-k)] a^+(0) a(0) + \\ & + \sum'_k w(k) [(a(0))^2 \hat{a}^+(k) \hat{a}^+(-k) + (a^+(0))^2 \hat{a}(k) \hat{a}(-k)] + \\ & + \text{члены, линейные по } a^+(0) \text{ или } a(0), + \\ & \left. + \text{члены, не содержащие } a^+(0) \text{ и } a(0) \right\}. \end{aligned}$$

Поясним, что для наших целей удобно было записать выражение

$$2 \sum'_k [w(0) + w(k)] \hat{a}^+(k) \hat{a}(k) a^+(0) a(0)$$

в виде

$$\sum_k' [w(0) + w(k)][\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{a}^+(-k) \hat{a}(-k)] a^+(0) a(0).$$

Оставляя члены, содержащие N_0 не менее чем в первой степени, получим

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V} \left\{ N_0^2 w(0) + N_0 \sum_k [w(0) + w(k)][\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \right. \\ \left. + \hat{a}^+(-k) \hat{a}(-k)] + N_0 \sum_k' w(k)[\hat{a}^+(k) \hat{a}^+(-k) + \hat{a}(k) \hat{a}(-k)] \right\}. \end{aligned} \quad (69.4)$$

Для числа частиц имеем

$$\hat{N} = N_0 + \frac{1}{2} \sum_k' [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{a}^+(-k) \hat{a}(-k)]. \quad (69.5)$$

Подставляя выражение N_0 из (69.5) в (69.4) и пренебрегая членами, не содержащими N , получаем

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V} \left\{ N^2 w(0) + N \sum_k' w(k)[\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{a}^+(-k) \hat{a}(-k)] + \right. \\ \left. + N \sum_k' w(k)[\hat{a}^+(k) \hat{a}(-k) + \hat{a}(k) \hat{a}(-k)] \right\}. \end{aligned}$$

Для оператора энергии имеем

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2} \sum_k' \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \\ + \hat{a}^+(-k) \hat{a}(-k)] + \frac{1}{2} \sum_k' \frac{w(k)N}{V} [\hat{a}^+(k) \hat{a}^+(-k) + \hat{a}(k) \hat{a}(-k)]. \end{aligned} \quad (69.6)$$

В выражении (69.6) третье слагаемое описывает возможность рождения или уничтожения пары частиц с импульсами k и $-k$. Физически это значит, что такие пары могут переходить из „конденсата“ (состояние с $k = 0$ и $E(k) = 0$) в состояние с отличными от нуля импульсом и энергией, и наоборот. Возможность таких процессов связана с взаимодействием „надконденсатных“ частиц с частицами „конденсата“.

Перейдем теперь от бозе-операторов $\hat{a}(k)$ и $\hat{a}^+(k)$ к новым бозе-операторам $\hat{\xi}(k)$ и $\hat{\xi}^+(k)$ при помощи канонического преобразования Боголюбова с целью диагонализации гамильтониана (69.6)

$$\begin{aligned}
 \hat{a}(k) &= \hat{\xi}(k) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}^+(-k) \operatorname{sh} \varphi(k), \\
 \hat{a}^+(k) &= \hat{\xi}^+(k) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}(-k) \operatorname{sh} \varphi(k), \\
 \hat{a}(-k) &= \hat{\xi}(-k) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}^+(k) \operatorname{sh} \varphi(k), \\
 \hat{a}^+(-k) &= \hat{\xi}^+(-k) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}(k) \operatorname{sh} \varphi(k),
 \end{aligned} \tag{69.7}$$

где $\varphi(k)$ — вещественный параметр, зависящий только от модуля k . Легко проверить, что для операторов $\hat{\xi}(k)$, $\hat{\xi}^+(k)$ справедливы такие же перестановочные соотношения, как и для операторов $\hat{a}(k)$, $\hat{a}^+(k)$:

$$\begin{aligned}
 \hat{\xi}(k) \hat{\xi}(k') - \hat{\xi}(k') \hat{\xi}(k) &= 0, \\
 \hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}^+(k') - \hat{\xi}^+(k') \hat{\xi}^+(k) &= 0, \\
 \hat{\xi}(k) \hat{\xi}^+(k') - \hat{\xi}^+(k') \hat{\xi}(k) &= \delta_{k, k'}.
 \end{aligned}$$

Это позволяет рассматривать операторы $\hat{\xi}^+(k)$, $\hat{\xi}(k)$ как операторы рождения и уничтожения новых бозевских квазичастиц, а операторы $\hat{\xi}^+(k)$, $\hat{\xi}(k)$ — как операторы чисел заполнения. В новых операторах $\hat{\xi}(k)$ и $\hat{\xi}^+(k)$ оператор энергии примет вид

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}} &= \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2} \sum_k' \left\{ \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] [\operatorname{ch} 2\varphi(k) - 1] + \frac{w(k)N}{V} \operatorname{sh} 2\varphi(k) \right\} + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_k' \left\{ \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] \operatorname{ch} 2\varphi(k) + \frac{w(k)N}{V} \operatorname{sh} 2\varphi(k) \right\} \times \\
 &\quad \times [\hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}(k) + \hat{\xi}^+(-k) \hat{\xi}(-k)] + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_k' \left\{ \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] \operatorname{sh} 2\varphi(k) + \frac{w(k)N}{V} \operatorname{ch} 2\varphi(k) \right\} \times \\
 &\quad \times [\hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}^+(-k) + \hat{\xi}(k) \hat{\xi}(-k)].
 \end{aligned}$$

Выберем теперь параметр $\varphi(k)$ так, чтобы последний член исчез. При этом в представлении чисел квазичастиц гамильтониан становится диагональным. Члены, описывающие переходы с рождением или уничтожением квазичастиц, исчезают, а диагональные элементы оператора $\hat{\mathcal{H}}$ определяют спектр энергий газа. Физически это значит, что от картины реального газа взаимодействующих частиц с операторами

рождения и уничтожения $\hat{a}^+(k), \hat{a}(k)$ мы перешли к картине идеально-го газа невзаимодействующих квазичастиц с операторами $\hat{\xi}^+(k), \hat{\xi}(k)$.

Для преобразования гамильтониана к новым переменным воспользуемся следующим легко доказываемым соотношением. Если

$$p \operatorname{sh} \psi + q \operatorname{ch} \psi = 0,$$

то

$$p \operatorname{ch} \psi + q \operatorname{sh} \psi = \sqrt{p^2 - q^2}.$$

Имеем

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \frac{w(0)N^2}{2V} - \frac{1}{2} \sum_k' \left\{ E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \sqrt{\left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V} \right]^2} \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_k' \sqrt{\left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V} \right]^2} \times \\ & \times [\hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}(k) + \hat{\xi}^+(-k) \hat{\xi}(-k)]. \end{aligned} \quad (69.8)$$

Вводя обозначение

$$\omega(k) = \sqrt{\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{w(k)N}{V} \right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V} \right]^2} = \sqrt{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} + \frac{\hbar^2 k^2 w(k)N}{mV}}, \quad (69.9)$$

окончательно получим

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \frac{w(0)N^2}{2V} - \frac{1}{2} \sum_k' \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \omega(k) \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_k' \omega(k) [\hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}(k) + \hat{\xi}^+(-k) \hat{\xi}(-k)]. \end{aligned} \quad (69.10)$$

Мы видим, что вблизи абсолютного нуля энергия слабо неидеального газа может быть представлена как сумма энергии основного состояния — первые два слагаемых в (69.10) — и энергии независимых квазичастиц, обладающих энергией $\omega(k)$.

Рассмотрим зависимость энергии квазичастиц ω от импульса при малых и больших значениях k .

По формуле (69.9) имеем при малых k

$$\omega(k) \approx \sqrt{\frac{Nw(k)}{mV}} \hbar k \approx \sqrt{\frac{Nw(0)}{mV}} \hbar k, \quad (69.11)$$

т. е. при малых импульсах квазичастицы ведут себя как фононы со скоростью звука, равной $\sqrt{Nw(0)/mV} \hbar$.



Рис. 91

При больших значениях k зависимость $\omega(k)$ существенно определяется свойствами функции $w(k)$. В частности, можно выбрать взаимодействие $w(k)$ так, чтобы получить спектр энергии квазичастиц, предложенный Л. Д. Ландау из феноменологических соображений [18] и хорошо согласующийся с экспериментальными данными по теплоемкости и другим термодинамическим свойствам HeII. Этот спектр изображен на рис. 91.

Если допустить, что при больших k функция $w(k)$ убывает или растет, но медленнее k^2 , то для $\omega(k)$ получим

$$\omega(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + w(k) \frac{N}{V} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (69.12)$$

т. е. при больших k квазичастицы ведут себя как классические частицы с массой m .

Покажем, что газ квазичастиц с законом дисперсии $\omega(k)$ обладает свойством *сверхтекучести*. Это значит, что ни трение о стенки трубки или о поверхность любого тела, движущегося относительно газа, ни внутреннее трение в газе не может привести к замедлению потока и к переходу кинетической энергии потока в энергию возбуждений. Будем рассматривать газ при $T = 0$, так что возбуждения (квазичастицы) в нем отсутствуют. Так как импульс \mathbf{k} и энергия $\omega(k)$ квазичастиц определены в покоящейся среде, будем считать газ покоящимся, а стенки трубки или тело, помещенное в газ, движущимися по отношению к газу со скоростью v .

Допустим, что это тело потеряло импульс ΔP и энергию ΔE , и за счет этого в газе возникло некое количество квазичастиц $n(\mathbf{k})$ с различными импульсами \mathbf{k} , тогда

$$\Delta P = \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \hbar \mathbf{k}, \quad \Delta E = \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \omega(k).$$

С другой стороны, для изменения энергии и импульса движущегося тела имеем

$$\Delta E = (v, \Delta P), \quad (69.13)$$

откуда

$$\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) [\omega(k) - \hbar(v\mathbf{k})] = 0. \quad (69.14)$$

Так как это равенство должно выполняться при произвольных $n(\mathbf{k})$, имеем $\omega(k) = \hbar(v\mathbf{k}) = \hbar v k \cos(\hat{v}\hat{k})$, причем $\cos(\hat{v}\hat{k}) > 0$:

$$v = \frac{\omega(k)}{\hbar k \cos(v\mathbf{k})}, \quad v = \frac{\omega(k)}{\hbar k} = v_{\text{кр}}. \quad (69.15)$$

При законе дисперсии (69.9) правая часть (69.15), которая измеряется отношением ординаты кривой (рис. 92) к ее абсциссе, отлична от нуля.

Это значит, что существует критическая скорость потока $v_{\text{кр}}$, равная скорости звука $v_{\text{зв}} = \sqrt{Nw(0) / mV\hbar}$, такая, что при скоростях, меньших критической, торможение потока за счет возникновения квазичастиц невозможно, т. е. механизм внутреннего трения отсутствует. Заметим, что критическая скорость, отличная от нулевой, существует всегда, когда кривая $\omega(k)$ не касается оси абсцисс в начале координат (касание оси абсцисс в других точках крайне маловероятно), т. е. если спектр энергии при малых k имеет фононный характер $\omega = v_{\text{зв}}k$. Таким свойством обладает и спектр на рис. 91.

При температурах, отличных от нуля, движение неидеального бозе-газа можно рассматривать как суперпозицию двух движений. Совокупность квазичастиц с энергий $\omega(k)$, имеющих в газе при $T \neq 0$, может обмениваться энергией и импульсом со стенками, как „нормальная“ жидкость. Совокупность „невозбужденных“ квазичастиц движется по трубке при $v < v_{\text{кр}}$ как сверхтекучая жидкость, так как процессы возникновения новых квазичастиц в ней невозможны. В приведенном выше доказательстве мы нигде не предполагали отсутствия квазичастиц, и оно сохраняет силу и при $T \neq 0$. При этом „трение“ между нормальной и сверхтекучей компонентами отсутствует, так как нет передачи энергии и импульса от одной компоненты к другой — невозможны процессы рождения и уничтожения квазичастиц.

Следует, однако, особо подчеркнуть, что говорить о „нормальной“ и „сверхтекучей“ компонентах жидкости можно только в некотором весьма условном смысле. Никакого реального разделения атомов на „нормальные“ и „сверхтекучие“, естественно, не существует, и речь идет о коллективных движениях частиц жидкости, или квазичастицах. С приближением температуры к температуре фазового перехода все коллективные степени свободы возбуждаются, жидкость „наполняется“ квазичастицами и становится „нормальной“. Наоборот, с приближением температуры к нулю квазичастицы исчезают и вся жидкость становится „сверхтекучей“.

Более детальное изложение теории сверхтекучести содержится в монографии [19] и особенно в книге [20], в которой изложена весьма красивая, хотя в основном качественная, теория сверхтекучести Фейнмана.

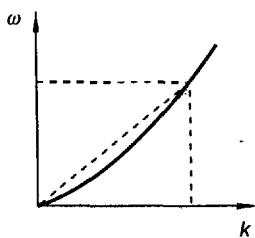


Рис. 92

Интересно заметить в заключение, что теория Боголюбова [52] приводит к спектру энергии типа Ландау уже при простейшем выборе $w(k)$ в виде линейной функции k :

$$w(k) = A - Bk, \quad (69.16)$$

где A и B — постоянные.

Согласно формуле (69.9) энергия квазичастицы определяется выражением

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} - \frac{\hbar^2 NBk^3}{mV} + \frac{\hbar^2 N Ak^2}{mV}}. \quad (69.17)$$

Можно показать, что фурье-образ потенциала (69.16) соответствует в координатном пространстве суперпозиции δ -образного отталкивания и отталкивания r^4 . Не следует, однако, придавать этому результату чрезмерно большого значения, так как не вполне установлено, является ли использование во всех вычислениях этого параграфа коэффициентов Фурье $w(k)$ вместо $w(0)$ превышением точности.

З а д а ч и.

1. Показать, что функция (69.17) имеет минимум и максимум (при каких условиях?). Выразить параметры Δ_0 , k^* , m^* формулы Ландау $\omega(k) = \Delta_0 + \frac{(k - k^*)^2}{2m^*}$, справедливой в окрестности минимума $\omega(k)$, через A и B из формулы (69.17).
2. Показать, что фурье-образу (69.16) соответствует потенциал $W(r)$, являющийся суперпозицией δ -образного отталкивания и отталкивания $\sim r^{-4}$.

§ 70*. Сверхпроводимость

В качестве второго примера применения метода вторичного квантования рассмотрим теорию сверхпроводимости.

Ключом к пониманию явления сверхпроводимости металлов является взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки. В квантовомеханической картине это взаимодействие описывается как испускание и поглощение фононов электронами. Можно показать (см., например, [21]), что такие процессы приводят к возникновению эффективного взаимодействия между электронами, дополнительному к их кулоновскому отталкиванию. При этом оказывается, что эффективное взаимодействие электронов заметно отлично от нуля только для электронов, импульс которых близок к граничному фермиевскому импульсу $k_{\max} = p_{\max} / \hbar$.

Говоря более точно, можно доказать, что взаимодействие электронов с импульсами k_1 и k_2 следует учитывать только в том случае, если концы векторов k_1 и k_2 лежат в шаровом слое вблизи сферы Ферми с толщиной порядка v_D / v_{\max} , где v_D — дебаевская частота и v_{\max} — скорость Ферми. Если хотя бы один из импульсов k_1 и k_2 выходит из указанного выше слоя, то взаимодействие электронов становится пренебрежимо малым. Для электронов, импульсы которых находятся внутри этого слоя, взаимодействие носит характер притяжения и в координатном представлении является короткодействующим. Поэто-

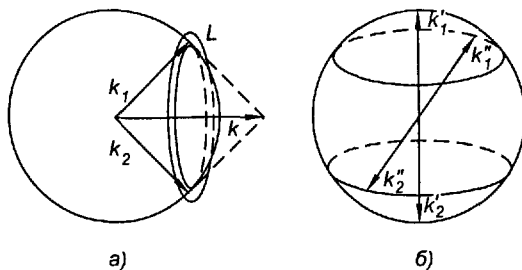


Рис. 93

му оно играет роль только для электронов с противоположными знаками проекции спина, поскольку вероятность сближения на расстояние, меньшее радиуса взаимодействия, для электронов с параллельными спинами мала. Наконец, можно показать, что главный вклад во взаимодействие вносят пары электронов с суммарным импульсом, равным нулю. Причину этого нетрудно понять, рассматривая рис. 93.

На рисунке изображена сфера Ферми, и электроны, эффективно участвующие во взаимодействии, имеют импульсы, почти равные k_{\max} (концы векторов импульса лежат в узком слое вблизи сферы Ферми). Тогда если суммарный импульс пары электронов k не равен нулю (рис. 93, а), то концы векторов k_1 и k_2 должны лежать на противоположных краях тора L , и они заполняют одномерное множество точек. Для пары же электронов с суммарным импульсом, равным нулю, концы векторов k_1 и k_2 могут лежать где угодно на диаметрально противоположных точках сферы Ферми (рис. 93, б) и заполняют „двумерное“ множество точек. Таким образом, пренебрегая кулоновским отталкиванием и учитывая эффективное притяжение только электронов с противоположными импульсами и противоположными знаками проекций спина, мы приходим к модельному гамильтониану

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_k E(k) [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{b}^+(k) \hat{b}(k)] - \\ & - \frac{1}{V} \sum_{k, k'} w(k, k') \hat{a}^+(k) \hat{b}^+(-k) \hat{b}(-k') \hat{a}(k'). \end{aligned} \quad (70.1)$$

В этом выражении $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, $\hat{a}^+(k)$, $\hat{a}(k)$ — операторы рождения и уничтожения электронов с импульсом k и проекцией спина $\hbar/2$, $\hat{b}^+(-k)$, $\hat{b}(-k)$ — операторы рождения и уничтожения электрона с импульсом $-k$ и проекцией спина $-\hbar/2$, $w(k, k')$ — функция, характеризующая взаимодействие электронов с импульсами k' и $-k'$. В результате взаимодействия импульсы этой пары электронов становятся равными k и $-k$, причем все четыре импульса заключены в слое им-

пульсного пространства вблизи сферы Ферми с толщиной $\sim v_D / v_{\max}$. Суммирование во втором слагаемом (70.1) ведется только по импульсам k, k' , лежащим в этом слое. Можно показать (см., например, [22]), что функция $w(k, k')$ действительна и симметрична относительно своих аргументов $w(k, k') = w(k', k)$. Гамильтониан (70.1) называется *гамильтонианом Бардина – Купера – Шриффера (БКШ)*.

Пары электронов с противоположными по знаку проекциями спина и суммарным импульсом, равным нулю, называются *куперовскими парами*. Как было обнаружено Купером, они могут образовывать связанные состояния при сколь угодно малом взаимодействии. Это вытекает из следующего простого соображения: в сколь угодно мелкой потенциальной яме импульсы электронов убывают по мере их удаления друг от друга, так как происходит торможение вследствие их взаимного притяжения. Однако при температурах, близких к нулю, убывание импульса не может быть безграничным. Как только импульсы частиц достигают значения k_{\max} , дальнейшее уменьшение импульса становится невозможным вследствие принципа Паули, так как все „места“ внутри сферы Ферми заняты электронами. Это значит, что дальнейшее увеличение расстояния между компонентами пары невозможно, и они образуют связанное состояние.

Это обстоятельство необычайно важно и проливает свет на причину того, что теория сверхпроводимости была создана довольно поздно (1957 г.). Дело в том, что так как сколь угодно слабое притяжение между электронами радикально меняет характер энергетического спектра, а именно делает его из сплошного дискретным, то стандартные методы теории возмущений, например разложение по степеням функции взаимодействия, непригодны, и задача должна решаться принципиально иными способами. Поэтому именно открытие того, что куперовские пары могут образовывать связанные состояния (феномен Купера), послужило ключом к созданию теории сверхпроводимости.

Возвращаясь к формуле (70.1), отметим, что второе слагаемое в гамильтониане как раз и описывает процессы превращения одной куперовской пары $(k', -k')$ в другую $(k, -k)$.

Для дальнейших вычислений удобно формально рассматривать электронный газ как систему с переменным числом частиц. В соответствии с результатами § 63 (формула (63.50)) мы должны при этом заменить в каноническом распределении Гиббса энергию $E(i)$ разностью $E(i|N) - \mu N$, а химический потенциал определить из условия нормировки $N = T \partial (\ln Q) / \partial \mu$. В аппарате вторичного квантования это значит, что мы должны заменить гамильтониан разностью $\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N}$, где

$$\hat{\mathcal{N}} = \sum_k [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{b}^+(-k) \hat{b}(-k)] \quad (70.2)$$

— оператор полного числа частиц. Мы будем в дальнейшем обозначать эту разность по-прежнему $\hat{\mathcal{H}}$ и называть гамильтонианом. Имеем поэтому

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_k \varepsilon(k) [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{b}^+(-k) \hat{b}(-k)] - \\ & - \frac{1}{V} \sum_{k, k'} w(k, k') \hat{a}^+(k) \hat{b}^+(-k) \hat{b}(-k') \hat{a}(k'), \end{aligned} \quad (70.3)$$

где $\varepsilon(k) = (\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu = \hbar^2 (k^2 - k_{\max}^2) / 2m$ — энергия, отсчитываемая от поверхности Ферми.

Введем эрмитово сопряженные операторы $\hat{\Delta}(k)$ и $\hat{\Delta}^+(k)$, определенные равенствами

$$\begin{aligned} \hat{\Delta}(k) &= \frac{1}{2V} \sum_{k'} w(k, k') \hat{b}(-k') \hat{a}(k'), \\ \hat{\Delta}^+(k) &= \frac{1}{2V} \sum_{k'} w(k, k') \hat{a}^+(k') \hat{b}^+(-k'). \end{aligned} \quad (70.4)$$

Оператор взаимодействия в (70.3) в силу его эрмитовости можно записать теперь в виде

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} &= - \frac{1}{2V} \sum_{k, k'} w(k, k') [\hat{a}^+(k) \hat{b}^+(-k) \hat{b}(-k') \hat{a}(k') + \\ & + \hat{a}^+(k') \hat{b}^+(-k') \hat{b}(-k) \hat{a}(k)] = \\ &= - \sum_k [\hat{a}^+(k) \hat{b}^+(-k) \hat{\Delta}(k) + \hat{\Delta}^+(k) \hat{b}(-k) \hat{a}(k)], \end{aligned} \quad (70.5)$$

откуда для полного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$ имеем

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_k \varepsilon(k) [\hat{a}^+(k) \hat{a}(k) + \hat{b}^+(-k) \hat{b}(-k)] - \\ & - \sum_k [\hat{a}^+(k) \hat{b}^+(-k) \hat{\Delta}(k) + \hat{\Delta}^+(k) \hat{b}(-k) \hat{a}(k)]. \end{aligned} \quad (70.6)$$

Покажем, что с точностью до членов порядка r_0^3 / V (r_0 — радиус взаимодействия электронов) $\hat{\Delta}(k)$ и $\hat{\Delta}^+(k)$ могут рассматриваться не как операторы, а как комплексно сопряженные функции импульса.

Будем в этом параграфе операторы $\hat{a}(k)$, $\hat{a}^+(k)$, $\hat{b}(k)$, $\hat{b}^+(k)$ и их фурье-образы обозначать одной и той же буквой. Имеем

$$\hat{a}(k) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3 r e^{ikr} \hat{a}(r) = \int d^3 r \varphi_k(r) \hat{a}(r),$$

где $\varphi_k(r) = V^{-1/2} e^{ikr}$ — ортонормированные функции, введенные нами в § 68. Преобразуем выражение для оператора $\hat{\Delta}(k)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\Delta}(k) &= \frac{1}{2V} \sum_{k'} w(k, k') \hat{b}(-k') \hat{a}(k') = \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{k'} w(k, k') \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3 r e^{-ik'r} \hat{b}(r) \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3 r' \cdot e^{ik'r'} \hat{a}(r') = \quad (70.7) \\ &= \frac{1}{2V} \int \int d^3 r d^3 r' W(k, r' - r) \hat{b}(r) \hat{a}(r'), \end{aligned}$$

где введено обозначение

$$W(k, r' - r) = \frac{1}{V} \sum_{k'} w(k, k') e^{i(k', r' - r)}.$$

Мы обращаем внимание читателя на то, что $W(k, r' - r)$ не является фурье-образом функции $w(k, k')$ по аргументу k' , а отличается от нее множителем $V^{-1/2}$. Так определенная функция не зависит от объема в пределе больших V , что становится особенно ясным, если в последней формуле перейти от суммирования по k' к интегрированию с помощью соотношения

$$\sum_{k'} \dots \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \dots$$

Постулируем далее, что функция $W(k, r' - r)$, описывающая взаимодействие в координатном пространстве, имеет характерный радиус r_0 , т. е. достаточно быстро убывает при $|r' - r| > r_0$. Покажем, что квадрат нормы оператора $\hat{\Delta}(k)$ остается конечным при $V \rightarrow \infty$.

Пусть χ — волновая функция произвольного состояния в пространстве чисел заполнения. Квадрат нормы оператора $\hat{\Delta}(k)$ определяется формулой

$$|\hat{\Delta}(k)\chi|^2 = \langle \chi | \hat{\Delta}^\dagger(k) \hat{\Delta}(k) | \chi \rangle.$$

Пользуясь соотношением (70.7) и ему эрмитово сопряженным, имеем

$$\begin{aligned} |\hat{\Delta}(k)\chi|^2 &= \frac{1}{4V^2} \int \int \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4 W(k, r_1 - r_2) \times \\ &\times W(k, r_4 - r_3) \langle \chi | \hat{a}^\dagger(r_1) \hat{b}^\dagger(r_2) \hat{b}(r_3) \hat{a}(r_4) | \chi \rangle. \end{aligned}$$

В этом интеграле функции взаимодействия ограничивают два интегрирования из четырех областью $\sim r_0^3$, в то время как два остающихся интегрирования выполняются по объему V . Отсюда следует, что в пределе $V \rightarrow \infty$ величина $|\hat{\Delta}(\mathbf{k})\chi|^2$ остается конечной.

Найдем теперь коммутатор оператора $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ с $\hat{a}^+(\mathbf{r})$ (нетрудно проверить, что коммутатор $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ с $\hat{a}(\mathbf{r})$ тождественно равен нулю). Имеем из (70.7)

$$\begin{aligned} [\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2V} \iint d^3 r' d^3 r'' W(\mathbf{k}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \hat{b}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{2V} \int d^3 r' W(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{b}(\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Отсюда для квадрата нормы оператора $[\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{r})]$ находим

$$\begin{aligned} &|[\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{r})]|^2 = \\ &= \frac{1}{4V^2} \iint d^3 r' d^3 r'' W(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}') W(\mathbf{k}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \langle \chi | \hat{b}^+(\mathbf{r}'') \hat{b}(\mathbf{r}') | \chi \rangle. \end{aligned}$$

Так как функции взаимодействия ограничивают оба интегрирования областью $\sim r_0^3$, то в правой части стоит величина $\sim r_0^6 / V^2$, которая стремится к нулю при $V \rightarrow \infty$.

Таким образом, мы доказали, что в пределе $V \rightarrow \infty$ величины $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ и $\hat{\Delta}^+(\mathbf{k})$ коммутируют с операторами $\hat{a}(\mathbf{r}), \hat{a}^+(\mathbf{r}), \hat{b}(\mathbf{r}), \hat{b}^+(\mathbf{r})$, а стало быть, и с любыми функциями этих операторов. Отсюда следует, что $\Delta(\mathbf{k})$ и $\Delta^+(\mathbf{k})$ можно рассматривать не как операторы, а как комплексно сопряженные числа. Строгое доказательство этого утверждения основано на лемме Шура в теории групп.

Если функцию $\Delta(\mathbf{k})$ выбрать вещественной*, то гамильтониан (70.6) может быть переписан в виде

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_k \varepsilon(k) [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k})] - \\ &- \sum_k \Delta(\mathbf{k}) [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) + \hat{b}(-\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (70.8)$$

В рассматриваемой задаче (как мы уже упоминали) взаимодействием электронов куперовских пар нельзя пренебрегать, даже при малом потенциале взаимодействия. Действительно, как мы видели, сколь угодно

* Мы предлагаем читателю убедиться в том, что $\Delta(\mathbf{k})$ может быть выбрана вещественной на основании уравнения (70.20).

по слабое притяжение приводит к возникновению связанных состояний куперовских пар. Результат наших вычислений (70.31) так же наглядно продемонстрирует некорректность пренебрежения взаимодействием. Отсюда следует, что система операторов $\hat{a}(k)$, $\hat{a}^+(k)$, $\hat{b}(k)$, $\hat{b}^+(k)$ не может служить исходным приближением теории возмущений.

Введем квазичастицы, являющиеся суперпозициями частицы, имеющей импульс k и проекцию спина $\hbar/2$, и частицы, имеющей импульс $-k$ и проекцию спина $-\hbar/2$. Проведем с этой целью каноническое преобразование Боголюбова для ферми-операторов (ср. с (69.7) для бозе-операторов):

$$\begin{aligned}\hat{a}(k) &= \xi(k) \cos \varphi(k) + \hat{\eta}^+(-k) \sin \varphi(k), \\ \hat{b}(-k) &= -\hat{\xi}^+(k) \sin \varphi(k) + \hat{\eta}(-k) \cos \varphi(k), \\ \hat{a}^+(k) &= \hat{\xi}^+(k) \cos \varphi(k) + \hat{\eta}(-k) \sin \varphi(k), \\ \hat{b}^+(-k) &= -\hat{\xi}(k) \sin \varphi(k) + \hat{\eta}^+(-k) \cos \varphi(k),\end{aligned}\tag{70.9}$$

где $\varphi(k)$ — неопределенная пока функция импульса k . Легко проверить, что преобразование (70.9) является каноническим и сохраняет неизменными антикоммуляторы. Поэтому операторы $\hat{\xi}(k)$, $\hat{\xi}^+(k)$, $\hat{\eta}(k)$, $\hat{\eta}^+(k)$ удовлетворяют перестановочным соотношениям таким же, как и операторы $\hat{a}(k)$, $\hat{a}^+(k)$, $\hat{b}(k)$, $\hat{b}^+(k)$:

$$\begin{aligned}\hat{\xi}(k) \hat{\xi}(k') + \hat{\xi}(k') \hat{\xi}(k) &= 0, \\ \hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}^+(k') + \hat{\xi}^+(k') \hat{\xi}^+(k) &= 0, \\ \hat{\xi}(k) \hat{\xi}^+(k') + \hat{\xi}^+(k') \hat{\xi}(k) &= \delta_{k, k'}.\end{aligned}\tag{70.10}$$

Такие же соотношения имеют место и для $\hat{\eta}(k)$, $\hat{\eta}^+(k)$. Операторы $\hat{\xi}(k)$, $\hat{\xi}^+(k)$ антикоммутируют с операторами $\hat{\eta}(k)$, $\hat{\eta}^+(k)$. Это позволяет нам рассматривать $\hat{\xi}^+(k)$, $\hat{\eta}^+(k)$ как операторы рождения, а $\hat{\xi}(k)$, $\hat{\eta}(k)$ — как операторы уничтожения квазичастиц двух сортов — ξ -частиц и η -частиц. Причем эти квазичастицы являются, как видно из (70.9), линейными суперпозициями частиц с антипараллельными спинами и суммарным импульсом, равным нулю.

Подставляя (70.9) в (70.8), найдем гамильтониан в новых переменных

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} = & \sum_k \{ \varepsilon(k)[1 - \cos 2\varphi(k)] - \Delta(k) \sin 2\varphi(k) \} + \\
& + \sum_k [\varepsilon(k) \cos 2\varphi(k) + \Delta(k) \sin 2\varphi(k)] [\hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}(k) + \\
& + \hat{\eta}^+(-k) \hat{\eta}(-k)] + \sum_k [\varepsilon(k) \sin 2\varphi(k) - \Delta(k) \cos 2\varphi(k)] \times \\
& \times [\hat{\xi}^+(k) \hat{\eta}^+(-k) + \hat{\eta}(-k) \hat{\xi}(k)].
\end{aligned} \tag{70.11}$$

Выберем теперь параметр $\varphi(k)$ так, чтобы последний член обратился в нуль. Гамильтониан в представлении чисел заполнения ξ и η квазичастиц становится диагональным; при этом члены, описывающие процессы одновременного рождения ξ - и η -квазичастиц и одновременного исчезновения ξ - и η -квазичастиц, обращаются в ноль, и диагональные элементы дают спектр энергии системы.

Физически это значит, что мы перешли от рассмотрения реального газа взаимодействующих электронов к картине идеального газа не взаимодействующих квазичастиц.

Условие диагональности гамильтониана (70.11) имеет вид

$$\operatorname{tg} 2\varphi(k) = \Delta(k) / \varepsilon(k), \tag{70.12}$$

и мы выбираем следующие значения $\sin 2\varphi(k)$ и $\cos 2\varphi(k)$, удовлетворяющие условию (70.12):

$$\sin 2\varphi(k) = \frac{\Delta(k)}{\omega(k)}, \quad \cos 2\varphi(k) = \frac{\varepsilon(k)}{\omega(k)}, \tag{70.13}$$

где

$$\omega(k) = \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(k)}. \tag{70.14}$$

Подставив (70.13), (70.14) в (70.11), получим

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k [\varepsilon(k) - \omega(k)] + \sum_k \omega(k) [\hat{\xi}^+(k) \hat{\xi}(k) + \hat{\eta}^+(-k) \hat{\eta}(-k)]. \tag{70.15}$$

Первое слагаемое в (70.15) не зависит от числа квазичастиц и представляет собой энергию основного состояния, а второе слагаемое есть сумма энергий квазичастиц ($\omega(k)$ — энергия одной квазичастицы).

Для построения термодинамики сверхпроводника нам нужно найти среднее значение оператора $\hat{\mathcal{H}}$ по состоянию с определенной температурой T . Это усреднение проводится в два этапа. Сначала мы находим квантовомеханическое среднее (диагональный матричный элемент) от $\hat{\mathcal{H}}$ по состоянию с произвольным фиксированным числом

квазичастиц n_ξ и n_η . На втором этапе мы усредняем этот матричный элемент по ансамблю Гиббса с температурой T , что сводится к замене произвольных чисел квазичастиц n_ξ и n_η их наиболее вероятными значениями при данной температуре $n_\xi(T)$ и $n_\eta(T)$. Так как квазичастицы представляют собой невзаимодействующие фермионы и число их не фиксировано в противоположность числу реальных частиц — электронов, наиболее вероятные числа $n_\xi(T)$ и $n_\eta(T)$ определяются формулами распределения Ферми – Дирака с химическим потенциалом, равным нулю (подобно тому, как числа фотонов и фононов определяются формулами Бозе – Эйнштейна с $\mu = 0$).

Заметим, что процедуре описанного выше двухэтапного усреднения подвергаются не только числа квазичастиц $\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k})$, $\hat{\eta}^+(\mathbf{k})\hat{\eta}(\mathbf{k})$, но и величина $\Delta(\mathbf{k})$, поскольку в ее определение входят операторы $\hat{a}(\mathbf{k})$, $\hat{b}(\mathbf{k})$. В результате среднее значение $\Delta(\mathbf{k})$ будет зависеть от температуры, и мы будем обозначать его $\Delta(\mathbf{k}, T)$. Тем самым и энергия квазичастицы $\omega(\mathbf{k})$ и параметр преобразования Боголюбова $\varphi(\mathbf{k})$ станут в результате усреднения функциями температуры. Мы обозначим эти средние величины через $\omega(\mathbf{k}, T)$ и $\varphi(\mathbf{k}, T)$. Имеем для них выражения

$$\omega(\mathbf{k}, T) = \sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(\mathbf{k}, T)}, \quad (70.16)$$

$$\sin 2\varphi(\mathbf{k}, T) = \frac{\Delta(\mathbf{k}, T)}{\omega(\mathbf{k}, T)}. \quad (70.17)$$

В соответствии со сказанным выше для средних чисел квазичастиц находим теперь выражение

$$n_\xi(T) = n_\eta(T) = n(\mathbf{k}, T) = [e^{\omega(\mathbf{k}, T)/T} + 1]^{-1}. \quad (70.18)$$

Найдем уравнение, которому подчиняется функция $\Delta(\mathbf{k}, T)$. Заменяя в (70.4) операторы $\hat{b}(-\mathbf{k})$, $\hat{a}(\mathbf{k})$ согласно (70.9), получим

$$\begin{aligned} \hat{\Delta}(\mathbf{k}) = & \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [-\hat{\xi}^+(\mathbf{k}') \sin \varphi(\mathbf{k}') + \hat{\eta}(-\mathbf{k}') \cos \varphi(\mathbf{k}')] \times \\ & \times [\hat{\xi}(\mathbf{k}') \cos \varphi(\mathbf{k}') + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k}') \sin \varphi(\mathbf{k}')]. \end{aligned} \quad (70.19)$$

Так как величина $\Delta(\mathbf{k})$ есть c — число (с точностью до членов $\sim r_0^3/V$), то она совпадает со своим диагональным матричным элементом. Сохраняя в правой части (70.19) только диагональные операторы $\hat{\xi}^+(\mathbf{k}')\hat{\xi}(\mathbf{k}')$ и $\hat{\eta}(-\mathbf{k}')\hat{\eta}^+(-\mathbf{k}')$ и заменяя их собственными значениями n_ξ и $1 - n_\eta$, находим

$$\begin{aligned}\Delta(\mathbf{k}) &= \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sin 2\varphi(\mathbf{k}') (1 - n_{\xi} - n_{\eta}) = \\ &= \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{\omega(\mathbf{k}')} (1 - n_{\xi} - n_{\eta}).\end{aligned}$$

Усредняя это уравнение по состоянию с температурой T и пользуясь формулой (70.18), находим

$$\Delta(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}', T)}{\omega(\mathbf{k}', T)} \operatorname{th} \frac{\omega(\mathbf{k}', T)}{2T}, \quad (70.20)$$

или

$$\Delta(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}', T)}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}') + \Delta^2(\mathbf{k}', T)}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}') + \Delta^2(\mathbf{k}', T)}}{2T}. \quad (70.21)$$

Мы получили интегральное уравнение для величины $\Delta(\mathbf{k}, T)$. Из него следует, в частности, что функция $\Delta(\mathbf{k}, T)$ может быть выбрана вещественной, как мы и предположили при выводе (70.8). Уравнение (70.21) имеет тривиальное решение $\Delta(\mathbf{k}, T) = 0$. Однако при достаточно сильном электронно-фононном взаимодействии и достаточно низких температурах оно имеет и нетривиальное решение $\Delta(\mathbf{k}, T) \neq 0$. Для нахождения этого решения произведем дальнейшее упрощение модели и заменим функцию $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ в слое, в котором она считается отличной от нуля, ее усредненным значением g . Как видно из (70.4), величина Δ в этом случае не зависит от импульса. Тогда, после сокращения на множитель $\Delta \neq 0$, уравнение (70.21) принимает вид

$$1 = \frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\operatorname{th} \frac{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(T)}}{2T}}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(T)}}, \quad (70.22)$$

или при $T = 0$

$$1 = \frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(0)}}. \quad (70.23)$$

Условие разрешимости этого уравнения, т. е. условие существования ненулевого решения, имеет вид

$$\frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{|\varepsilon(\mathbf{k})|} > 1, \quad (70.24)$$

т. е. требуется достаточно сильное электронно-фононное взаимодействие.

Прежде чем переходить к решению уравнения (70.23), выясним физический смысл величины $\Delta(T)$, имеющей фундаментальное значение в теории сверхпроводимости. Вернемся к формуле (70.15) и произведем усреднение гамильтониана по ансамблю Гиббса с температурой T . Имеем

$$\begin{aligned} \bar{E}(T) &= \sum_k [\varepsilon(k) - \omega(k, T)] + \sum_k \frac{2\omega(k, T)}{e^{\omega(k, T)/T} + 1} = \\ &= \sum_k \left[\varepsilon(k) - \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)} \right] + \sum_k \frac{2\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}}{\exp\left[\frac{(\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T))^{1/2}}{T}\right] + 1}. \end{aligned} \quad (70.25)$$

В частности, при $T = 0$ средняя энергия равна энергии основного состояния, в котором квазичастиц нет:

$$\bar{E}(0) = \sum_k \left[\varepsilon(k) - \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(0)} \right]. \quad (70.26)$$

Легко видеть, что нетривиальное решение $\Delta(0) \neq 0$ соответствует меньшему значению энергии основного состояния, чем нулевое решение $\Delta(0) = 0$. При $\Delta(0) = 0$ имеем

$$\bar{E}(0) = \sum_k [\varepsilon(k) - |\varepsilon(k)|] = 2 \sum_{\varepsilon(k) < 0} \varepsilon(k),$$

что соответствует состоянию, в котором все электронные уровни внутри сферы Ферми заняты, а все уровни вне сферы Ферми свободны (напоминаем, что $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m - \mu$ есть энергия электрона, отсчитанная от границы Ферми). При $\Delta(0) \neq 0$

$$\bar{E}(0) < 2 \sum_{\varepsilon(k) < 0} \varepsilon(k).$$

Таким образом, при $T = 0$ решение $\Delta(0) \neq 0$ является термодинамически выгодным. Ясно, что такая ситуация сохраняется и при достаточно низких температурах.

Покажем теперь, что решение $\Delta(0) \neq 0$ соответствует сверхпроводящему состоянию электронного газа. Энергия квазичастицы $\omega(k, 0) = \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(0)}$ уменьшается по мере приближения к поверхности Ферми и на поверхности Ферми достигает минимального значения $\Delta(0)$. Таким образом, имеем $\omega(k, 0) \geq \Delta(0)$. Это значит, что первое возбужденное состояние системы отделено от основного состояния областью запрещенных энергий — энергетической щелью. Так как

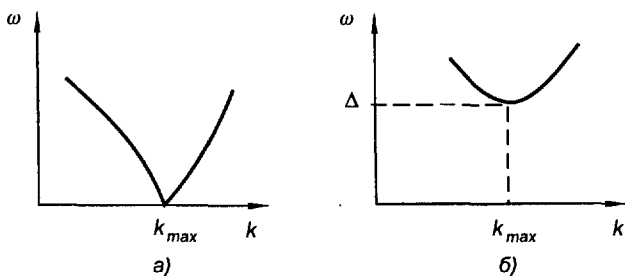


Рис. 94

квазичастицы ξ и η обладают спином $\hbar/2$, они могут согласно закону сохранения спина возникать только парами. Следовательно, энергетическая щель при $T = 0$ равна $2\Delta(0)$, а при произвольной температуре T равна $2\Delta(T)$. Поскольку в состоянии с $\Delta \neq 0$ минимальное значение $\omega(k, t) / k \geq \Delta(T) / k$ отлично от нуля, система должна (см. условие (69.15)) обладать свойством сверхтекучести. Для электронного газа в проводнике это свойство проявляется в форме *сверхпроводимости*.

Действительно, если в металле возникло упорядоченное движение электронов (ток) со средним импульсом P , то связанный с этим прирост энергии определяется величиной $P \partial \varepsilon / \partial P = \hbar k P / m$. На столько же уменьшается энергия при распаде состояния с током. Но, с другой стороны, для распада этого состояния должна быть затрачена энергия порядка 2Δ . Это становится особенно ясным, если рассматривать процесс в системе отсчета, по отношению к которой упорядоченное движение отсутствует. Чтобы такое движение возникло, должны родиться квазичастицы, что требует затраты энергии 2Δ . Таким образом, если выполнено неравенство $\hbar k P / m < \Delta$, то состояние с током является устойчивым. Иными словами, при достаточно малых P или при достаточно малых плотностях тока сопротивление отсутствует.

Проиллюстрируем различие между нормальным $\Delta = 0$ (рис. 94, а) и сверхпроводящим $\Delta \neq 0$ (рис. 94, б) состояниями, изобразив графики зависимости энергии квазичастицы от импульса. При $\Delta = 0$ имеем

$$\omega(k) = \varepsilon(k) = \begin{cases} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu & \text{при } k \geq k_{\max}, \\ \mu - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & \text{при } k \leq k_{\max}. \end{cases}$$

При $\Delta \neq 0$

$$\omega(k) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)^2 + \Delta^2(0)}.$$

Вернемся теперь к уравнению (70.23) для щели при $T = 0$. Перейдем в правой части к интегрированию по k ; учитывая, что подынтегральное выражение (70.23) зависит только от k , и заменяя $\sum_k \dots$ на $(V/2\pi^2) \int dk k^2 \dots$, проинтегрируем по тонкому сферическому слою вблизи поверхности Ферми с толщиной $\sim v_{\max}/v_{\max}$. Получим

$$1 = \frac{g}{2\pi^2} \int_{k_{\max} - \tau}^{k_{\max} + \tau} \frac{k^2 dk}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(0)}}, \quad (70.27)$$

где $\tau = B v_{\max}/v_{\max}$, B — численный коэффициент. Так как $\tau \ll k_{\max}$, мы можем в интеграле в правой части (70.27) медленно меняющийся множитель k^2 заменить на k_{\max}^2 и преобразовать $\varepsilon(k)$ следующим образом:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 (k^2 - k_{\max}^2)}{2m} \approx \hbar v_{\max} (k - k_{\max}).$$

Тогда уравнение (70.27) принимает вид

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int_0^{\hbar v_{\max} \tau} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(0)}}, \quad \Lambda = \frac{4\pi^2 \hbar^3}{m p_{\max}}. \quad (70.28)$$

Вводя новую переменную интегрирования φ по формуле $\varepsilon = \Delta(0) \operatorname{sh} \varphi$, получим

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \operatorname{arsh} \left(\frac{\hbar v_{\max} \tau}{\Delta(0)} \right). \quad (70.29)$$

Эксперимент показывает, что $\Delta(0)/\hbar v_{\max} \tau \sim \Delta(0)/\hbar v_{\max} \ll 1$. Поэтому последнее уравнение принимает вид

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \ln \left(\frac{2\hbar v_{\max} \tau}{\Delta(0)} \right), \quad (70.30)$$

откуда имеем

$$\Delta(0) = 2\hbar v_{\max} \tau e^{-\Lambda/g} = 2B\hbar v_{\max} e^{-\Lambda/g}. \quad (70.31)$$

Выражение (70.31) еще раз указывает на неприменимость теории возмущений: функция $e^{-\Lambda/g}$ имеет при $g = 0$ существенно особую точку и в окрестности этой точки не может быть разложена в ряд по степеням g .

Обратим внимание читателя на то, что условие возникновения сверхпроводимости (70.24) есть условие достаточно сильного электронно-фононного взаимодействия. Но именно это взаимодействие при

температурах, отличных от нуля, обуславливает сопротивление прохождению электрического тока. Отсюда следует, что металлы, являющиеся хорошими проводниками при высоких температурах, не должны переходить в сверхпроводящее состояние при низких температурах, и наоборот. Опыт хорошо подтверждает это предсказание — медь, серебро, золото не переходят в сверхпроводящее состояние, вплоть до самых низких температур, достигнутых к настоящему времени. Наоборот, такие плохие проводники, как свинец, ртуть, ниобий, имеют наиболее высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Отметим далее, что представление о сверхпроводимости как о результате возникновения куперовских связанных пар следует считать весьма условным. Картина связанных пар является достаточно реалистической в импульсном пространстве. Корреляция состояний частиц пары приводит к значительной вероятности общего их состояния с суммарным импульсом, равным нулю. Но эта же картина имеет весьма ограниченную ценность в координатном пространстве.

Действительно, оценим средний размер пары, т. е. расстояние между компонентами пары. Разброс значений импульса имеет порядок величины $\Delta(0)/v_{\max}$ соответственно разбросу энергий в коррелированной паре $\sim \Delta(0)$. Следовательно, расстояние между компонентами пары l имеет порядок $l \sim \hbar / \delta p \sim \hbar v_{\max} / \Delta(0)$, т. е. согласно формуле (70.31) $l \sim (v_{\max}/v_{\max}) e^{\Lambda/g}$. Пользуясь формулами (53.6) и (57.5):

$$v_{\max} = u \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad \text{и} \quad v_{\max} = \frac{p_{\max}}{m} = \frac{2\pi\hbar}{m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3},$$

имеем оценку

$$l \sim \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \frac{v_{\max}}{u} e^{\Lambda/g}.$$

Так как отношение скорости Ферми v_{\max} к скорости звука и экспонента $e^{\Lambda/g}$ велики по сравнению с единицей, то „радиус“ пары l велик по сравнению с межэлектронными расстояниями $(V/N)^{1/3}$. Это свидетельствует о сугубой условности представления о связанных куперовских парах в координатном пространстве.

Перейдем к решению уравнения для щели при $T \neq 0$. Проделав с уравнением (70.22) преобразования, аналогичные тем, которые мы проделывали с уравнением (70.23), получим вместо (70.29)

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int_0^b d\varphi \operatorname{th} \left[\frac{\Delta(T)}{2T} \operatorname{ch} \varphi \right], \quad \text{где } b = \operatorname{arsh} \left(\frac{\hbar v_{\max} \tau}{\Delta(T)} \right). \quad (70.32)$$

Преобразуем это уравнение:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{g}{\Lambda} \left\{ \int_0^b d\varphi \left[\operatorname{th} \left(\frac{\Delta(T)}{2T} \operatorname{ch} \varphi \right) - 1 \right] + \operatorname{arsh} \left(\frac{\hbar v_{\max} \tau}{\Delta(T)} \right) \right\} \approx \\
 &\approx \frac{g}{\Lambda} \left\{ -2 \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{e^{\frac{\Delta(T)}{T} \operatorname{ch} \varphi} + 1} + \ln \left(\frac{\hbar v_{\max} \tau}{\Delta(T)} \right) \right\}.
 \end{aligned} \tag{70.33}$$

Мы заменили верхний предел в сходящемся интеграле на ∞ и воспользовались неравенством $\hbar v_{\max} \tau / \Delta(T) \gg 1$.

Отсюда, используя (7.30), получаем уравнение, связывающее $\Delta(T)$ и $\Delta(0)$:

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{e^{\frac{\Delta(T)}{T} \operatorname{ch} \varphi} + 1}. \tag{70.34}$$

Интеграл в правой части может быть вычислен, если воспользоваться разложением

$$\left(e^{\frac{\Delta(T)}{T} \operatorname{ch} \varphi} + 1 \right)^{-1} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} e^{-\frac{m\Delta(T)}{T} \operatorname{ch} \varphi} \tag{70.35}$$

и формулой

$$\int_0^{\infty} d\varphi \operatorname{ch}(\alpha\varphi) e^{-\beta \operatorname{ch} \varphi} = K_{\alpha}(\beta), \tag{70.36}$$

где $K_{\alpha}(\beta)$ — бesselева функция от мнимого аргумента (см., например, [23], формула (3.547.4)). Отсюда

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} K_0 \left(\frac{m\Delta(T)}{T} \right). \tag{70.37}$$

При низких температурах мы можем ограничиться первым членом ряда и воспользоваться представлением функции $K_0(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z}$. Тогда получаем с точностью до малых порядка $[\Delta(0) - \Delta(T)]/T$,

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \sqrt{2\pi T \Delta(0)} e^{-\Delta(0)/T}. \tag{70.38}$$

С ростом температуры $\Delta(T)$ убывает и при температуре T_k обращается в нуль — происходит фазовый переход из сверхпроводящего в нормальное состояние.

При малых значениях Δ / T удобно воспользоваться формулой суммирования ряда [23, формула (8.526.2)]:

$$\sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m K_0(mx) = \frac{1}{2} \left(C + \ln \frac{x}{\pi} \right) + \pi \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{x^2 + (2l-1)^2 \pi^2}} - \frac{1}{(2l-1)\pi} \right],$$

где $C = \ln \gamma = 0,577$ — постоянная Эйлера.

Имеем, подставляя в (70.37):

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + 2\pi \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2l-1)\pi} - \frac{1}{\sqrt{(2l-1)^2 \pi^2 + (\Delta^2(T)/T^2)}} \right]. \quad (70.39)$$

Полагая $\Delta(T) \rightarrow 0$, находим связь между $\Delta(0)$ и температурой перехода

$$\frac{\Delta(0)}{T_K} = \frac{\pi}{\gamma} = 1,76. \quad (70.40)$$

В следующем приближении по $(T_K - T) / T_K$ находим из (70.39)

$$\frac{\Delta(T)}{T_K} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{\sqrt{7\zeta(3)}} \sqrt{\frac{T_K - T}{T_K}} = 3,06 \sqrt{\frac{T_K - T}{T_K}}. \quad (70.41)$$

Уравнение (70.39) позволяет найти $\Delta(T) / T_K$ также и в промежуточной (между 0 и T_K) области температуры (рис. 95).

Согласно формулам (70.40), (70.31), $\Delta(0)$ и температура перехода T_K пропорциональны дебаевской частоте ν_{\max} и, следовательно, обратно пропорциональны \sqrt{M} (M — масса атомов), $T_K \sim \sim M^{-1/2}$. Эта закономерность называется *изотопическим эффектом* и качественно подтверждается экспериментом.

Найдем теплоемкость сверхпроводника. Из формулы для энтропии газа квазичастиц (см. формулу (35.8))

$$\begin{aligned} S &= - \sum_k [n_{\xi} \ln n_{\xi} + (1 - n_{\xi}) \ln (1 - n_{\xi}) + n_{\eta} \ln n_{\eta} + (1 - n_{\eta}) \ln (1 - n_{\eta})] = \\ &= - 2 \sum_k \{ n(\mathbf{k}, T) \ln n(\mathbf{k}, T) + [1 - n(\mathbf{k}, T)] \ln [1 - n(\mathbf{k}, T)] \} \end{aligned}$$

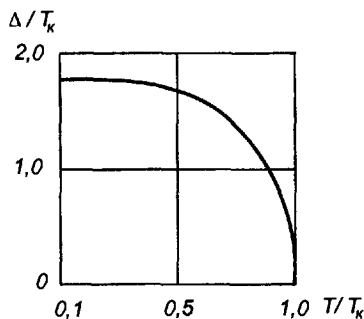


Рис. 95

$$C_s = T \frac{\partial S}{\partial T} = 2T \sum_k \ln \left[k \frac{1 - n(k, T)}{n(k, T)} \right] \frac{dn(k, T)}{dT}. \quad (70.42)$$

Мы опускаем для краткости у теплоемкости C индекс, указывающий на постоянство объема, и ставим индекс s , указывающий на сверхпроводящее состояние.

Подставляя равновесное значение $n(k, T)$ из (70.18) и переходя к интегрированию по ε , получим

$$C_s = \frac{2V}{\Lambda T^2} \int_0^{\hbar \omega_{\max}} \frac{d\varepsilon}{\text{ch}^2(\omega(k, T)/2T)} \left[\omega^2(k, T) - \frac{T}{2} \frac{d\Delta^2(T)}{dT} \right]. \quad (70.43)$$

Рассмотрим сначала поведение теплоемкости в низкотемпературной области $T \ll \Delta(0)$. В этом случае в интеграле (70.43) можно пренебречь вторым слагаемым в скобках по сравнению с первым, заменить $\text{ch}(\omega/2T)$ выражением $e^{\omega/2T}/2$ и распространить интегрирование до ∞ . Получим при этом

$$C_s = \frac{8V}{\Lambda T^2} \int_0^{\infty} \omega^2 e^{-\omega(k, T)/T} d\varepsilon. \quad (70.44)$$

Замечаем далее, что в интеграле (70.44) существенный вклад вносят только малые $\varepsilon \ll \Delta(0)$. Мы можем поэтому заменить множитель ω^2 на $\Delta^2(0)$, а в показателе экспоненты воспользоваться разложением $\omega = \Delta(0) + \varepsilon^2/2\Delta(0)$. Находим

$$C_s = \frac{8V\Delta^2(0)}{\Lambda T^2} \int_0^{\infty} d\varepsilon e^{-\varepsilon^2/2\Delta(0)/T} e^{-\Delta(0)/T}$$

и, вычисляя интеграл, получаем

$$C_s = \frac{4\sqrt{2\pi}V\Delta^{5/2}(0)}{\Lambda T^{3/2}} e^{-\Delta(0)/T}.$$

Относя значение C_s к теплоемкости электронного газа в нормальном состоянии при $T = T_K$ (см. (57.17))

$$C_n(T_K) = \frac{\pi^2 Nm}{2 p_{\max}} T_K$$

и используя формулы (57.5) $p_{\max} = (3N/8\pi V)^{1/3} h$, (70.28) для Λ и соотношение (70.40), получим

$$\frac{C_s(T)}{C_n(T_K)} = \frac{3}{\gamma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\Delta(0)}{T} \right]^{3/2} e^{-\Delta(0)/T}. \quad (70.45)$$

Экспоненциальный характер убывания теплоемкости сверхпроводника при $T \rightarrow 0$ хорошо подтверждается экспериментом и свидетельствует о правильности представления о существовании энергетической щели в спектре энергий квазичастиц, которая затрудняет переход квазичастиц в возбужденные состояния.

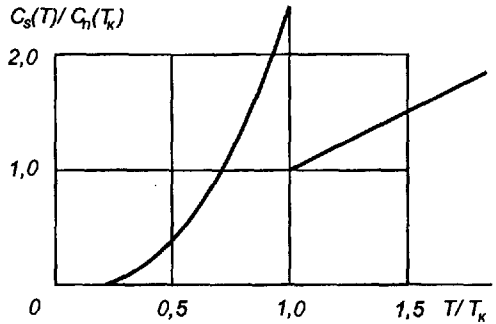


Рис. 96

Обратимся к рассмотрению области температур, близких к T_k , и поставим целью вычислить скачок теплоемкости при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние. Так как в нормальном состоянии $\Delta \equiv 0, \omega \equiv \epsilon$, а в сверхпроводящем состоянии $\Delta = 0, \omega = \epsilon$ при $T = T_k$, то скачок теплоемкости определяется вторым слагаемым в интеграле (70.43), и мы имеем

$$C_s - C_n = - \frac{2V}{\Lambda} \left. \frac{d(\Delta^2(T))}{dT} \right|_{T=T_k} \quad (70.46)$$

Мы воспользовались тем, что при $T \approx T_k$

$$\int_0^{\hbar\nu_{\max}\tau} \frac{d\epsilon}{\text{ch}^2(\omega(k, T) / 2T)} \approx \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon}{\text{ch}^2(\epsilon / 2T)} = 2T.$$

Дифференцируя выражение для $\Delta^2(T)$, вытекающее из (70.41), подставляя в (70.46) и относя скачок $C_s - C_n$ к $C_n(T_k)$, получим

$$\left. \frac{C_s - C_n}{C_n} \right|_{T=T_k} = \frac{12}{7\zeta(3)} = 1,43. \quad (70.47)$$

График зависимости C_s/C_n от температуры изображен на рис. 96. Универсальные формулы (70.38), (70.40), (70.41), (70.45), (70.47) справедливы в приближении слабой связи $\Delta(0) / \hbar\nu_{\max} \ll 1$ и качественно согласуются с опытом для „слабых“ сверхпроводников.

Глава VII. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

Различие между статистической и чисто термодинамической трактовкой наиболее наглядно проявляется в описании флуктуационных процессов. Наблюдение флуктуаций, т. е. самопроизвольных переходов из наиболее вероятных в менее вероятные состояния, свидетельствует о недостаточной общности чисто термодинамической концепции равновесного состояния и явилось в свое время подтверждением атомно-молекулярного учения.

В макроскопической системе только очень малые флуктуации обладают заметной вероятностью, однако в системе с небольшим числом степеней свободы возможны и флуктуации большого масштаба, в связи с чем применение термодинамических законов становится вообще некорректным.

Следует также отметить, что флуктуации в измерительных приборах обуславливают абсолютную, не зависящую от степени совершенства прибора, погрешность измерений, которая для приборов высокого класса точности ставит реальный предел точности измерений.

§ 71. Флуктуации энергии, объема, числа частиц

В большинстве конкретных задач нам достаточно характеризовать флуктуационные процессы того или иного типа с помощью так называемой средней квадратичной флуктуации — *дисперсии* — некоторой физической величины L , определяемой формулой

$$(DL)^2 = \overline{(L - \bar{L})^2} = \bar{L}^2 - \overline{(L)^2}, \quad (71.1)$$

и относительной флуктуации

$$\delta L = DL / L. \quad (71.2)$$

Займемся вычислением флуктуаций энергии, объема и числа частиц в $T-V-N$ -, $T-V-\mu$ -, $T-P-N$ -системах.

Для $T-V-N$ -системы имеем

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z(\beta))$$

и

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} g(i) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}, \quad (71.3)$$

откуда находим

$$(DE)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} [\ln Z(\beta)] = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}. \quad (71.4)$$

Переходя к переменной $T = \beta^{-1}$, получим

$$(DE)^2 = T^2 k \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = T^2 C_V. \quad (71.5)$$

Обсудим некоторые частные случаи формулы (71.5).

В случае идеального газа $\bar{E} = IN T / 2$, $C_V = IN / 2$, следовательно,

$$DE = T \sqrt{IN / 2}, \quad (71.6)$$

так что относительная флуктуация δE равна

$$\delta E = DE / \bar{E} = \sqrt{2 / IN} \quad (71.7)$$

и очень мала для макроскопических систем.

Для случая кристалла при $T \ll \theta$ имеем (см. § 53)

$$\bar{E} = \frac{\pi^4 NT^4}{5\theta^3}, \quad C_V = \frac{4\pi^4 NT^3}{5\theta^3}, \quad (71.8)$$

откуда для дисперсии и относительной флуктуации находим выражения

$$DE = 2\pi^2 \left(\frac{N}{5\theta^3} \right)^{1/2} T^{5/2}, \quad (71.9)$$

$$\delta E = \frac{10}{5^{1/2} \pi^2} \left(\frac{\theta}{T} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (71.10)$$

Относительная флуктуация энергии убывает с ростом числа частиц по обычному закону $\sim N^{-1/2}$, однако по мере убывания температуры она растет и может стать весьма значительной. Физическое объяснение этого факта заключается в том, что с уменьшением температуры убывает эффективное число степеней свободы („вымерзание“ колебаний, см. §§ 48, 53), и вследствие этого флуктуации в системе с небольшим числом степеней свободы, как всегда, становятся существенными.

Отметим, наконец, что флуктуации энергии становятся весьма большими в изотермических системах ($C_V \rightarrow \infty$), например, в системе жидкость — насыщенный пар при неизменном давлении происходит кипение. В связи с этим весь процесс кипения имеет неупорядоченный, флуктуационный характер.

Вычислим флуктуации в T - P - N -системе. X -сумма состояний имеет вид (63.35)

$$X(\beta, \gamma) = \int \sum_i dV \exp[-\gamma V - \beta E(i|V)] g(i, V).$$

Средняя энергия и средний объем равны

$$\bar{E} = \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln X(\beta, \gamma)]_\gamma, \quad \bar{V} = - \frac{\partial}{\partial \gamma} [\ln X(\beta, \gamma)]_\beta. \quad (71.11)$$

Дисперсия энергии и дисперсия объема могут быть вычислены так же, как и для T - V - N -системы, и оказываются равными

$$(DE)^2 = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_\gamma = T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\gamma, \quad (71.12)$$

$$(DV)^2 = - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \gamma} \right)_\beta = - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T. \quad (71.13)$$

Вычислим производную $(\partial \bar{E} / \partial T)_\gamma$. Перейдем в якобиане к переменным T, V для того, чтобы выделить теплоемкость $(\partial \bar{E} / \partial T)_V$. Имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{E}, \gamma)}{\partial(T, \gamma)} &= \frac{\partial(\bar{E}, \gamma)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, \gamma)} = \frac{(\partial \bar{E} / \partial T)_V (\partial \gamma / \partial V)_T - (\partial \bar{E} / \partial V)_T (\partial \gamma / \partial T)_V}{(\partial \gamma / \partial V)_T} = \\ &= C_V - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T \frac{\partial(\gamma, V) / \partial(T, V)}{\partial(\gamma, T) / \partial(V, T)}. \end{aligned}$$

Перейдем во втором слагаемом правой части к переменным T, P , от которых зависит величина $\gamma = P / T$:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\gamma = C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T \frac{\partial(\gamma, V) / \partial(P, T)}{\partial(\gamma, T) / \partial(P, T)} = C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right],$$

откуда

$$(DE)^2 = T^2 \left\{ C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \right\}. \quad (71.14)$$

Производная $(\partial \bar{E} / \partial V)_T$ была нами вычислена в § 11

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

и для дисперсии энергии в T - P - N -системе получаем

$$(DE)^2 = T^2 \left[C_V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P^2}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - 2P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]. \quad (71.15)$$

В частности, для идеального газа $(\partial \bar{E} / \partial V)_T = 0$, следовательно, дисперсия энергии равна $(DE)^2 = T^2 C_V$, так же как и для T - V - N -системы. Этот результат естествен, так как для идеального газа $\gamma = P/T = R/V$, и условие $\gamma = \text{const}$ эквивалентно $V = \text{const}$.

Пользуясь формулой (71.13), мы можем получить выражение для флуктуации плотности $\rho = m/V$. Имеем

$$D\rho = -\frac{m}{V^2} DV = -\rho \frac{DV}{V},$$

откуда

$$(D\rho)^2 = -\frac{\rho^2}{V^2} T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (71.16)$$

В случае T - V - μ -системы аналогичные выкладки приводят к следующим формулам для дисперсии энергии и числа частиц:

$$(DE)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_\alpha, \quad (71.17)$$

$$(DN)^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_\beta. \quad (71.18)$$

Перейдем от переменных $\beta = 1/T$, $\alpha = \mu/T$ к переменным T, μ . Имеем

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_\alpha = \frac{\partial(\bar{E}, \alpha) / \partial(T, \mu)}{\partial(\beta, \alpha) / \partial(T, \mu)} = \frac{(\partial \bar{E} / \partial T)_\mu (\partial \alpha / \partial \mu)_T - (\partial \bar{E} / \partial \mu)_T (\partial \alpha / \partial T)_\mu}{(\partial \beta / \partial T)_\mu (\partial \alpha / \partial \mu)_T} =$$

$$= -T^2 \left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\mu + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_T \right],$$

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_\beta = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_T$$

и, следовательно, в T - V - μ -системе

$$(DE)^2 = T^2 \left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\mu + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_T \right], \quad (71.19)$$

$$(DN)^2 = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right). \quad (71.20)$$

Задачи.

1. Показать, что для гармонического осциллятора с частотой ν

$$(DE_1)^2 = h^2 \nu^2 e^{h\nu/T} (e^{h\nu/T} - 1)^{-2} \quad \text{и} \quad \delta E_1 = e^{h\nu/2T}.$$

Указания. Выбрать для простоты вычислений начало отсчета энергии от энергии нулевых колебаний.

2. Найти $(DE)^2$ и δE для системы N невзаимодействующих осцилляторов.

Ответ. $(DE)^2 = N (DE_1)^2$, $\delta E = N^{-1/2} \delta E_1$.

3. Найти $(DV)^2$ и δV для распределения Максвелла.

Ответ. $(DV)^2 = \left(3 - \frac{8}{\pi} \right) T / m$, $\delta V = \left(\frac{3\pi}{8} - 1 \right)^{1/2}$.

4. Доказать, что корреляция флуктуаций энергии и числа частиц в T - V - μ -системе равна $\Delta E \Delta N = T \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_T$.

Указания. Проинтегрировать по μ выражение для \bar{E} в T - V - μ -системе.

§ 72. Флуктуации основных термодинамических величин

Рассмотрим однородную макроскопическую систему, которую мы в целом будем считать замкнутой. Мы можем мысленно выделить из нее подсистему макроскопическую, но малую по сравнению со всей системой, двумя способами: 1) подсистема содержит фиксированное число частиц N , но объем ее V флуктуирует; 2) подсистема имеет фиксированный объем V , но число частиц N в ней флуктуирует. Кроме того, мы допустим, в отличие от случая T - P - N - и T - V - μ -распределений, что в подсистеме могут происходить флуктуации интенсивных параметров T , P , μ , которые могут отличаться от своих значений в окружающей подсистему среде T_0 , P_0 , μ_0 .

Вероятность произвольного состояния системы в целом (подсистема + среда) согласно принципу Больцмана связана с полной энтропией системы S_n соотношением $W \sim e^{S_n}$. Имея в виду исследование флуктуаций, его можно переписать в виде

$$W = A e^{\Delta S_n} = A e^{\Delta S_0 + \Delta S}, \quad (72.1)$$

где ΔS_0 — изменение энтропии среды, а ΔS — системы по сравнению с их значениями в равновесном состоянии. Формулу (72.1) иногда называют по имени Эйнштейна, который впервые применил ее для исследования флуктуаций.

Рассмотрим теперь отдельно случаи 1) и 2). В первом случае изменение энтропии среды можно представить в виде

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 + P_0 \Delta V_0}{T_0} = - \frac{\Delta U + P_0 \Delta V}{T_0}. \quad (72.2)$$

Возможность такой записи обосновывается тем, что нас интересует флуктуация, происшедшая в подсистеме, среду же, вследствие ее больших размеров, мы считаем равновесной — градиенты ее параметров могут возникать лишь в тонком поверхностном слое на границе с подсистемой. Естественно, выражение типа (72.2) нельзя записать для флуктуации энтропии подсистемы ΔS . Для показателя экспоненты в (72.1) получим выражение $(T_0 \Delta S - P_0 \Delta V - \Delta U) / T_0$.

Считая флуктуации малыми, разложим ΔU в ряд по степеням приращений ее естественных аргументов ΔS и ΔV до членов второго порядка малости

$$\begin{aligned} \Delta U = & \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_0 \Delta V + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_0 \Delta V^2 \right], \end{aligned}$$

где все производные внутренней энергии берутся в равновесном состоянии. Учитывая, что $(\partial U / \partial S)_0 = T_0$ и $(\partial U / \partial V)_0 = -P_0$, убеждаемся, что члены, линейные по ΔS и ΔV , в показателе экспоненты формулы (72.1) уничтожаются, и этот показатель оказывается равным

$$\begin{aligned} & \frac{(\partial T / \partial S)_0 \Delta S^2 + (\partial T / \partial V)_0 \Delta S \Delta V - (\partial P / \partial S)_0 \Delta V \Delta S - (\partial P / \partial V)_0 \Delta V^2}{2T_0} = \\ & = \frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T_0}. \end{aligned}$$

Формула (72.1) запишется окончательно следующим образом:

$$W = A \exp \left[\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T} \right] \quad (72.3)$$

(мы не пишем в дальнейшем индекс 0 у температуры, понимая под T равновесное ее значение).

Во втором случае (фиксированный объем, флуктуирующее число частиц) изменение энтропии среды при флуктуации в подсистеме следует записывать в виде

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 - \mu_0 \Delta N_0}{T_0} = - \frac{\Delta U - \mu_0 \Delta N}{T_0}, \quad (72.4)$$

и с помощью рассуждений, полностью аналогичных приведенным в первом случае, получим формулу

$$W = A \exp \left[- \frac{\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N}{2T} \right]. \quad (72.5)$$

Существует еще одна возможность отделения подсистемы от среды, при которой флуктуировать могут и объем, и число частиц подсистемы, — отделение с помощью физического граничного слоя. Простейшими примерами являются капля жидкости в паре, пузырек газа в жидкости, кристалл в расплаве и т. д.

Мы могли бы для подобных случаев получить формулу для вероятности флуктуации, в которой в отличие от (72.3) и (72.5) показатель степени был бы трехчленным $(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S - \Delta \mu \Delta N) / 2T$. Однако при наличии физической границы между средой и подсистемой наряду с флуктуациями объема существенную роль могут играть и флуктуации формы граничной поверхности. При этом появляются новые термодинамические степени свободы (например, капиллярные волны на граничной поверхности, изменения огранки кристалла и т. д.), и задача существенно усложняется. Мы ограничимся рассмотрением формул (72.3) и (72.5). Случай подсистемы с постоянным числом частиц N подробно рассмотрен в [17] (§ 112), и мы предоставляем читателю в качестве задач к этому параграфу получить самостоятельно некоторые результаты.

Обратимся к случаю, когда $V = \text{const}$, N флуктуирует, и рассмотрим некоторые частные результаты применения формулы (72.5). Выберем в качестве независимых переменных T и N . Тогда

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_N \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_T \Delta N, \quad \Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T \Delta N,$$

и, используя соотношение $\partial(T, S) / \partial(\mu, N) = -1$, при $V = \text{const}$ (см. § 22) получим

$$W = A \exp \left[\frac{\tilde{v}^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right) \Delta N^2 - \frac{C_{N, V}}{T} \Delta T^2}{2T} \right], \quad (72.6)$$

где мы воспользовались соотношениями $T(\partial S / \partial T)_{N,V} = C_{N,V}$ и $(\partial \mu / \partial N)_{T,V} = \tilde{V}(\partial P / \partial N)_{T,V} = -\frac{\tilde{V}^2}{N}(\partial P / \partial \tilde{V})_{T,V}$. Из формулы (72.6) следует, что флуктуации температуры и числа частиц не зависимы друг от друга и подчинены закону Гаусса.

Для средних квадратичных отклонений и корреляции $\overline{\Delta T \Delta N}$ находим (см. „Математическое приложение“, п. XIV)

$$(DT)^2 = T^2 / C_{N,V}, \quad (DN)^2 = -NT(\partial \tilde{V} / \partial P)_{T,V} / \tilde{V}^2, \quad (72.7)$$

$$\overline{\Delta T \Delta N} = 0.$$

Положительность первых двух выражений обеспечивается неравенствами $C_{N,V} > 0$, $(\partial \tilde{V} / \partial P)_{T,V} < 0$. Нетрудно показать, что вторая формула (72.7) эквивалентна формуле (71.20). При других способах выбора независимых переменных формула (72.5) мало удобна для вычислений ввиду того, что при $V = N\tilde{V} = \text{const}$ объем \tilde{V} зависит от экстенсивной переменной N , а следовательно, все интенсивные переменные T, μ, P, \tilde{S} и т. д. должны считаться функциями N и какой-либо интенсивной переменной. Ясно, что удобнее всего считать этой интенсивной переменной температуру, и мы возвращаемся к выбору переменных N и T . Рассмотрим в качестве примера распределения Гаусса от двух переменных, выбрав в формуле (72.3) в качестве независимых переменных T и P . Имеем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \Delta P = \frac{C_P}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta P,$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P.$$

Отсюда для показателя экспоненты в (72.3) получим выражение

$$-\frac{(C_P / T)\Delta T^2 - 2(\partial V / \partial T)_P \Delta T \Delta P - (\partial V / \partial P)_T \Delta P^2}{2T}$$

и, пользуясь формулами (XIV.10) — (XIV.12), находим,

$$(DT)^2 = \frac{T^2 (\partial V / \partial P)_T}{C_P (\partial V / \partial P)_T + T (\partial V / \partial T)_P^2} = \frac{T^2}{C_V},$$

$$(DP)^2 = \frac{-TC_P}{C_P (\partial V / \partial P)_T + T (\partial V / \partial T)_P^2} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad (72.8)$$

$$\overline{\Delta P \Delta T} = - \frac{T^2 (\partial V / \partial T)_P}{C_P (\partial V / \partial P)_T + T (\partial V / \partial T)_P^2} = \frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Полезно обратить внимание на то, что согласно (72.7), (72.8) квадраты флуктуаций интенсивных величин $(DT)^2$ и $(DP)^2$ обратно пропорциональны числу частиц N , а квадрат флуктуации экстенсивной переменной $(DN)^2$ прямо пропорционален N . Относительные же флуктуации и в том и в другом случае обратно пропорциональны \sqrt{N} . Легко убедиться, что такими же свойствами обладают все интенсивные и экстенсивные термодинамические переменные.

Задачи.

1. Доказать соотношения (72.8), используя технику якобианов.

2. Найти а) $\overline{\Delta T \Delta S}$; б) $(DS)^2$.

Ответ. а) $\overline{\Delta T \Delta S} = T$; б) $(DS)^2 = C_P$.

§ 73. Флуктуации чисел заполнения в идеальных газах

В этом параграфе мы изучим флуктуации чисел частиц в каждом квантовом состоянии для бозонов, фермионов и максвелловских (различимых) частиц. В случае идеального газа распределения частиц для каждого уровня ϵ_i не зависимы друг от друга, и мы можем записать эту формулу (71.20) для каждого N_i отдельно:

$$(DN_i)^2 = T(\partial \bar{N}_i / \partial \mu)_{T, V}. \quad (73.1)$$

Подставляя вместо \bar{N}_i выражение

$$\bar{N}_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/T} + \xi},$$

где $\xi = -1, +1, 0$ для газов бозонов, фермионов и различимых частиц соответственно, получим

$$(DN_i)^2 = \frac{g_i e^{(\epsilon_i - \mu)/T}}{(e^{(\epsilon_i - \mu)/T} + \xi)^2} = \bar{N}_i - \xi \frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i}$$

или

$$(DN_i)^2 = \bar{N}_i + \frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i}, \quad (DN_i)^2 = \bar{N}_i - \frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i}, \quad (DN_i)^2 = \bar{N}_i \quad (73.2)$$

для газов бозонов, фермионов и различимых частиц соответственно. Для относительных флуктуаций имеем отсюда

$$\delta N_i = (\bar{N}_i)^{-1/2} \left[1 + \frac{\bar{N}_i}{g_i} \right]^{1/2}, \quad \delta N_i = (\bar{N}_i)^{-1/2} \left[1 - \frac{\bar{N}_i}{g_i} \right]^{1/2},$$

$$\delta N_i = (\bar{N})_i^{-1/2} \quad (73.3)$$

для бозонов, фермионов и различных частиц соответственно.

Зная выражения для химического потенциала бозонов, фермионов и различных частиц и соответствующие распределения, можно изучить, как ведут себя DN_i и δN_i в зависимости от температуры и плотности \bar{N}/V . Мы рассмотрим частный случай формулы (73.1) для бозонов, когда химический потенциал тождественно равен нулю, а $\varepsilon = h\nu$ (газ фотонов, см. § 52).

Запишем формулу (73.2) для интервала частот $(\nu, \nu + d\nu)$, заменив g_i выражением $8\pi\nu^2 d\nu V / c^3$ и N_i на $dN(\nu)$. Получаем

$$[D dN(\nu)]^2 = dN(\nu) \left[1 + \frac{dN(\nu) c^3}{8\pi\nu^2 d\nu V} \right].$$

Умножая обе части на $(h\nu)^2$, получим дисперсию энергии излучения в интервале частот $\nu, \nu + d\nu$:

$$(D dE(\nu))^2 = h\nu dE(\nu) + \frac{c^3 (dE(\nu))^2}{8\pi\nu^2 d\nu V}. \quad (73.4)$$

Соотношение (73.4) было впервые получено Эйнштейном и имеет глубокое физическое содержание. Рассмотрим отношение второго члена правой части (73.4) к первому — $D(\nu)$. Используя формулу Планка

$$dE(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu V}{e^{h\nu/T} - 1},$$

получаем

$$D(\nu) = (e^{h\nu/T} - 1)^{-1} = \frac{dN(\nu)}{dn(\nu)}.$$

Следовательно, в предельном случае $h\nu/T \gg 1$ оно имеет порядок $e^{-h\nu/T}$ и мало по сравнению с единицей, а в предельном случае $h\nu/T \ll 1$ это отношение $\sim T/h\nu$ и велико по сравнению с единицей. Это значит, что первое слагаемое в (73.4) превалирует при высоких частотах, когда приближенно справедлив закон Вина (см. § 17), и отражает корпускулярную природу излучения. Это подчеркивается и тем обстоятельством, что первое слагаемое в формулах (73.2) для бозонов и фермионов совпадает с классическим выражением для максвелловских частиц в (73.2). Наоборот, второе слагаемое в (73.4) прева-

лирует при малых частотах, когда приближенно справедлив закон Рэля – Джинса, и имеет чисто волновую природу. Эйнштейн получил второе слагаемое, рассматривая излучение в полости как систему электромагнитных стоячих волн. Это рассуждение, однако, довольно громоздко, и мы его не приводим (см. [24]).

Итак, мы видим, что в области больших частот $h\nu / T \gg 1$ и малых интенсивностей света $D(\nu) \ll 1$ излучение ведет себя как идеальный газ независимых друг от друга частиц — световых квантов. Наоборот, в области малых частот $h\nu / T \ll 1$ и больших интенсивностей $D(\nu) \gg 1$ излучение ведет себя как система классических электромагнитных волн. Таким образом, в явлениях флуктуаций света особенно наглядно проявляется его двойственная корпускулярно-волновая природа.

Рассмотрим флуктуации излучения в области Вина с несколько иной точки зрения и найдем вероятность флуктуации объема заданного количества энергии излучения. Будем пользоваться формулой Эйнштейна для вероятности флуктуации

$$W / W_0 = e^{[S(V) - S(V_0)]/T}, \quad (73.5)$$

где $S(V_0)$ — энтропия в равновесном состоянии — излучение занимает равновесный объем V_0 , и $S(V)$ — энтропия в состоянии флуктуации — излучение заняло объем V . Имеем согласно формуле (35.5) для энтропии интервала частот $(\nu, \nu + d\nu)$

$$dS(\nu) = Vdn(\nu) \{ [D(\nu) + 1] \ln [D(\nu) + 1] - D(\nu) \ln D(\nu) \}.$$

В области Вина $D(\nu) \ll 1$, и это выражение имеет вид

$$dS(\nu) = Vdn(\nu) D(\nu) [1 - \ln D(\nu)].$$

Для энергии того же спектрального интервала имеем

$$dE(\nu) = Vdn(\nu) D(\nu) h\nu.$$

Исключая из этих формул $D(\nu)$, находим

$$dS(\nu) = \frac{dE(\nu)}{h\nu} \left[1 - \ln \left(\frac{dE(\nu)}{Vh\nu dn(\nu)} \right) \right].$$

Для разности энтропий $dS(V_0) - dS(V)$ имеем

$$dS(V_0) - dS(V) = \frac{dE(\nu)}{h\nu} \ln \left(\frac{V_0}{V} \right).$$

Следовательно, согласно (73.5) вероятность флуктуации равна

$$\frac{W}{W_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{dE(\nu)/h\nu} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{dN(\nu)}$$

Интерпретация этого соотношения весьма проста: если в объеме V_0 имеется $dN(\nu)$ фотонов, то для каждого фотона вероятность оказаться в меньшем объеме V равна V/V_0 , а для всех фотонов она равна в силу их независимости $(V/V_0)^{dN(\nu)}$. Это лишний раз подчеркивает, что в области Вина превалируют корпускулярные свойства света.

§ 74. Флуктуационный предел чувствительности измерительных приборов. Формула Найквиста

Флуктуации, происходящие в измерительных приборах, могут обусловить предел точности измерений в случае достаточно чувствительных приборов. Очевидно, такой предел будет достигнут, когда флуктуационные (броуновские) смещения движущихся частей измерительного прибора станут одного порядка со смещением, вызванным измеряемым эффектом.

Рассмотрим в качестве простого примера крутильные весы, основной частью которых является тонкая нить (чаще всего кварцевая), на которой подвешено легкое зеркальце. Пусть модуль кручения нити $a = \pi^2 d^2 G / 8l$, где G — модуль сдвига. Тогда момент силы, действующей на нить, связан с углом кручения φ формулой $M = a\varphi$, а потенциальная энергия закрученной нити $\mathcal{U} = a\varphi^2/2$. Согласно формуле Больцмана средний квадрат флуктуационного угла $\overline{\varphi^2}$ имеет значение

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^2 e^{-a\varphi^2/2T} d\varphi}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\varphi^2/2T} d\varphi} = \frac{T}{a}. \quad (74.1)$$

Очевидно, величина $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = (T/a)^{1/2}$ и представляет собой *предел чувствительности*. Этот результат можно было получить и непосредственно из классического закона равномерного распределения, согласно которому на потенциальную энергию осциллятора $a\varphi^2/2$ приходится в среднем энергия $T/2$. При комнатной температуре и $a \sim 10^{-13}$ Дж оказывается $\sqrt{\overline{\varphi^2}} \sim 10^{-4}$ рад, что ставит во многих приборах реальный предел чувствительности единичного измерения. Многократные измерения, конечно, позволяют во много раз снизить этот предел, исключая изотропный флуктуационный фон.

В качестве второго примера мы рассмотрим флуктуационную эдс $\mathcal{E}(T)$ в неразветвленной цепи, содержащей индуктивность L и омическое сопротивление R . Эта эдс возникает вследствие флуктуационных движений электронов в проводнике, и мы будем в дальнейшем считать, что среднее значение $\overline{\mathcal{E}(T)} = 0$. Мы будем также считать, что выполнено условие квазистационарности тока, т. е. частота ω мала по сравнению с c/l , где l — длина контура. Следовательно, во-первых, сила тока одинакова во всех сечениях и, во-вторых, можно применить закон Кирхгофа $IR = -L\dot{I} + \mathcal{E}(T)$, который мы запишем в виде

$$\dot{I} + \gamma I = L^{-1}\mathcal{E}(T), \quad (74.2)$$

где $\gamma = R/L$. Заметим, что это уравнение допускает механическую интерпретацию. Именно, путем замены $I \rightarrow v$, $L \rightarrow m$, $R \rightarrow \beta$, $\mathcal{E}(T) \rightarrow f(t)$ получим уравнение

$$m\dot{v} + \beta v = f(t),$$

выражающее II закон Ньютона для броуновской частицы в поле случайной силы $f(t)$ и называемое уравнением Ланжевена. Интегрируя уравнение (74.2), получим

$$I(t) = I(0)e^{-\gamma t} + \frac{1}{L} \int_0^t \mathcal{E}(u) e^{\gamma(u-t)} du.$$

Введем корреляционную функцию случайной эдс $\varphi(\tau)$, определив ее как среднее значение

$$\varphi(\tau) = \overline{\mathcal{E}(t)\mathcal{E}(t+\tau)}, \quad (74.3)$$

где усреднение ведется по t . В силу однородности времени она зависит только от τ .

Вычислим среднее значение квадрата силы тока

$$\overline{I^2(t)} = I^2(0)e^{-2\gamma t} + \frac{1}{L^2} \int_0^t \int_0^t \overline{\mathcal{E}(u)\mathcal{E}(v)} e^{\gamma(u+v-2t)} du dv.$$

Переходя в этом выражении к переменным $\tau = u - v$, $\tau' = u + v$ (якобиан $|\partial(u, v) / \partial(\tau, \tau')| = 1/2$), получим

$$\begin{aligned} \overline{I^2(t)} &= I^2(0)e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-2\gamma t}}{2L^2} \int_0^{2t} e^{\gamma\tau'} d\tau' \int_{-\tau'}^{\tau'} \varphi(\tau) d\tau = \\ &= I^2(0)e^{-2\gamma t} + \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{2RL} \int_{-t}^t \varphi(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (74.4)$$

При $t \gg \gamma^{-1} = L/R$ имеем

$$\overline{I^2(t)} = \frac{1}{2RL} \int_{-t}^t \varphi(\tau) d\tau. \quad (74.5)$$

В пределе больших t система стремится к состоянию термодинамического равновесия, и в этом состоянии энергия, приходящаяся на одну магнитную степень свободы, должна равняться $T/2$. Следовательно, имеем

$$\frac{LI^2}{2} = \frac{1}{4R} \int_{-t}^t \varphi(\tau) d\tau = \frac{T}{2},$$

откуда

$$\int_{-t}^t \varphi(\tau) d\tau = 2RT. \quad (74.6)$$

Так как соотношение (74.6) справедливо при достаточно больших t и функция $\varphi(\tau)$ вследствие однородности времени симметрична, то уравнение (74.6) имеет решением выражение

$$\varphi(\tau) = 2RT\delta(\tau) \quad (74.7)$$

(по существу в правой части должна стоять δ -образная функция, „размазанная“ на интервал $\Delta\tau \sim \gamma^{-1}$).

Свяжем теперь корреляционную функцию $\varphi(\tau)$ со спектральной характеристикой случайной эдс. Представим $\mathcal{E}(t)$ в виде разложения в интеграл Фурье

$$\mathcal{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (74.8)$$

где в силу вещественности $\mathcal{E}(t)$ фурье-коэффициенты $A(\omega)$ должны удовлетворять условию

$$A(-\omega) = A^*(\omega). \quad (74.9)$$

Подставляя разложение (74.8) в определение (74.3), получим

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega') A(\omega) \exp[i(\omega + \omega')t + i\omega\tau] d\omega d\omega'. \quad (74.10)$$

Так как это выражение не должно зависеть от t , подынтегральная функция должна быть отличной от нуля только при $\omega' = -\omega$ и, следовательно,

$$\overline{A(\omega') A(\omega)} = \mathcal{E}^2(\omega) \delta(\omega + \omega'); \quad (74.11)$$

это соотношение является одновременно определением величины $E^2(\omega)$. Отсюда находим

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^2(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega. \quad (74.12)$$

Эта формула, связывающая корреляционную функцию $\varphi(\tau)$ со спектральным составом случайной эдс, называется *формулой Винера – Хинчина* (см. подробнее [24]). В частности, при $\tau = 0$ имеем

$$\varphi(0) = \overline{\mathcal{E}^2(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^2(\omega) d\omega. \quad (74.13)$$

Сравнивая (74.12) и (74.7) и пользуясь представлением δ -функции (VIII.8), получаем выражение для $\mathcal{E}^2(\omega)$:

$$\mathcal{E}^2(\omega) = RT / \pi, \quad (74.14)$$

которое называется *формулой Найквиста*. Так как $\mathcal{E}^2(\omega)$ не зависит от ω , флуктуационная эдс представляет собой „белый шум“, одинаковый на всех частотах, причем интенсивность $\mathcal{E}^2(\omega)$ пропорциональна температуре и сопротивлению. Все эти свойства хорошо подтверждаются экспериментом. Дальнейшим обобщением формулы Найквиста является так называемая *флуктуационно-диссипативная теорема* (теорема Каллена – Вельтона), устанавливающая связь между флуктуациями и диссипацией энергии в термодинамической системе (см. [18, 25]).

Задачи.

1. Однородный цилиндрический стержень с диаметром основания d , высотой h и массой m стоит на идеально горизонтальной площадке. При какой температуре вероятность того, что стержень упадет вследствие флуктуаций положения центра тяжести, станет сравнимой с единицей? Оценить эту температуру численно при $d = 10^{-1}$ см, $h = 100$ см, $m = 2$ г.

О т в е т. $T \sim mgd^2 / 2h \sim 10^{15}$ К.

2. Найти средний квадрат заряда конденсатора с емкостью C , замкнутого на сопротивление R без эдс.

О т в е т. $\overline{q^2} = T / C$.

3. Доказать формулу Найквиста, рассматривая неразветвленную цепь, состоящую из конденсатора с емкостью C и активного сопротивления R .

4. В однородном газе с плотностью числа частиц n найти а) вероятность $W(r)$ того, что ближайший сосед находится на расстоянии r от выбранной частицы; б) среднее расстояние между частицами \bar{r} и его абсолютную $(D\bar{r})^2$ и относительную $d\bar{r}$ флуктуации.

У к а з а н и е. Для функции $W(r)$ справедливо уравнение

$$W(r) = \left(1 - \int_0^r W(r') dr' \right) 4\pi r^2 n.$$

О т в е т. а) $W(r) = 4\pi n r^2 \exp[-4\pi n r^3 / 3]$;

$$\text{б) } \bar{r} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) n^{-1/3}, (Dr)^2 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left[\Gamma\left(\frac{5}{3}\right) - \Gamma^2\left(\frac{4}{3}\right) \right] n^{-2/3}$$

$$\delta r = \frac{\left[\Gamma\left(\frac{5}{3}\right) - \Gamma^2\left(\frac{4}{3}\right) \right]^{1/2}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}.$$

Глава VIII. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В §§ 26—28 главы II мы рассматривали фазовые переходы с точки зрения феноменологической термодинамики. В этой главе мы изучим вопрос о фазовых превращениях в рамках статистического описания. Начнем с рассмотрения весьма красивой теории, построенной Ли и Янгом. Эта теория, как мы увидим ниже, хотя почти и не дает новых возможностей решения конкретных задач, приводит к ясному пониманию того, как из математического аппарата теории возникает возможность описания фазовых переходов.

§ 75. Теория Ли и Янга

В точке фазового перехода термодинамические функции системы должны иметь те или иные особенности: они сами или их производные должны иметь конечные или бесконечные скачки. В статистической физике все термодинамические функции выражаются через соответствующие статистические суммы или интегралы.

Рассмотрим неидеальный газ, заключенный в объеме V , причем будем считать, что силы отталкивания между молекулами газа на малых расстояниях столь быстро возрастают, что число молекул n в объеме V не может превышать некое большое, но конечное число N .

Запишем выражение для Q -суммы большого канонического ансамбля (T - V - μ -ансамбля) в виде (65.4):

$$Q = \sum_{n=0}^N z^n Q_n, \quad (75.1)$$

где $z = e^{\beta\mu}$ — активность, а

$$Q_n = \frac{1}{\lambda^{3n} n!} Z_n = \frac{1}{\lambda^{3n} n!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n \exp \left[-\beta \sum_{i,k} u(r_{ik}) \right]$$

(см. формулы (65.4), (65.5)). Все термодинамические величины могут быть выражены через Q -сумму. Имеем

$$\Omega = -T \ln Q, \quad (75.2)$$

$$P = \frac{T}{V} \ln Q. \quad (75.3)$$

Найдем также выражение для $1/\omega = N/V$. Число частиц выражается через Q по формуле $N = -\partial\Omega/\partial\mu = T \partial(\ln Q)/\partial\mu$. Переходя к дифференцированию по z , получим $N = z \partial(\ln Q)/\partial z$, откуда

$$\frac{1}{\omega} = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} (\ln Q). \quad (75.4)$$

Исключая из (75.3) и (75.4) параметр z , можно в принципе найти уравнение состояния $f(P, \omega, T) = 0$.

Из формул (75.3) — (75.4) следует, что термодинамические величины могут иметь какие-то особенности только в тех точках, где Q либо имеет особенности, либо обращается в нуль (особая точка для $\ln Q$). Однако из (75.1) видно, что Q представляет собой полином степени N относительно z с положительными коэффициентами Q_n и, следовательно, не имеет особенностей ни при каких конечных вещественных или комплексных значениях z . По той же причине Q -сумма не имеет нулей на положительной вещественной полуоси, а ее комплексные нули являются комплексно сопряженными (рис. 97). Поэтому, по Ли и Янгу, единственная возможность объяснить, почему в некоторых физических системах возможны фазовые переходы, заключается в предположении, что при переходе к термодинамическому пределу ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\omega = V/N$ — конечно), когда число нулей Q -суммы неограниченно растет, нули Q -суммы могут выходить в некоторых точках на вещественную ось z . Соответствующие точки и будут точками фазового перехода.

Пусть z_k и z_k^* — комплексно сопряженные корни Q -суммы. Так как свободный член полинома $Q(z)$ равен единице, то

$$Q(z) = \prod_k \left(1 - \frac{z}{z_k}\right) \left(1 - \frac{z}{z_k^*}\right).$$

Обозначим r_k и θ_k модуль и аргумент комплексного числа z_k , $z_k = r_k e^{i\theta_k}$, $z_k^* = r_k e^{-i\theta_k}$. Выражение Q принимает вид

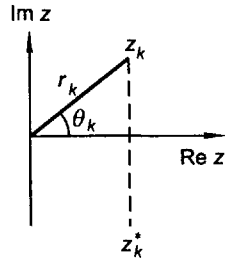


Рис. 97

$$Q = \prod_k \frac{z^2 + r_k^2 - 2r_k z \cos \theta_k}{r_k^2} = \prod_k \frac{|z - z_k|^2}{r_k^2} \quad (z > 0),$$

а для Ω -потенциала, давления и обратной величины объема с помощью формул (75.2) — (75.4) получаем

$$\Omega = -2T \sum_k [\ln |z - z_k| - \ln r_k],$$

$$P = \frac{2T}{V} \sum_k [\ln |z - z_k| - \ln r_k], \quad \frac{1}{\omega} = \frac{2z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_k \ln |z - z_k| \right).$$

Эти формулы допускают простую электростатическую аналогию. Допустим, что через точки z_k комплексной плоскости z перпендикулярно этой плоскости проходят бесконечно длинные равномерно заряженные нити с линейной плотностью заряда τ . Тогда, как известно из электростатики, выражение

$$\varphi = 2\tau \ln |z - z_k| = 2\tau \ln (z^2 + r_k^2 - 2r_k z \cos \theta_k)^{1/2}$$

представляет собой потенциал поля, созданного такой нитью в точке z вещественной положительной полуоси. Таким образом, Ω -потенциал и давление можно интерпретировать как электростатический потенциал $\varphi(z)$, созданный совокупностью заряженных нитей, расположенных в точках z_k верхней полуплоскости z с линейными плотностями заряда, равными $-T$ и T/V соответственно. Выражение $1/\omega(z)$ можно интерпретировать как z -проекцию напряженности электростатического поля.

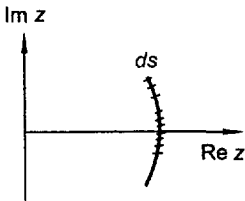


Рис. 98

Допустим, что в термодинамическом пределе нули Q -суммы заполняют некую линию, пересекающую положительную вещественную полуось z (рис. 98). Обозначим dn/ds число нулей, приходящееся на единицу длины этой линии (ds — элемент длины дуги этой линии, отсчитанной от некоторой произвольной точки). С точки зрения электростатической аналогии это значит, что нити образуют в пределе заряженную поверхность с поверхностной плотностью $\sigma(s) = n(s)\tau$. Как известно из электростатики, при переходе через эту поверхность потенциал поля меняется непрерывно, а нормальная проекция напряженности терпит скачок, равный $4\pi\sigma$. Мы приходим в этом случае к картине фазового перехода первого рода: Ω -потенциал и давление изменяются непрерывно, а молярный объем ω имеет скачок.

Докажем три важных неравенства.

1. $P > 0$ следует из того, что при вещественных z все множители в (75.2) положительны ($Q(z) > 1$).

2. $\partial P / \partial z > 0$ вытекает из того, что $\partial P / \partial z$ лишь положительными множителями отличается от $1 / \omega(z)$.

3. $\partial \omega / \partial z \leq 0$. Действительно,

$$\frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{V}{\bar{n}} \right) = - \frac{V}{(\bar{n})^2} \frac{d\bar{n}}{dz} = - \frac{TV}{(\bar{n})^2} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}$$

и, пользуясь формулой $\overline{\Delta \eta^2} = T \partial \bar{n} / \partial \mu$, получаем

$$\partial \omega / \partial z = - V \overline{\Delta \eta^2} / z (\bar{n})^2 \leq 0.$$

Дальнейшие рассуждения основаны на двух теоремах, доказанных Ли и Янгом. Первая из теорем гласит, что в термодинамическом пределе выражение $\ln Q/V$ при любых положительных z стремится к конечному пределу, не зависящему от формы объема V , и этот предел является непрерывной неубывающей функцией z .

Согласно второй теореме Ли и Янга для всех z , принадлежащих области, содержащей отрезок положительной вещественной полуоси и свободной от нулей Q -суммы, $P(z) = T \ln Q/V$ стремится к пределу при $V \rightarrow \infty$ равномерно относительно z , а предельная функция $P^{(\infty)}(z)$ является аналитической функцией z . Доказательство обеих теорем несложно, но несколько громоздко, и мы отсылаем интересующегося читателя к другим источникам (см., например, [10]).

Рассмотрим сначала область комплексной плоскости z , о которой идет речь во второй теореме Ли и Янга. Вследствие равномерной сходимости к пределу функции $V^{-1} \ln Q$, операции перехода к пределу $V \rightarrow \infty$ и дифференцирования по z в (75.4) могут быть переставлены, и уравнения (75.2) — (75.3) остаются верными и после перехода к пределу. В частности, остаются верными и неравенства 1, 2, 3. Следовательно, в точках положительной вещественной полуоси z , принадлежащих рассматриваемой области, давление является непрерывной монотонно возрастающей функцией от z , что соответствует поведению одной фазы вещества.

Пусть теперь в некоторой точке z_0 в термодинамическом пределе линия нулей $Q(z)$ с плотностью нулей $dn/ds \neq 0$ пересекает вещественную ось. Тогда, как мы видели выше, функция $P^{(\infty)}(z)$ меняется в этой точке непрерывно, но ее производная по z и $\omega^{(\infty)}(z)$ будут иметь конечные скачки, причем, как это следует из неравенства 3, величина $\omega^{(\infty)}(z)$ (рис. 99, а) уменьшится при переходе через точку z_0 слева направо, а производная $dP^{(\infty)} / dz$ увеличится (рис. 99, б). Исключение параметра z приводит к типичному для фазового перехода первого рода графику зависимости $P^{(\infty)}$ от $\omega^{(\infty)}$ (рис. 100).

Возможен, однако, и такой случай, когда плотность числа нулей dn/ds стремится к нулю по мере приближения к точке z_0 вещественной

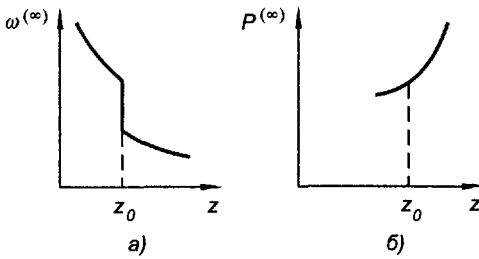


Рис. 99

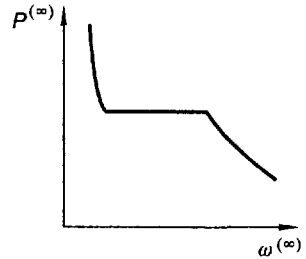


Рис. 100

оси. На вещественную полуось в термодинамическом пределе попадает изолированный нуль Q -суммы.

С точки зрения электростатической аналогии это значит, что плотность зарядов и вместе с ней скачки производной давления $dP^{(\infty)}/dz$ и объема $\omega^{(\infty)}$ обращаются в нуль. Если, однако, при этом имеют скачки производные $\partial^2 P^{(\infty)}/\partial z^2$ и $\partial \omega^{(\infty)}/\partial z$, мы получим фазовый переход второго рода.

Следует в заключение сказать, что теория Ли и Янга не приводит к какому-либо рецепту решения задач о фазовых переходах, так как найти расположение нулей Q -суммы даже в термодинамическом пределе обычно не легче, чем найти полное решение статистической задачи.

Задачи.

Рассмотреть нефизический пример, когда $Q(z)$ задана формулой $Q = (1 + z)^{N\omega/2} (1 - z^{N\omega/2})(1 - z)^{-1}$, ω — безразмерна: а) показать, что в термодинамическом пределе появляется корень Q -суммы $z = 1$; б) найти Ω -потенциал и уравнение состояния; в) описать распределение зарядов в электростатической аналогии.

О т в е т. а) Нули Q -суммы лежат в точках $z_0 = -1$ (нуль кратности $N\omega/2$) и $z_k = e^{i4\pi k/N}$, $k = 1, 2, \dots, N\omega/2 - 1$

$$\text{б) } \Omega^{(\infty)} = -\frac{NT\omega}{2} \begin{cases} \ln(1+z) & z < 1, \\ \ln[(1+z)z] & z > 1, \end{cases} \quad \omega^{(\infty)}(z) = \begin{cases} \frac{2(z+1)}{z} & z < 1, \\ \frac{2(z+1)}{2z+1} & z > 1, \end{cases}$$

$$P^{(\infty)}(\omega^{(\infty)}) = \frac{T}{2} \begin{cases} \ln \frac{\omega^{(\infty)}}{\omega^{(\infty)} - 2} & \omega^{(\infty)} > 4, \\ \ln 2 & 4 > \omega^{(\infty)} > \frac{4}{3}, \\ \ln \frac{\omega^{(\infty)}(2 - \omega^{(\infty)})}{4(\omega^{(\infty)} - 1)^2} & \frac{4}{3} > \omega^{(\infty)} > 1. \end{cases}$$

в) Точечный единичный заряд в точке $z = -1$ и единичный заряд, равномерно распределенный по окружности с единичным радиусом и центром в точке $z = 0$.

§ 76. Критические показатели и феноменологические неравенства для них

Настоящий параграф является подготовительным для рассмотрения в последующих параграфах конкретных задач теории фазовых переходов. Мы введем в нем определения некоторых важных параметров, характеризующих поведение системы вблизи точек фазовых переходов.

Первой физической системой, которую мы будем изучать в § 77 в рамках приближения Ван-дер-Ваальса, является система жидкость — газ в окрестности ее критической точки T_k . Важной характеристикой этой системы при температурах ниже критической является разность молярных объемов газа и жидкости $V_2 - V_1$ или пропорциональная ей (вблизи от T_k) разность плотностей жидкости и газа $\rho_1 - \rho_2$. По мере приближения к критической точке эта разность убывает и стремится к нулю при $T \rightarrow T_k$. Для характеристики скорости этого убывания введем критический показатель β :

$$\rho_1 - \rho_2 = A\tau^\beta(1 + O(\tau)), \quad (76.1)$$

где $\tau = (T_k - T)/T_k$, A — постоянная и символом $O(\tau)$ обозначена малая величина (по меньшей мере порядка τ).

Другой характерной физической величиной, имеющей особенность в критической точке, является изотермическая сжимаемость $K_T = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T$, которая в критической точке обращается в бесконечность. Будем характеризовать скорость возрастания K_T вблизи от критической точки двумя критическими показателями γ и γ' :

$$K_T = \begin{cases} B' \tau^{-\gamma'} [1 + O(\tau)] & T < T_k, \\ B(-\tau)^{-\gamma} [1 + O(\tau)] & T > T_k. \end{cases} \quad (76.2)$$

Еще одна пара критических показателей α и α' вводится для характеристики поведения теплоемкости C_V при приближении к критической точке вдоль критической изохоры. Эти коэффициенты вводятся с помощью формул

$$C_V = \begin{cases} D' \tau^{-\alpha'} [1 + O(\tau)] & T < T_k, \\ D(-\tau)^{-\alpha} [1 + O(\tau)] & T > T_k. \end{cases} \quad (76.3)$$

Следует, однако, оговорить, что случай $\alpha = 0$ ($\alpha' = 0$) может означать две совершенно различные физические ситуации: теплоемкость C_V мо-

жет иметь в критической точке конечный скачок $[C_V]$, а может обращаться в бесконечность по логарифмическому закону $C_V \sim \ln|\tau|$.

Введем, наконец, еще один критический показатель, характеризующий скорость приближения давления P к критическому значению P_k в зависимости от разности $\rho - \rho_k$ на критической изотерме. Этот показатель определяется формулой

$$P - P_k = F |\rho - \rho_k|^{\delta} \operatorname{sgn}(\rho - \rho_k) \left[1 + O\left(\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k}\right) \right], \quad T = T_k. \quad (76.4)$$

Множитель $\operatorname{sgn}(\rho - \rho_k)$ должен быть введен, так как производная $(\partial P / \partial \rho)_T$ всегда неотрицательна.

Помимо показателей $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta$ вводятся еще несколько аналогичных величин, характеризующих поведение в окрестности фазового перехода производных потенциала Гиббса по давлению, корреляционные функции и т. д. Мы ограничимся, однако, рассмотрением введенных критических показателей.

Вторая физическая система, которую мы будем рассматривать в §§ 78, 79, это намагничивающееся вещество, которое при температурах ниже некоторой характерной для данного вещества — температуры Кюри T_k — является ферромагнетиком. В отсутствие внешнего поля он обладает спонтанным намагничением M , а при $T > T_k$ теряет ферромагнитные свойства и ведет себя как парамагнетик ($M = 0$ при $H = 0$). Несмотря на то, что физические процессы в системе жидкость — газ не имеют ничего общего с процессами в магнетике, существует далеко идущее формальное сходство между поведением параметров, характеризующих эти две системы. В частности, спонтанное намагничение весьма сходно с разностью $\rho_1 - \rho_2$ — обе эти величины стремятся к нулю при $T \rightarrow T_k - 0$ и не существуют при температурах выше точки перехода. В связи с этим принято характеризовать скорость убывания M по мере приближения к критической температуре критическим показателем, обозначаемым тем же символом β , что и в формуле (76.1):

$$M = A_m \tau^{\beta} [1 + O(\tau)] \quad (76.5)$$

Величиной, которая аналогично сжимаемости возрастает до бесконечности по мере приближения к точке Кюри, является магнитная восприимчивость $\chi_m = (\partial M / \partial H)_T$. Для характеристики скорости ее возрастания при $T \rightarrow T_k$ пользуются показателями, обозначаемыми так же, как и в формуле (76.2), γ и γ' :

$$\chi_m = \begin{cases} B'_m \tau^{-\gamma'} [1 + O(\tau)] & T < T_k, \\ B_m (-\tau)^{-\gamma} [1 + O(\tau)] & T > T_k. \end{cases} \quad (76.6)$$

Для характеристики поведения теплоемкости C_H (ею удобнее пользоваться, чем C_M) вводятся так же, как и для системы жидкость — газ в формуле (76.3), критические показатели α и α' :

$$C_H = \begin{cases} D'_m \tau^{-\alpha'} [1 + O(\tau)] & T < T_k, \\ D_m (-\tau)^{-\alpha} [1 + O(\tau)] & T > T_k. \end{cases} \quad (76.7)$$

Наконец, зависимость $P - P_k$ от $\rho - \rho_k$ в системе газ — жидкость для магнитной системы заменяется зависимостью H от M вдоль критической изотермы и характеризуется показателем, обозначаемым так же, как и в формуле (76.4), символом δ :

$$H = F_m M^\delta [1 + O(M)]. \quad (76.8)$$

Феноменологическая термодинамика позволяет доказать ряд неравенств, связывающих критические показатели. Мы приведем здесь доказательство только одного такого неравенства $\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2$ на примере магнитной системы. Будем исходить из соотношения между теплоемкостями

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \quad (76.9)$$

(см. § 15). Так как $C_m \geq 0$ — как и неравенство $C_V \geq 0$, это есть условие термодинамической устойчивости (см. § 25), то из (76.9) следует

$$C_H \geq T \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 = \frac{T(\partial M / \partial T)_H^2}{\kappa_m}. \quad (76.10)$$

Вблизи от точки Кюри, но ниже нее, пользуясь разложениями (76.5) — (76.7), получим из (76.10) $\tau^{-\alpha'} \Pi \tau^{2\beta + \gamma' - 2}$, где Π составлено из всех множителей, не зависящих от τ в (76.10). Так как последнее неравенство должно выполняться при сколь угодно малых τ , то из него следует $-\alpha' \geq 2\beta + \gamma' - 2$, или

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2. \quad (76.11)$$

Неравенство (76.11) называется *неравенством Рашбрука — Куперсмита* и может быть доказано аналогичным способом и для системы газ — жидкость. Можно также доказать, но довольно громоздким способом (см., например, [26]), *неравенство Гриффитса*

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2 \quad (76.12)$$

как для системы жидкость — газ, так и для магнитной системы.

§ 77. Критическая точка для газа Ван-дер-Ваальса

В этом параграфе мы вернемся к уравнению Ван-дер-Ваальса и сосредоточим свое внимание на окрестности критической точки.

При этом, в соответствии с требованиями термодинамической устойчивости, при давлениях ниже критического мы исправим уравнение состояния и заменим изотермы Ван-дер-Ваальса с горбами и впадинами реальными изобарами-изотермами, проведенными в соответствии с условием равенства химических потенциалов $\mu_1 = \mu_2$ или эквивалентного ему равенства площадей Максвелла. Это значит, что в области внутри куполообразной кривой ABC (рис. 101) мы будем считать систему двухфазной, состоящей из доли x пара и доли $1-x$ жидкости, где x определяется правилом рычага (см. § 12). При этом и ван-дер-ваальсов „пар“ и ван-дер-ваальсова „жидкость“ подчинены уравнению Ван-дер-Ваальса с тем дополнительным условием, что точки, изображающие состояния чистого „пара“, лежат на кривой CB , а точки, изображающие состояния чистой „жидкости“, — на кривой AC .

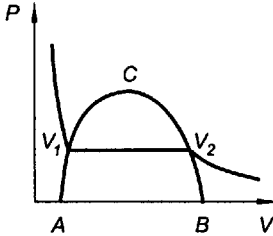


Рис. 101

Мы ставим своей целью изучить поведение термодинамических величин в области, близкой к критической точке C , и, в частности, найти критические показатели. Будем исходить из уравнения Ван-дер-Ваальса в безразмерной форме

$$\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}, \quad (77.1)$$

где $\tilde{P} = P/P_k$, $\tilde{V} = V/V_k$ и $\tilde{T} = T/T_k$, а критические параметры равны $V_k = 3b$, $P_k = a/27b^2$, $T_k = 8a/27N_A b$ (см. § 12).

Для исследования критической точки положим

$$\tilde{P} = 1 + \pi, \quad \tilde{V} = 1 + \omega, \quad \tilde{T} = 1 - \tau, \quad (77.2)$$

где π , ω и τ малы по сравнению с единицей. После несложных выкладок, сохраняя низшие степени малых величин, получаем уравнение

$$\pi = -4\tau + 6\tau\omega - \frac{3}{2}\omega^3, \quad (77.3)$$

описывающее изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса в малой окрестности критической точки. В частности, при $\tau = 0$ получаем уравнение критической изотермы в виде кубической параболы $\pi = -3\omega^3/2$ и, следовательно, показатель для газа Ван-дер-Ваальса $\delta = 3$.

Вычислим сжимаемость газа вблизи T_k . Имеем

$$K_T = \frac{1}{V} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right| = \frac{1}{P_k (1 + \omega)} \left| \left(\frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_\tau \right| = \left[P_k (1 + \omega) \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right)_\tau \right]^{-1}$$

и с помощью (77.3) находим приближенно

$$K_T = \left[P_k \left(6\tau - \frac{9}{2} \omega^2 \right) \right]^{-1}.$$

В частности, на критической изохоре $\omega = 0$, $K_T \sim \tau^{-1}$, откуда получаем $\gamma' = 1$.

Для нахождения разности $(\rho_1 - \rho_2) / \rho_k \approx (V - V_1) / V_k = \omega_2 - \omega_1$ помимо уравнения (77.3), верного и для ω_1 и для ω_2 :

$$\pi = -4\tau + 6\tau\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3, \quad \pi = -4\tau + 6\tau\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3 \quad (77.4)$$

следует написать еще условие равенства площадей Максвелла. Это условие имеет вид

$$\int_{V_1}^{V_2} P' dV = P(V_2 - V_1) \quad (77.5)$$

(через P' обозначено переменное давление на изотерме Ван-дер-Ваальса, а через P — одинаковые начальное и конечное давления на изотерме-изобаре $V_1 V_2$, рис. 101).

Переходя к безразмерным переменным π , ω , получим из (77.5)

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \pi' d\omega = \pi(\omega_2 - \omega_1)$$

и, используя (77.3), находим

$$-4\tau + 3\tau(\omega_2 + \omega_1) - \frac{3}{8}(\omega_2 + \omega_1)(\omega_2^2 + \omega_1^2) = \pi. \quad (77.6)$$

Подставляя в правую часть (77.6) выражения (77.4) и складывая полученные выражения, получим уравнение

$$(\omega_2 + \omega_1)(\omega_2 - \omega_1)^2 = 0,$$

из которого следует

$$\omega_2 = -\omega_1. \quad (77.7)$$

Вычитая из первого уравнения (77.4) второе и учитывая (77.7), получим

$$\omega_2 = -\omega_1 = 2\sqrt{\tau}, \quad (77.8)$$

из которого следует, что показатель β в теории Ван-дер-Ваальса равен $1/2$.

Рассмотрим, наконец, поведение теплоемкости на критической изохоре $\omega = 0$ в окрестности критической точки. Выше критической точки мы имеем (см. § 12)

$$U = U_{\text{ид}} - \frac{a}{V},$$

откуда для теплоемкости $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ находим

$$C_V = C_{V_{\text{ид}}} \quad (T > T_{\text{к}}). \quad (77.9)$$

Ниже критической точки мы имеем дело с двухфазной системой и

$$U = xU_2 + (1-x)U_1 = U_{\text{ид}} - \frac{xa}{V_2} - \frac{(1-x)a}{V_1}, \quad (77.10)$$

но согласно правилу рычага (см. § 12) на критической изотерме доля пара в системе

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_{\text{к}} - V_1}{V_2 - V_{\text{к}}} = -\frac{\omega_1}{\omega_2} = 1, \quad x = \frac{1}{2},$$

откуда ниже критической точки

$$U = U_{\text{ид}} - \frac{a}{2V_{\text{к}}} \left[\frac{1}{1+\omega} + \frac{1}{1-\omega} \right] = U_{\text{ид}} - \frac{a}{V_{\text{к}}} \frac{1}{1-\omega^2}. \quad (77.11)$$

Для теплоемкости, пользуясь третьей формулой (77.2), получим выражение

$$C_V = C_{V_{\text{ид}}} - \frac{2a}{V_{\text{к}} T_{\text{к}}} \frac{\omega}{(1-\omega^2)^2} \frac{d\omega}{d\tau}. \quad (77.12)$$

Подставляя значения $V_{\text{к}}$ и $T_{\text{к}}$ и пользуясь выражением (77.8) для ω , находим окончательно

$$C_V = C_{V_{\text{ид}}} - \frac{9}{2} N_A \frac{1}{(1-4\tau)^2} \approx C_{V_{\text{ид}}} - \frac{9}{2} N_A. \quad (77.13)$$

Таким образом, теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса имеет в критической точке конечный скачок

$$[C_V]_{T_{\text{к}}} = C_V(T_{\text{к}} + 0) - C_V(T_{\text{к}} - 0) = \frac{9}{2} N_A, \quad (77.14)$$

и критический показатель α' равен нулю.

Итак, мы нашли, что $\alpha' = 0$, $\beta = 1/2$, $\gamma' = 1$ и, следовательно, $\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2$, т. е. неравенство Рашбрука – Куперсмита (76.11) в модели газа Ван-дер-Ваальса вырождается в равенство. Точно так же обстоит дело и с неравенством Гриффитса. Мы увидим в дальнейшем, что с такой же ситуацией мы встретимся и в некоторых других моделях.

Довольно неожиданным итогом исследований последних лет оказалось то, что уравнение Ван-дер-Ваальса, которое традиционно считалось результатом предположения о короткодействующем характере межмолекулярных сил, может быть на самом деле выведено из диаметрально противоположного допущения о том, что радиус действия этих сил бесконечно велик. Строго этот результат получил М. Кац [27] на примере одномерного газа, сопроводив его довольно убедительными, хотя и не вполне строгими, аргументами, показывающими, что, по-видимому, этот результат должен иметь место и в трехмерном случае. Сам результат заключается в выводе уравнения Ван-дер-Ваальса с тем немаловажным преимуществом, что область горбов и впадин изотермы Ван-дер-Ваальса автоматически заменяется в теории Каца прямолинейным изобарическим участком, удовлетворяющим правилу Максвелла.

Так как теория Каца довольно сложна, мы ограничимся рассмотрением весьма простого вывода уравнения Ван-дер-Ваальса, основанного на замене взаимодействия частиц самосогласованным полем, в котором частицы движутся независимо друг от друга. Это одночастичное поле $U(r)$ таково, что для каждой частицы существует „запрещенный“ объем V_0 , в который она не может проникать ($U(r) = \infty$ при $r \in V_0$). Относительно этого объема делается естественное допущение, что он пропорционален общему числу частиц N , $V_0 = Nb$. Когда частица находится в доступном объеме $V - Nb$, на нее действуют далекодействующие силы притяжения с потенциалом $u = \text{const}$, относительно которого предполагается, что он пропорционален плотности числа частиц $u = -a(N/V)$. Для одночастичного статистического интеграла получаем тогда выражение

$$Z = f(T) \int_{V - Nb} e^{aN/VT} d^3r = f(T)(V - Nb)e^{aN/VT}, \quad (77.15)$$

где $f(T)$ — множитель, возникающий при интегрировании по импульсам. Для давления получим отсюда выражение

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NT \frac{\partial}{\partial V} (\ln Z)_T = NT \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln(V - Nb) + \frac{aN}{VT} \right],$$

приводящее к уравнению Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}.$$

Задачи.

1. Показать, что теплота перехода λ в окрестности критической точки равна $\lambda = \frac{16a}{9b} \sqrt{\tau} = 6N_A T_K \sqrt{\tau}$.

2. Показать, что при $T \ll T_K$ теплота перехода стремится к значению $\lambda = \frac{a}{b} = \frac{27}{8} N_A T_K$.

§ 78. Фазовый переход в ферромагнетике. Метод молекулярного поля и приближение Брэгга – Вильямса

В § 51 мы рассмотрели поведение системы невзаимодействующих магнитных моментов и пришли к заключению, что такая система обладает лишь парамагнитными свойствами и намагничение определяется формулой

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{\mu_B H}{T}\right), \quad (78.1)$$

где L (мы опускаем для краткости индекс j) — одна из квантовых функций Ланжевена, зависящая от спина частиц (или при $j \rightarrow \infty$ — классическая функция Ланжевена).

Допущение об отсутствии взаимодействия является несостоятельным для ферромагнитных тел. Опыт показывает, что у ферромагнетиков существует спонтанное (самопроизвольное) намагничение в отсутствие внешнего поля и уже в относительно слабых полях намагничение достигает насыщения. Эти свойства указывают на то, что в ферромагнетиках ориентация магнитных моментов вызывается не столько внешним полем, сколько некоторым внутренним ориентирующим полем, более сильным, чем внешнее поле H , и связанным с взаимодействием магнитных моментов атомов. Такая гипотеза была введена Вейссом, который допустил, что внутреннее поле пропорционально уже имеющемуся намагничению

$$H_{\text{вн}} = \gamma M, \quad (78.2)$$

где γ — безразмерный коэффициент Вейсса, зависящий от вещества и имеющий очень большие численные значения ($\gamma \sim 10^4$).

Это предположение имеет следующее наглядное физическое обоснование: внутреннее, или молекулярное, поле возникает только в ранее намагниченной среде, в которой уже имеется преимущественное

направление магнитных моментов частиц. Естественно в первом приближении считать зависимость $H_{\text{вн}}$ от M линейной. Более точное обоснование эта гипотеза получает в квантовомеханической теории ферромагнетизма, в которой внутреннее поле проявляется как результат действия так называемых *обменных сил* (см., например, [28]).

Принимая гипотезу Вейсса, мы должны заменить в правой части уравнения (78.1) внешнее поле H эффективным полем $H_{\text{эфф}}$:

$$H_{\text{эфф}} = H + H_{\text{вн}} = H + \gamma M.$$

Тогда получим уравнение

$$\frac{M}{M_0} = L \left[\frac{\mu_B (H + \gamma M)}{T} \right]. \quad (78.3)$$

В частности, для системы частиц со спином $s = 1/2$ это уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{M}{M_0} = \text{th} \left[\frac{\mu_B (H + \gamma M)}{T} \right]. \quad (78.4)$$

Точное его решение, естественно, невозможно, и мы обратимся к графическому исследованию, записав его предварительно в параметрическом виде. Обозначим аргумент функции Ланжевена через x :

$$\frac{\mu_B (H + \gamma M)}{T} = x. \quad (78.5)$$

Тогда (78.4) может быть записано в виде системы двух уравнений, содержащих параметр x :

$$\frac{M}{M_0} = \text{th} x, \quad \frac{M}{M_0} = \frac{T}{\gamma M_0 \mu_B} x - \frac{H}{\gamma M_0}. \quad (78.6)$$

На плоскости $(M/M_0, x)$ (рис. 102) первое из этих равенств изображается кривой $\text{th} x$, а второе — прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок $-H/\gamma M_0$, наклон которой к оси абсцисс определяется формулой

$$\text{tg } \varphi = T / \gamma M_0 \mu_B. \quad (78.7)$$

Из рис. 102 видно, что при наличии внешнего поля, т. е. при $H \neq 0$, кривая Ланжевена $\text{th} x$ и прямая (78.6) всегда пересекаются не в начале координат, и, следовательно, существует от-

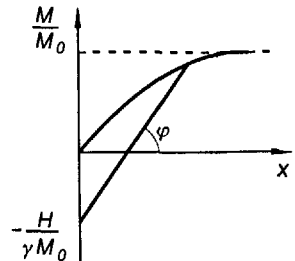


Рис. 102

личное от нуля намагничение M . Поведение точки пересечения при $H \rightarrow 0$ существенно зависит от угла наклона φ прямой и, следовательно, от температуры.

Следует отдельно рассмотреть случаи, когда φ больше и меньше угла между касательной к кривой $\text{th } x$ в начале координат и осью абсцисс. Эти два случая характеризуются неравенствами

$$\frac{T}{\gamma M_0 \mu_B} > 1, \quad \frac{T}{\gamma M_0 \mu_B} < 1$$

соответственно.

Введем величину T_k , имеющую размерность температуры (температура Кюри), определенную формулой

$$T_k = \gamma M_0 \mu_B. \quad (78.8)$$

В случае $T < T_k$ прямая (78.6) в пределе $H \rightarrow 0$ пересекается с кривой Ланжевена в точке с ординатой $M/M_0 \neq 0$ (рис. 103), и, следовательно, образец имеет спонтанное намагничение, тем более близкое к насыщению M_0 , чем ниже температура.

Так как спонтанным намагничением обладают только ферромагнетики, то это значит, что при $T < T_k$ вещество находится в ферромагнитном состоянии.

При $T > T_k$ прямая (78.6) при $H \rightarrow 0$ пересекается с кривой Ланжевена только в начале координат (рис. 104), и, следовательно, спонтанное намагничение отсутствует $M = 0$. Так как это свойство характерно для парамагнитных тел, то при $T > T_k$ вещество находится в парамагнитном состоянии.

Таким образом, температура Кюри представляет собой температуру перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное или наоборот. Физически это следует трактовать следующим образом: при температуре Кюри тепловое движение атомов становится настолько интенсивным, что компенсирует ориентирующее действие внутреннего поля Вейсса. При более высоких температурах некомпенсирован-

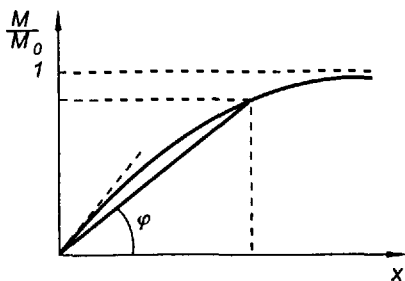


Рис. 103

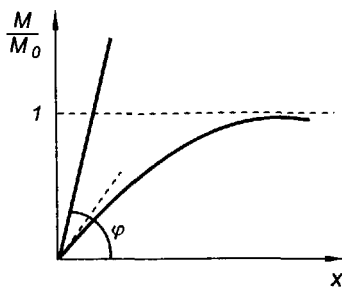


Рис. 104

ным ориентирующим фактором становится только внешнее поле, что является характерным свойством парамагнетиков.

Уравнение (78.4) представляет собой лишь уравнение состояния и, следовательно, не дает возможности построения полной термодинамики ферромагнетика. Для этого, как было показано в § 19, надо знать какой-либо термодинамический потенциал.

Мы рассмотрим в связи с этим еще один приближенный метод решения задачи, который называется *методом Брэгга – Вильямса* и может быть использован для решения других физических задач (см. задачи к этому параграфу). Мы увидим ниже, что этот метод приводит к тому же самому уравнению состояния (78.4), но дополнительно дает возможность выразить температуру T_k через некоторые характерные параметры кристаллической решетки и построить полную термодинамику решетки.

Рассмотрим кристаллическую решетку произвольной размерности (линейную, плоскую, пространственную) и с произвольной симметрией, в узлах которой размещены частицы со спином $s = 1/2$ и магнитным моментом μ_B . Обозначим через n координационное число решетки, т. е. число ближайших соседей для каждого узла (для линейной решетки $n = 2$, для плоской решетки, составленной из правильных треугольников $n = 6$ и т. д.). Пусть N_+ и N_- — числа частиц, имеющих магнитные моменты, направленные вдоль поля и против поля соответственно, $N_+ + N_- = N$. Введем параметр дальнего порядка X , определенный формулой

$$X = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{M}{M_0}. \quad (78.9)$$

Название „параметр дальнего порядка“ связано с тем, что величина X говорит нам только о степени преобладания во всей решетке моментов, направленных вдоль поля, ничего не говоря о корреляции в направлениях соседних спинов, т. е. о ближнем порядке.

Выражая N_+ и N_- через X , имеем

$$N_+/N = \frac{1}{2}(1 + X), \quad N_-/N = \frac{1}{2}(1 - X). \quad (78.10)$$

Дальнейшие рассуждения основаны на двух упрощающих предположениях. Первое из них заключается в том, что силы взаимодействия считаются короткодействующими, так что в решетке взаимодействуют друг с другом только ближайшие соседи. Пусть энергия взаимодействия двух соседних частиц с одинаково направленными спинами равна $-\varepsilon$, а энергия взаимодействия частиц с противоположно направленными спинами равна ε . Мы будем рассматривать в дальнейшем только случай $\varepsilon > 0$, т. е. систему с тенденцией к ферромагнитному упоря-

дочению. Тогда ориентационная часть внутренней энергии, включая энергию моментов μ_B в магнитном поле, выразится формулой

$$U = (N_{+-} - N_{++} - N_{--})\varepsilon - (N_+ - N_-)\mu_B H, \quad (78.11)$$

где N_{++} , N_{--} , N_{+-} — числа пар ближайших соседей со спинами, направленными вдоль поля, против поля и в противоположные стороны соответственно.

Введем теперь второе принципиальное допущение метода Брэгга – Вильямса. В ходе расчета полагается, что в системе отсутствует ближний порядок, т. е. корреляция между направлениями спинов соседних частиц, за исключением того, который навязывается системе существующим в ней дальним порядком. Иначе говоря, мы будем считать одинаково вероятными любые направления спина, соседнего со спином, направленным, например, вдоль поля, хотя фактически, вследствие того, что $\varepsilon > 0$, существует тенденция к параллельному упорядочению спинов соседних частиц. В методе Брэгга – Вильямса ближний порядок возникает только как следствие минимизации свободной энергии (см. ниже), но не закладывается в исходные предпосылки.

Введем наряду с параметром дальнего порядка X параметр ближнего порядка Y , определяя его как отношение разности $(N_{++} + N_{--}) - N_{+-}$ к полному числу ближайших соседей в решетке

$$Y = \frac{N_{++} + N_{--} - N_{+-}}{(1/2)nN},$$

и предоставим читателю доказать, что в приближении Брэгга – Вильямса Y является функцией от X , $Y = X^2$. Вычислим, исходя из основной гипотезы, числа N_{++} , N_{--} , N_{+-} . Например, для вычисления N_{++} переберем все N_+ частиц с моментом, направленным по полю, и учтем, что среднее число ближайших соседей с тем же направлением момента в пренебрежении корреляциями равно nN_+/N . Так как мы учитываем при этом каждую пару дважды, то результат должен быть разделен на два. Таким образом, используя (78.10), получаем

$$N_{++} = N_+ \frac{1}{2} n \frac{N_+}{N} = \frac{nN}{8} (1 + X)^2, \quad (78.12)$$

$$N_{--} = \frac{nN}{8} (1 - X)^2, \quad N_{+-} = \frac{nN}{4} (1 - X^2),$$

и выражение для ориентационной энергии приобретает вид

$$U(X) = -\frac{nN\varepsilon}{2} X^2 - N\mu_B H X. \quad (78.13)$$

Вычислим в тот же предположении энтропию. Считая все конфигурации спинов равновероятными, имеем, используя формулу Больцмана и применяя формулу Стирлинга,

$$S = \ln \left(\frac{N!}{N_+! N_-!} \right) = N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-.$$

Выражая N_+ и N_- через X согласно (78.10), находим

$$S = -\frac{N}{2} \left[(1+X) \ln \frac{1+X}{2} + (1-X) \ln \frac{1-X}{2} \right],$$

откуда для свободной энергии $F = U - TS$ получаем

$$F(T, X) = -\frac{Nn\varepsilon}{2} X^2 - N\mu_B H X + \\ + \frac{NT}{2} \left[(1+X) \ln \frac{1+X}{2} + (1-X) \ln \frac{1-X}{2} \right].$$

В состоянии равновесия свободная энергия F , как функция X , должна иметь минимум, откуда мы находим уравнение

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_T = -N \left[n\varepsilon X + \mu_B H - \frac{T}{2} \ln \frac{1+X}{1-X} \right] = 0, \quad (78.14)$$

которое легко преобразуется к виду

$$X = \text{th} \left(\frac{\mu_B H + n\varepsilon X}{T} \right) = \text{th} \left(\frac{T_k}{T} X + \frac{\mu_B H}{T} \right), \quad (78.15)$$

полностью эквивалентному (78.4). Сравнивая эти уравнения, находим выражение для коэффициента Вейсса

$$\gamma = n\varepsilon / M_0 \mu_B = n\varepsilon / N \mu_B^2.$$

Как мы видели, уравнение (78.15) при $H = 0$ имеет ненулевое решение только при $T < T_k$, где для температуры перехода T_k мы имеем выражение

$$T_k = \gamma M_0 \mu_B = n\varepsilon, \quad (78.16)$$

а при $T \geq T_k$ $X = 0$. Мы предлагаем читателю убедиться в том, что при $T < T_k$ минимуму свободной энергии из двух корней уравнения (78.15) соответствует именно корень $X \neq 0$.

Рассмотрим теперь термодинамическое поведение магнетика в окрестности точки фазового перехода и найдем, в частности, крити-

ческие показатели. Начнем с изучения спонтанного намагничения и положим $H = 0$. Уравнение (78.15) принимает вид

$$X = \text{th} \left(\frac{T_k}{T} X \right). \quad (78.17)$$

При $T \rightarrow T_k - 0$ величина X мала по сравнению с единицей и $\text{th} \left(\frac{T_k}{T} X \right)$ можно разложить в ряд Тейлора, сохранив два первых члена разложения

$$\text{th} \left(\frac{T_k}{T} X \right) = \frac{T_k}{T} X - \frac{1}{3} \left(\frac{T_k}{T} X \right)^3 + \dots$$

Подставляя это разложение в (78.17), получаем

$$\left(1 - \frac{T_k}{T} \right) X + \frac{1}{3} \left(\frac{T_k}{T} \right)^3 X^3 = 0.$$

Отличный от нуля корень этого уравнения с точностью до малых первого порядка по $\tau = (T_k - T) / T_k$ равен

$$X = (3\tau)^{1/2},$$

т. е. показатель β в приближении Брэгга – Вильямса равен $1/2$.

Найдем, далее, критический показатель δ . При $H \rightarrow 0$ и $T \rightarrow T_k$ аргумент гиперболического тангенса в (78.15) мал. Разлагая его в ряд по степеням аргумента и сохраняя только низшие степени X и $\mu_B H / T$, находим

$$X \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) + \frac{\mu_B H}{T} - \frac{1}{3} \left(\frac{T_k}{T} \right)^3 X^3 = 0, \quad (78.18)$$

откуда при $T \rightarrow T_k$ имеем

$$\mu_B H / T = X^3 / 3, \quad (78.19)$$

т. е. критический показатель $\delta = 3$.

Для нахождения магнитной восприимчивости $\chi_m = (\partial M / \partial H)_T = M_0 (\partial X / \partial H)_T$ дифференцируем (78.15) по H и, полагая затем $H = 0$, находим

$$\chi_m = \frac{M_0 \mu_B / T}{\text{ch}^2 \left(\frac{T_k}{T} X \right) - \frac{T_k}{T}}. \quad (78.20)$$

При $T \geq T_k$ имеем $X = 0$, и из (78.20) получаем

$$\chi_m = -M_0 \mu_B / T_k \tau.$$

При $0 < (T_k - T) / T_k \ll 1$, разлагая $\text{ch}^2(T_k X / T)$ и используя (78.18), находим

$$\text{ch}^2 \left(\frac{T_k X}{T} \right) = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{R_k X}{T} \right)^2 \approx 1 + \frac{3}{2} \tau,$$

откуда

$$x_m = 2M_0 \mu_B / T_k \tau.$$

Таким образом, показатели γ и γ' в приближении Брэгга – Вильямса одинаковы и равны единице, $\gamma = \gamma' = 1$, но восприимчивость в ферромагнитной области ($\tau > 0$) в два раза больше, чем в парамагнитной области при том же $|\tau|$.

Рассмотрим, наконец, поведение теплоемкости C_H вблизи критической точки. Согласно формуле (78.13) имеем при $H = 0$

$$U(X) = -\frac{NT_k}{2} X^2,$$

откуда

$$C_{H=0} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial X} \frac{dX}{dT} = -NT_k X \frac{dX}{dT} = NX \frac{dX}{dT}. \quad (78.21)$$

Поскольку при $T \geq T_k$ $X = 0$, из формулы (78.21) следует $C|_{H=0} = 0$. При $T < T_k$ с помощью (78.18) находим, с точностью до малых порядка $\sim \tau$, $C|_{H=0} = \frac{3}{2} N$. Итак, ориентационная теплоемкость имеет в критической точке $T = T_k$ простой скачок

$$[C] = C(T_k + 0) - C(T_k - 0) = -\frac{3}{2} N,$$

и оба критических показателя α и α' равны нулю.

Мы обнаружили, что в приближении Брэгга – Вильямса все критические показатели совпадают с теми значениями, которые мы для них получили в теории газа Ван-дер-Ваальса. Отсюда, в частности, следует, что неравенства Рашбрука – Куперсмита и Гриффитса (76.11) и (76.12) вырождаются в равенства.

В заключение этого параграфа полезно сделать следующие замечания. Одним из предположений, сделанных нами при выводе уравнения самосогласованного поля (78.15), было предположение о том, что в решетке взаимодействуют только ближайшие соседи, т. е. что силы взаимодействия являются короткодействующими. Как было выяснено впоследствии [27], это допущение не имеет принципиального характера, и, более того, оказалось, так же как и в случае уравнения Ван-дер-Ваальса (см. конец § 77), что уравнение состояния (78.15) можно вывести из одного единственного допущения (без второй гипотезы Брэг-

га – Вильямса) о том, что все спины решетки — и соседние, и несоседние — взаимодействуют друг с другом одинаково сильно (доказательство приведено, например, в [26]). Следует, однако, отметить, что в работе [26] речь идет о взаимодействии с бесконечным радиусом действия ($r_0 \sim N$), но бесконечно слабом ($U \sim N^{-1}$), и приведенный выше результат справедлив в своеобразном термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $r_0 \rightarrow \infty$, $U \rightarrow 0$, произведение UN — конечно).

Таким образом, две „классические“ теории — теория Ван-дер-Ваальса реального газа и теория Вейсса – Брэгга – Вильямса ферромагнетика — оказались довольно неожиданным образом справедливыми в пределе „дальних“ взаимодействий.

З а д а ч и.

1. Найти решение уравнения $X = \text{th} \left(\frac{T_K}{T} X \right)$ и теплоемкость при $T/T_K \ll 1$.

2. Доказать, что в приближении Брэгга – Вильямса параметр ближнего порядка Y связан с параметром дальнего порядка X формулой $Y = X^2$.

3. Рассмотреть с помощью приближения Брэгга – Вильямса упорядочивающийся сплав АВ. В решетке с координационным числом n имеется по $N/2$ узлов типа a и b . При абсолютном нуле в узлах типа a находятся ионы А, а в узлах b ионы В. При $T > 0$ начинаются переходы на чужие места. Вводя обозначения N_{Aa} , N_{Ab} , N_{Bb} , N_{Ba} для чисел ионов на „своих“ и „чужих“ местах

$$N_{Ab} + N_{Ba} = N_{Bb} + N_{Aa} = N/2, \quad N_{Aa} + N_{Ba} = N_{Ab} + N_{Bb} = N/2,$$

и обозначения $X = 2(N_{Aa} - N_{Ab})/N$ для параметра дальнего порядка, и ϵ_{AA} , ϵ_{BB} и ϵ_{AB} для энергий взаимодействия пар ионов АА, ВВ, АВ ($(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 > \epsilon_{AB}$): а) найти уравнение для X ; б) решить его в области $0 < \tau \ll 1$ и в области $T/T_K \ll 1$, а также определить T_K ; в) в тех же температурных областях найти теплоемкость. Предполагается, что ближайшими соседями являются только узлы разных подрешеток a и b .

§ 79. Теория Ландау фазовых переходов второго рода

Л. Д. Ландау была создана весьма общая теория фазовых переходов второго рода [18], основанная на следующих предположениях.

1. Физическая система, о которой идет речь, может быть охарактеризована помимо обычных физических параметров P , V , T , H и др. в зависимости от конкретного выбора системы еще параметром дальнего порядка X . В задаче о магнетике роль этого параметра может выполнять относительное или абсолютное намагничение M/M_0 или M , в задаче о бинарном упорядочивающемся сплаве (см. задачу 3 предыдущего параграфа) величина $X = 2(N_{Aa} - N_{Ab})/N$ — относительная разность числа ионов, занимающих свои и чужие места, и т. д.

2. Вблизи от точки фазового перехода T_K , в которой параметр X обращается в нуль, термодинамические потенциалы могут быть разложены в ряд по степеням X , причем те члены разложения, которые используются в расчетах, достаточно малы и не имеют никаких особеннос-

тей. Это предположение дает возможность получить уравнения, определяющие параметр X как функцию давления и температуры, и построить термодинамику системы. Мы рассмотрим теорию Ландау на конкретном примере ферромагнетика.

Рассмотрим ферромагнетик как систему с двумя механическими степенями свободы: координаты — молярный объем \tilde{V} и молярное намагничение M , „силы“ — давление P и взятая с обратным знаком напряженность магнитного поля H . Тогда по аналогии с (22.9) запишем выражение для химического потенциала μ :

$$\mu = \tilde{U}^* - T\tilde{S} + P\tilde{V} - HM, \quad d\mu = -\tilde{S} dT + \tilde{V} dP - M dH, \quad (79.1)$$

где μ, S, \tilde{V}, M должны рассматриваться как функции переменных T, P и H .

Перейдем с помощью преобразования Лежандра по переменным M и H к функции от переменных T, P, M , введя потенциал $\tilde{\mu} = \mu + MH$:

$$d\tilde{\mu}(T, P, M) = -\tilde{S} dT + \tilde{V} dP + H dM. \quad (79.2)$$

Согласно основному допущению теории Ландау вблизи точек фазового перехода потенциал $\tilde{\mu}(T, P, M)$ может быть разложен в ряд по степеням M . Мы будем рассматривать изотропную модель магнетика, так что противоположные направления намагничения M и $-M$ физически эквивалентны, и разложение ведется по четным степеням M . Ограничиваясь тремя членами, имеем

$$\mu = \tilde{\mu} - MH = \tilde{\mu}(T, P, 0) + \frac{\alpha(T, P)}{2} M^2 + \frac{\beta(T, P)}{4} M^4 - MH. \quad (79.3)$$

В состоянии термодинамического равновесия химический потенциал должен иметь минимальное значение, и, следовательно, при фиксированных T и P

$$\frac{\partial \mu}{\partial M} = 0, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial M^2} > 0. \quad (79.4)$$

Отсюда получим

$$M[\alpha(T, P) + \beta(T, P) M^2] - H = 0, \quad \alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2 > 0. \quad (79.5)$$

Отметим, что эти соотношения определяют намагничение M как функцию T, P , и H , $M = M(T, P, H)$; подставляя эту функцию в разложение (79.3), мы найдем химический потенциал как функцию тех же переменных.

Рассмотрим теперь магнетик при выключенном внешнем поле $H = 0$. Соотношения (79.5) принимают вид

$$M[\alpha(T, P) + \beta(T, P) M^2] = 0, \quad \alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2 > 0. \quad (79.6)$$

Уравнение (79.6) имеет два корня $M = 0$, $M = \sqrt{-\frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)}}$. При этом неравенство из (79.6) дает $\alpha(T, P) > 0$ для первого корня и $\alpha(T, P) < 0$, $\beta(T, P) > 0$ для второго корня.

Парамагнитному состоянию ($T > T_k$) соответствует корень

$$M = 0, \quad \alpha(T, P) > 0; \quad (79.7)$$

ферромагнитному состоянию ($T < T_k$) соответствует корень

$$M = \sqrt{-\frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)}}, \quad \alpha(T, P) < 0, \quad \beta(T, P) > 0. \quad (79.8)$$

В точке Кюри коэффициент $\alpha(T, P)$ меняет знак, и поэтому

$$\alpha(T_k, P_k) = 0. \quad (79.9)$$

Мы получили уравнение, которое определяет кривую фазового перехода на PT -плоскости. Заметим, что парамагнитное состояние неустойчиво при $\alpha(T, P) < 0$, $T < T_k$, а ферромагнитное состояние неустойчиво при $\alpha(T, P) > 0$, $T > T_k$, так как этим значениям α соответствуют не минимальные, а максимальные значения химического потенциала ($\partial^2 \mu / \partial M^2 < 0$).

Вблизи от точек фазового перехода, где $\alpha(T_k, P_k) = 0$, функция $\alpha(T, P)$ может быть разложена в ряд по степеням $(T - T_k)$ с сохранением одного лишь первого линейного члена

$$\alpha(T, P) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_k (T - T_k), \quad (79.10)$$

где

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_k = \left. \frac{\partial \alpha(T, P_k)}{\partial T} \right|_{T=T_k} > 0.$$

Подставляя это выражение в формулу (79.8), находим

$$M = \sqrt{\frac{(\partial \alpha / \partial T)_k}{\beta_k}} \sqrt{T_k - T}, \quad (79.11)$$

откуда видно, что по мере приближения к точке Кюри спонтанное намагничение убывает пропорционально $\tau^{1/2}$ и показатель β в теории Ландау также равен $1/2$.

Вычислим, пользуясь разложением (79.3), химический потенциал, энтропию и объем магнетика. Подставляя в (79.3) значения намагничения (79.7) и (79.8) и полагая $H = 0$, получим

в парамагнитной области

$$\mu_{\text{п}} = \tilde{\mu}(T, P, 0), \quad (79.12)$$

в ферромагнитной области

$$\mu_{\text{ф}} = \tilde{\mu}(T, P, 0) - \frac{\alpha^2(T, P)}{4\beta(T, P)}. \quad (79.13)$$

Дифференцируя эти выражения по температуре, получим выражения для энтропии:

в парамагнитной области

$$\tilde{S}_{\text{п}} = - \frac{\partial \tilde{\mu}(T, P, 0)}{\partial T} = \tilde{S}_0, \quad (79.14)$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{S}_{\text{ф}} = \tilde{S}_0 + \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha^2(T, P)}{\beta(T, P)} \right) = \tilde{S}_0 + \frac{\alpha(2\alpha'_T \beta - \alpha\beta'_T)}{4\beta^2}. \quad (79.15)$$

Дифференцируя (79.12) и (79.13) по давлению, найдем выражения для объема:

в парамагнитной области

$$\tilde{V}_{\text{п}} = \frac{\partial \tilde{\mu}(T, P, 0)}{\partial P} = \tilde{V}_0, \quad (79.16)$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{V}_{\text{ф}} = \tilde{V}_0 - \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\alpha^2(T, P)}{\beta(T, P)} \right) = \tilde{V}_0 - \frac{\alpha(2\alpha'_P - \alpha\beta'_P)}{4\beta^2}. \quad (79.17)$$

Так как в точке Кюри $\alpha(T, P)$ обращается в нуль, то из этих формул видно, что скачки энтропии и объема в точке Кюри равны нулю.

Вычислим скачки теплоемкости и сжимаемости в точке Кюри и покажем, что они отличны от нуля и, следовательно, переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при $H = 0$ представляет собой фазовый переход второго рода. Получаем

$$[C_P] = T_{\text{к}} \left. \frac{\partial}{\partial T} (\tilde{S}_{\text{ф}} - \tilde{S}_{\text{п}}) \right|_{T_{\text{к}}} = \frac{(\partial \alpha / \partial T)_{\text{к}}^2 T_{\text{к}}}{\beta_{\text{к}}}, \quad (79.18)$$

и так как $\beta_{\text{к}} > 0$, теплоемкость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном. Таким образом, теплоемкость имеет в теории

Ландау конечный скачок, и показатели α и α' равны нулю. Далее, находим

$$\left[- \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] = \frac{(\partial \alpha / \partial P)_K^2}{2\beta_K}, \quad (79.19)$$

и, следовательно, сжимаемость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном.

Наконец, дифференцируя (79.16) и (79.17) по температуре, найдем скачок объемного расширения

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = - \frac{\alpha'_T \alpha'_P}{2\beta}. \quad (79.20)$$

Так как знак α'_P не определен теорией (опыт показывает, что существуют вещества с обоими знаками α'_P), то не определен и знак скачка $(\partial V / \partial T)_P$. Легко видеть, что скачки (79.18) — (79.20) удовлетворяют уравнению Эренфеста (28.4)

$$[C_P] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] + T_K \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 = 0.$$

Перейдем к рассмотрению процессов в магнетике при $H \neq 0$. Мы должны исследовать систему, состоящую из кубического уравнения

$$M^3 + \frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)} M - \frac{H}{\beta(T, P)} = 0 \quad (79.21)$$

и неравенства

$$\alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2 > 0. \quad (79.22)$$

Как известно (см., например, [29]), уравнение (79.21) имеет один вещественный корень при условии

$$\frac{27}{4} H^2 > - \frac{\alpha^3}{\beta} \quad (79.23)$$

и три вещественных корня в случае выполнения противоположного неравенства

$$\frac{27}{4} H^2 \leq - \frac{\alpha^3}{\beta}. \quad (79.24)$$

В первом случае, очевидно, возможно существование лишь одной фазы вещества, причем из уравнения (79.21) видно, что намагничение в области слабых полей (совместимых, однако, с (79.23)) пропорционально H . Действительно, при слабых полях в (79.21) можно пренебречь слагаемым M^3 , откуда $M \approx H/\alpha$; этот корень можно назвать параподобным. При более сильных полях намагничение пропорционально $H^{1/3}$, т. е. в (79.21) можно отбросить слагаемое $\alpha M/\beta$ и $M \approx (H/\beta)^{1/3}$.

В случае выполнения неравенства (79.24) значение α заведомо отрицательно, и удобно ввести величину $\gamma(T, P) = -\alpha(T, P)$. Перепишем в новых обозначениях разложение (79.3) и соотношения (79.21), (79.22)

$$\mu = \tilde{\mu}(T, P, 0) - \frac{\gamma(T, P)}{2} M^2 + \frac{\beta(T, P)}{4} M^4 - MH, \quad (79.25)$$

$$M^3 - \frac{\gamma(T, P)}{\beta(T, P)} M - \frac{H}{\beta(T, P)} = 0, \quad (79.26)$$

$$3M^2 - \frac{\gamma(T, P)}{\beta(T, P)} > 0. \quad (79.27)$$

Уравнение (79.26) имеет в этом случае три вещественных корня, которые даются формулами (см. [29])

$$M = 2 \left(\frac{\gamma}{3\beta} \right)^{1/2} \cos \left(\varphi + \frac{2k\pi}{3} \right) \quad (k = 0, 1, 2), \quad (79.28)$$

где

$$\cos 3\varphi = \frac{3\sqrt{3} H\beta^{1/2}}{2 \gamma^{3/2}}, \quad 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{6}. \quad (79.29)$$

Подставляя (79.28) в достаточное условие минимальности (79.27), получаем неравенство

$$\left| \cos \left(\varphi + \frac{2k\pi}{3} \right) \right| > \frac{1}{2},$$

которое выполняется при $k = 0, 1$, но не выполняется при $k = 2$. Таким образом, решения с $k = 0$ и $k = 1$ соответствуют минимумам μ , а решение с $k = 2$ соответствует максимуму μ и должно быть отброшено.

Нам остается исследовать, какое из двух решений — $k = 0$ или $k = 1$ — соответствует абсолютному минимуму, и выяснить, возможны ли переходы между фазами, соответствующими этим двум решениям. Подставляя выражение (79.28) с $k = 0$ и $k = 1$ в (79.25) и учитывая (79.29), получим после некоторых преобразований

$$\mu|_{k=0} = \tilde{\mu}(T, P, 0) + \frac{\gamma^2}{6\beta} (1 + \cos 2\varphi)(1 - 3 \cos 2\varphi),$$

$$\mu|_{k=1} = \tilde{\mu}(T, P, 0) + \frac{\gamma^2}{6\beta} \left[1 + \cos 2 \left(\varphi + \frac{2\pi}{3} \right) \right] \left[1 - 3 \cos 2 \left(\varphi + \frac{2\pi}{3} \right) \right].$$

Читатель легко убедится в том, что уравнение $\mu|_{k=0} = \mu|_{k=1}$ не имеет корней, удовлетворяющих условию $0 \leq \varphi \leq \pi/6$, и что имеет место неравенство $\mu|_{k=0} \leq \mu|_{k=1}$ (равенство выполняется при $\varphi = \pi/6$ или $H^2 = \gamma^3/\beta$).

Таким образом, и при выполнении неравенства (79.24) возможно устойчивое состояние лишь одной фазы с $k = 0$, состояния же с $k = 1$ возможны лишь как метастабильные. Отметим, что при $k = 1$ намагниченность противоположно по направлению внешнему полю, $M < 0$.

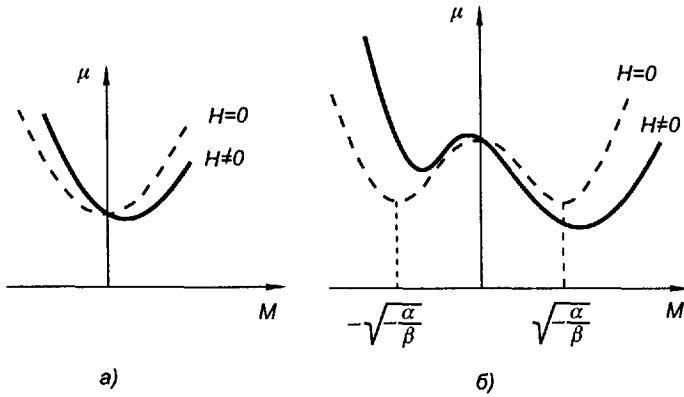


Рис. 105

Результаты изложенного выше исследования состояний магнетика при $H \neq 0$ можно понять с помощью следующих качественных соображений. Зависимость химического потенциала от намагничения при $H = 0$ изображается в случае парамагнитного состояния кривой с одним минимумом при $M = 0$ (штриховая кривая на рис. 105, а), а в случае ферромагнитного состояния кривой с двумя минимумами при $M = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$ (см. рис. 105, б). При включении магнитного поля к химическому потенциалу добавляется слагаемое $-MH$, в результате чего зависимость химического потенциала от намагничения изменяется (сплошные кривые на рис. 105, а, б). Из рис. 105, б видно, что правый минимум всегда глубже, чем левый. Заметим, что решение с $k = 0$, $M = 2(\gamma/3\beta)^{1/2} \cos \varphi$ имеет „ферроподобный“ характер, т. е. намагничение слабо зависит от H при изменении φ от 0 до $\pi/6$. Этому соответствует, как видно из (79.29), уменьшение напряженности от значения $2\gamma^{3/2}/3(3\beta)^{1/2}$ до нуля; в то же время намагничение уменьшается всего в $2/\sqrt{3}$ раз.

Таким образом, при $H \neq 0$ фазовый переход исчезает и заменяется непрерывным переходом от „ферроподобного“ поведения магнетика к „параподобному“ при увеличении параметра $H^2\beta/\gamma^3$ от значений, меньших $4/27$, до значений, больших $4/27$. Следовательно, в плоскости HT ($P = \text{const}$) имеется изолированная точка фазового перехода второго рода, лежащая на оси абсцисс. В плоскости переменных PT ($H = 0$) мы имеем, конечно, кривую фазового перехода второго рода.

Найдем, далее, магнитную восприимчивость магнетика $\chi_m = (\partial M / \partial H)_{T,P}$. Дифференцируя (79.5) по H , получим

$$\chi_m = \frac{1}{\alpha(T, P) + 3\beta(T, P)M^2}. \quad (79.30)$$

При $H = 0$ находим отсюда в случае парамагнитного состояния $M = 0$, $\alpha(T, P) > 0$

$$\chi_m = \frac{1}{\alpha(T, P)},$$

в случае ферромагнитного состояния $M = \sqrt{-\alpha/\beta}$, $\alpha(T, P) < 0$

$$\chi_m = -\frac{1}{2\alpha(T, P)}.$$

Вблизи от точки Кюри, где справедливо разложение (79.10), эти формулы принимают вид

$$\chi_m = \frac{1}{(\partial\alpha/\partial T)_K(T - T_K)} \quad \text{при } T > T_K, \quad (79.31)$$

$$\chi_m = \frac{1}{2(\partial\alpha/\partial T)_K(T_K - T)} \quad \text{при } T < T_K. \quad (79.32)$$

При слабых магнитных полях $H \ll M/\chi_m \sim |\alpha|^{3/2} \beta^{1/2}$ последние уравнения могут быть проинтегрированы по H , что дает в парамагнитной области $T > T_K$

$$M = \chi_m H = \frac{1}{(\partial\alpha/\partial T)_K(T - T_K)}, \quad (79.33)$$

в ферромагнитной области $T < T_K$

$$M = \sqrt{-\frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)}} + \frac{H}{2(\partial\alpha/\partial T)_K(T_K - T)}. \quad (79.34)$$

Заметим, что область применимости последних двух формул ограничена с двух сторон: возможность использовать разложение (79.10) требует, чтобы температура была достаточно близкой к температуре Кюри, но, с другой стороны, при любом фиксированном H неравенство

$$H \ll \frac{|\alpha|^{3/2}}{\beta^{1/2}} \sim \frac{(\partial\alpha/\partial T)_K^{3/2} |T - T_K|^{3/2}}{\beta_K^{1/2}}$$

нарушается при $|T - T_K| \rightarrow 0$. Следовательно, мы получим в качестве условия применимости формул (79.33) и (79.34) неравенство

$$\frac{H^{2/3} \beta_K^{1/3}}{T_K |(\partial\alpha/\partial T)_K|} \ll \left| \frac{T - T_K}{T_K} \right| \ll \left| \frac{(\partial\alpha/\partial T)_K}{(\partial^2\alpha/\partial T^2)_K T_K} \right|.$$

Соотношения (79.31), (79.32) дают формулировку закона Кюри – Вейсса, согласно которому начальная восприимчивость и индуцированное намагничение обратно пропорциональны величине $|T - T_k|$, следовательно, критические показатели γ и γ' теории Ландау, так же как и в приближении Брэгга – Вильямса и в теории газа Ван-дер-Ваальса, совпадают и равны единице. При этом восприимчивость и индуцированное намагничение в ферромагнитной области вдвое меньше, чем в парамагнитной, при одинаковых значениях $|T - T_k|$.

Отметим теперь глубокое отличие фазовых переходов второго рода от фазовых переходов первого рода.

При фазовых переходах первого рода каждая фаза сама по себе устойчива по обе стороны от точки перехода. Это следует из того, что как химический потенциал первой фазы $\mu_1(T, P)$, так и химический потенциал второй фазы $\mu_2(T, P)$ определены по обе стороны от точки перехода, и при фиксированной температуре мы можем найти давление, соответствующее наименьшему значению μ_i , и, наоборот, при фиксированном давлении найти температуру, соответствующую минимуму μ_i для каждой фазы. Такие давления и температуры соответствуют равновесному состоянию каждой фазы по обе стороны от точки перехода. Это следует из того факта, что на диаграммах μP и μT (см. рис. 40, 41) кривые μ_1 и μ_2 существуют по обе стороны от точки пересечения, но одна из них соответствует абсолютному минимуму μ , т. е. абсолютно равновесному состоянию — кривая с меньшим значением μ , а другая — кривая с большим значением μ — соответствует минимуму для данной фазы, т. е. метастабильному состоянию вещества. В связи с этим при фазовых переходах первого рода возможны явления перегрева и переохлаждения.

При переходе между парамагнитным и ферромагнитным состояниями при $H = 0$, т. е. при фазовом переходе второго рода, парамагнитное состояние $M = 0$ абсолютно неустойчиво при $\alpha < 0$, $T < T_k$, а ферромагнитное состояние $M = \sqrt{-\alpha/\beta}$ абсолютно неустойчиво при $\alpha > 0$, $T > T_k$. Термодинамический потенциал имеет в этих случаях максимум $\partial^2 \mu / \partial M^2 < 0$: Это значит, что химический потенциал парамагнитной фазы вообще не определен при $T < T_k$, так же как химический потенциал ферромагнитной фазы при $T > T_k$. Поэтому при фазовых переходах второго рода невозможны метастабильные состояния (перегрев и переохлаждение).

Эту особенность фазовых переходов второго рода можно понять, исходя и из других, более наглядных физических соображений. Так как в точке фазового перехода химический потенциал меняется непрерывно, то возможно либо возникновение весьма малого количества новой фазы, свойства которой сильно отличаются от свойств старой фазы, либо возникновение новой фазы во всем объеме вещества, но со свойствами, крайне мало отличающимися от свойств старой фазы.

Первый случай имеет место при фазовых переходах первого рода, когда новая фаза возникает в малых зародышах, но имеет молярный объем и молярную энтропию, отличные от соответствующих величин старой фазы. В этом случае, как мы видели в § 27, благодаря существованию поверхностной энергии может происходить „затяжка“ фазового перехода и возникают метастабильные состояния.

Второй случай имеет место при фазовых переходах второго рода, когда новая фаза — фаза с симметрией, отличной от симметрии исходной фазы, — возникает сразу во всем объеме, а не в малых „зародышах“. Поэтому границ раздела между фазами в этом случае не возникает и „затяжка“ фазового перехода невозможна.

Зависимость химического потенциала от температуры и давления при фазовом переходе второго рода изображается одной плавной кривой, а не пересечением двух кривых, как при фазовых переходах первого рода. Ясно, однако, что на линии перехода термодинамические функции имеют какую-то особенность, хотя бы потому, что вторые производные химического потенциала меняются на этой линии скачком. Характер особенности химического потенциала на линии фазовых переходов второго рода до сих пор неизвестен. В связи с этим возможность разложения химического потенциала в ряд по степеням M^2 (формула (79.3)) является, собственно говоря, проблематичной. Поэтому все рассуждения этого параграфа основаны на не проверенной до сих пор гипотезе о том, что особенности термодинамического потенциала в точках фазового перехода не сказываются на тех членах разложения μ , которые используются в наших выкладках. Это обстоятельство настоятельно подчеркивалось и Л. Д. Ландау — автором общей теории фазовых переходов второго рода.

З а д а ч а.

Найти критический показатель δ в теории Ландау и проверить неравенства Рашбрука – Куперсмита и Гриффитса.

О т в е т. $\delta = 3$.

§ 80. Обзор результатов. Сравнение с экспериментом. Модели с точными решениями

Мы рассмотрели в §§ 77—79 некоторые приближенные теории, позволяющие построить термодинамику в окрестности точек фазового перехода: теорию Ван-дер-Ваальса, приближение Брэгга – Вильямса, теорию Л. Ландау — их принято называть классическими.

Все эти теории приводят к результатам, сильно расходящимся с экспериментальными данными. Заметим, что в отношении предсказания значений критических показателей эти теории в большинстве случаев совпадают. Например, показатель β , который во всех рассмотрен-

ных теориях равен $1/2$, как свидетельствуют экспериментальные исследования, и для системы газ — жидкость, и для магнитных систем ближе к $1/3$ (от 0,33 до 0,42). Показатели γ и γ' , которые, как мы видели в классических теориях, равны 1, по данным экспериментов в большинстве случаев лежат в пределах 1,2—1,35. Показатель δ , который согласно классическим теориям должен был бы равняться 3, имеет по экспериментальным данным значения в интервале 4,2—4,4. Наконец, показатели α и α' , хотя согласно измерениям довольно малы, а в отдельных случаях возможно и равны нулю, однако эксперименты во многих случаях определенно указывают не на конечный скачок теплоемкости при $T = T_k$, а на логарифмическую расходимость. Конечный скачок обнаруживается только в том случае, если измерение теплоемкости каждой фазы проводится на некотором конечном, хотя и малом расстоянии от точки Кюри на шкале температур.

Эти противоречия свидетельствуют о несостоятельности классических теорий как раз в области, для рассмотрения которой они и были предназначены. В этом, однако, нет ничего удивительного, так как предпосылки, лежащие в основе классических теорий, являются довольно грубыми идеализациями действительности.

В отношении теории Ландау мы обсуждали вероятные причины ее недостаточности в конце предыдущего параграфа. Что касается приближения Брэгга — Вильямса, то его основное предположение — отсутствие ближних корреляций — несомненно еще более грубо. Недостаточность этой теории дополнительно подтверждается еще тем фактом, что в теории Брэгга — Вильямса фазовый переход возникает в любой решетке независимо от ее пространственной размерности и лишь значение температуры перехода T_k зависит от координационного числа n . Более точные методы показывают, как мы увидим ниже, что в одномерной магнитной цепочке фазовые переходы ни при какой конечной температуре вообще не происходят.

Целесообразно поэтому рассмотреть некоторые модели, которые допускают *точные решения*, т. е. такие, для которых статистические суммы канонического или большого канонического распределения Гиббса могут быть найдены без всяких приближений. Первой мы рассмотрим одномерную магнитную модель Изинга, т. е. одномерный „кристалл“, на котором расположены на равных расстояниях „узлы“ (общее число узлов $N \gg 1$). В узлах решетки находятся магнитные диполи с магнитным моментом μ_B . Проекция магнитного момента на направление внешнего магнитного поля H , которое мы будем считать постоянным и однородным, может принимать два значения $\pm \mu_B$. Мы будем считать, что взаимодействуют друг с другом только соседние диполи, и обозначим через ε и ε' энергии взаимодействия двух диполей с параллельными и антипараллельными магнитными моментами соответственно. При $H = 0$, в случае, когда $\varepsilon < \varepsilon'$, параллельная ориен-

тация моментов является энергетически более выгодной, в случае, когда $\varepsilon > \varepsilon'$, энергетически более выгодной оказывается антипараллельная ориентация соседних диполей.

Описанная модель называется моделью Изинга и может быть, естественно, сформулирована и для двумерного и трехмерного случаев.

Поставим себе целью найти термодинамические функции одномерного кристалла. Статистическая сумма Z выражается формулой

$$Z = \sum_{(C)} e^{-E(C)/T}, \quad (80.1)$$

где суммирование ведется по всем конфигурациям C , т. е. по всем возможным расположениям диполей первого вида (с проекцией момента μ_B) и второго вида (с проекцией момента $-\mu_B$) по узлам решетки. Очевидно, полное число конфигураций равно 2^N . Введем для каждого узла переменную σ_i , принимающую значение 1, если в i -м узле находится диполь первого вида, и -1 , если в нем находится диполь второго вида. Тогда конфигурация определяется заданием всех чисел σ_i . Мы будем при этом считать решетку циклически замкнутой, т. е. отождествлять последний узел с первым: $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Энергия конфигураций $E(C)$ выразится

$$E(C) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} + \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{2} \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{\mu_B H}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (80.2)$$

Вводя обозначения

$$\rho(T) = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2T}, \quad \theta(T) = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2T}, \quad \tau(H, T) = \frac{\mu_B H}{2T}, \quad (80.3)$$

мы можем записать выражение для Z в виде

$$Z = e^{-N\rho} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp[\theta \sigma_1 \sigma_2 + \tau(\sigma_1 + \sigma_2)] \times \exp[\theta \sigma_2 \sigma_3 + \tau(\sigma_2 + \sigma_3)] \times \dots \times \exp[\theta \sigma_N \sigma_1 + \tau(\sigma_N + \sigma_1)]. \quad (80.4)$$

Введем двухрядную матрицу \hat{P} с матричными элементами

$$P_{\sigma, \sigma'} = \exp[\theta \sigma \sigma' + \tau(\sigma + \sigma')], \quad (80.5)$$

$$\hat{P} = \begin{vmatrix} e^{\theta + 2\tau} & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta - 2\tau} \end{vmatrix}. \quad (80.6)$$

Нетрудно видеть, что сумма в (80.4) представляет собой след от N -й степени этой матрицы

$$Z = e^{-N\rho} \text{sp}(\hat{P}^N). \quad (80.7)$$

Так как след матрицы инвариантен по отношению к унитарным преобразованиям подобия, то, приведя матрицу \hat{P} к диагональной форме

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix}, \text{ получим из (80.7)}$$

$$Z = e^{-N\rho} [\lambda_1^N + \lambda_2^N] = e^{-N\rho} \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right] \approx e^{-N\rho} \lambda_1^N, \quad (80.8)$$

где λ_1 — большее из собственных значений матрицы \hat{P} . Характеристическое уравнение для определения собственных значений λ_1 и λ_2 имеет вид

$$\begin{vmatrix} e^{\theta+2\tau} - \lambda & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta-2\tau} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 2e^{\theta} \text{ch } 2\tau \lambda + 2 \text{sh } 2\theta = 0,$$

откуда находим

$$\lambda_1 = e^{\theta} \text{ch } 2\tau + \sqrt{e^{2\theta} \text{ch}^2 2\tau - 2 \text{sh } 2\theta} = e^{\theta} \left[\text{ch } 2\tau + \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} \right]. \quad (80.9)$$

Следовательно, статистическая сумма равна

$$Z = e^{N(\theta-\rho)} \left[\text{ch } 2\tau + \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} \right]^N. \quad (80.10)$$

Так как подкоренное выражение в (80.10) положительно при любых вещественных τ и θ , то статистическая сумма Z , а следовательно, и все термодинамические функции непрерывны при любых значениях температуры T и напряженности магнитного поля H . Поэтому фазовые переходы в одномерной модели Изинга невозможны.

Пользуясь формулой $U = T^2 \partial \ln Z / \partial T$ (см. § 63), найдем внутреннюю энергию цепочки

$$U = N \left\{ \varepsilon + 2T \frac{\theta e^{-4\theta} - \tau \text{sh } 2\tau \left[\text{ch } 2\tau + \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} \right]}{\left[\text{ch } 2\tau + \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} \right] \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}} \right\}. \quad (80.11)$$

Выражение для теплоемкости может быть получено из (80.11) дифференцированием по T , однако, ввиду его громоздкости, мы его не приводим. В отсутствие магнитного поля $\tau = 0$ выражение (80.11) существенно упрощается

$$U|_{H=0} = N \left[\varepsilon + \frac{\theta T e^{-\theta}}{\operatorname{ch} \theta} \right], \quad (80.12)$$

откуда находим

$$C|_{H=0} = 2N \left(\frac{\theta}{\operatorname{ch} \theta} \right)^2 = \frac{N}{2} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{T \operatorname{ch} [(\varepsilon - \varepsilon') / 2T]} \right\}^2. \quad (80.13)$$

Теплоемкость стремится к нулю и при $T \rightarrow 0$, и при $T \rightarrow \infty$ и достигает максимума при температуре $T_0 = |\varepsilon - \varepsilon'| / 2\theta_0$, где θ_0 — корень уравнения $\theta_0 = \operatorname{cth} \theta_0$. Отметим, что эти результаты справедливы независимо от знака $\varepsilon - \varepsilon'$.

Найдем намагничение цепочки M . Подставляя в формулу

$$M = \frac{1}{Z} \sum_{(C)} \sum_{j=1}^N \mu_0 \sigma_j e^{-E(C)/T} = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln Z) \quad (80.14)$$

значение Z из (80.10), получим

$$M = M_0 \operatorname{sh} 2\tau / \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}, \quad (80.15)$$

где $M_0 = N\mu_0$ — максимальное намагничение.

Рассмотрим предельные случаи высоких $\theta \ll 1$, $\tau \ll 1$ и низких $\theta \gg 1$ температур.

I. $T \rightarrow \infty$, или $H \rightarrow 0$. При этом $\tau \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$ и согласно (80.15) M также стремится к нулю. Так как это следствие справедливо при любых температурах, если $H = 0$, то в одномерной цепочке Изинга ферромагнетизм невозможен. Физически это объясняется тем, что при малом числе соседей в одномерной цепочке — два ближайших соседа вместо четырех в плоской решетке — тенденция к корреляции в расположении магнитных моментов недостаточна для возникновения спонтанного намагничения.

II. $T \rightarrow 0$. В этом пределе следует отдельно рассмотреть случаи $\theta > 0$ (в системе существует тенденция к ферромагнитному упорядочению) и $\theta < 0$ (в системе существует тенденция к антипараллельному упорядочению).

$\theta > 0$. При $T \rightarrow 0$ имеем $\theta \rightarrow \infty$, $\tau \rightarrow \infty$ и $M \rightarrow M_0$.

Мы получили естественный результат: наиболее вероятное распределение магнитных моментов в цепочке является при $T \rightarrow 0$ полностью упорядоченным по направлению поля, и намагничение равно своему максимальному значению M_0 .

$\theta < 0$. В этом случае удобно для исследования низкотемпературной области, учитывая, что $\operatorname{sh} 2\tau \approx \operatorname{ch} 2\tau = e^{2\tau}/2$, переписать формулу (80.15) в виде

$$M = \frac{M_0}{\sqrt{1 + 4e^{4(|\theta| - \tau)}}}, \quad (80.16)$$

откуда следует, что поведение цепочки с $\theta < 0$ при $T \rightarrow 0$ существенно зависит от того, выполняется ли неравенство $|\theta| > \tau$ или противоположное неравенство $|\theta| < \tau$.

Пусть $|\theta| > \tau$, $\epsilon' < \epsilon - \mu_B H$. Это значит, что магнитное поле является настолько слабым ($H < H_k = (\epsilon - \epsilon') / \mu_B$), что антипараллельная ориентация соседних магнитных моментов, энергетически более выгодная в отсутствие поля ($\epsilon' < \epsilon$), остается таковой и при наличии поля. В этом случае при $T \rightarrow 0$ имеем $e^{4(|\theta| - \tau)} \rightarrow \infty$ и из формулы (80.16) получаем $M \rightarrow 0$. Наиболее вероятное расположение магнитных диполей является полностью неупорядоченным.

Пусть теперь $|\theta| < \tau$, $\epsilon - \mu_B H < \epsilon' < \epsilon$. Это значит, что магнитное поле является настолько сильным ($H > H_k = (\epsilon - \epsilon') / \mu_B$), что антипараллельная ориентация соседних магнитных моментов, энергетически более выгодная в отсутствие поля, становится энергетически менее выгодной в присутствии поля. В этом случае при $T \rightarrow 0$ имеем $e^{4(|\theta| - \tau)} \rightarrow 0$ и по формуле (80.16) получаем $M \rightarrow M_0$. Наиболее вероятное расположение магнитных моментов является полностью упорядоченным по направлению поля.

Таким образом, хотя в одномерной модели Изинга фазовые переходы не происходят, в случае цепочки с $\theta < 0$ существует критическое значение напряженности магнитного поля $H_k = (\epsilon - \epsilon') / \mu_B$, вблизи которого осуществляется переход от состояния с чередующимися диполями первого и второго вида (при $H \ll H_k$) к полностью упорядоченному состоянию (при $H \gg H_k$), причем при $T \rightarrow 0$ этот переход становится скачкообразным.

Модель Изинга допускает кроме магнитной и иные физические интерпретации. Допустим, что каждый узел решетки может быть занят либо атомом сорта А ($\sigma_i = 1$), либо атомом сорта В ($\sigma_i = -1$), причем взаимодействуют друг с другом только соседние атомы. Мы будем при этом считать, что одномерная цепочка находится в растворе, содержащем большое число атомов и того и другого сорта, которые могут адсорбироваться узлами цепочки, так что числа атомов в узлах решетки N_A и N_B не фиксированы, а заданной является только сумма $N_A + N_B = N$. В такой интерпретации мы переходим к уже известному нам бинарному сплаву (одномерному). Обозначим через ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB} энергии взаимодействия двух соседних атомов сорта А друг с другом, сорта В друг с другом и атома А с атомом В соответственно. Имеем тогда для энергии конфигурации $E(C)$ выражение

$$E(C) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}}{4} + \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}}{4} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{4} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (80.17)$$

Вводя обозначения

$$\rho(T) = \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}}{4T}, \quad \theta(T) = \frac{2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{4T}, \quad (80.18)$$

$$\tau(T) = \frac{\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}}{8T},$$

мы убеждаемся, что задача о свойствах бинарной одномерной цепочки полностью эквивалентна задаче о поведении магнитной одномерной цепочки в магнитном поле. При этом соответствие между величинами, характеризующими бинарную и магнитную цепочки, таково:

$$\varepsilon \rightarrow \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}, \quad \varepsilon' \rightarrow \varepsilon_{AB}, \quad \mu_B H \rightarrow \frac{\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}}{4}$$

(мы можем, не нарушая общности, считать $\varepsilon_{BB} > \varepsilon_{AA}$, так что параметр τ , определенный формулой (80.18), положителен, так же как и в магнитной цепочке).

Допустим, что в каждом из N узлов решетки может либо находиться один атом ($\sigma_i = 1$), либо этот узел может быть пустым ($\sigma_i = -1$), и обозначим $-J$ энергию взаимодействия атома, находящегося в произвольном узле, со своим соседом. Мы получаем тогда уже упоминавшуюся ранее модель решеточного газа (одномерного). Энергия конфигурации выразится формулой

$$E(C) = -\frac{J}{4} \sum_{i=1}^N [1 + \sigma_i + \sigma_{i+1} + \sigma_i \sigma_{i+1}]. \quad (80.19)$$

Вводя обозначение $\rho(T) = -J/4T$, получим выражение для статистической суммы Z , полностью эквивалентное (80.10), которое мы имели в случае магнитной цепочки, если переобозначить $\varepsilon = -J/2$, $\varepsilon' = 0$, $\mu_B H = J/2$ (ср. (80.2) и (80.19)).

Все результаты, относящиеся к распределению атомов А и В в бинарной цепочке и к распределению атомов решеточного газа, могут быть получены из соответствующих формул для магнитной цепочки Изинга путем простых преобразований (см. задачу к этому параграфу).

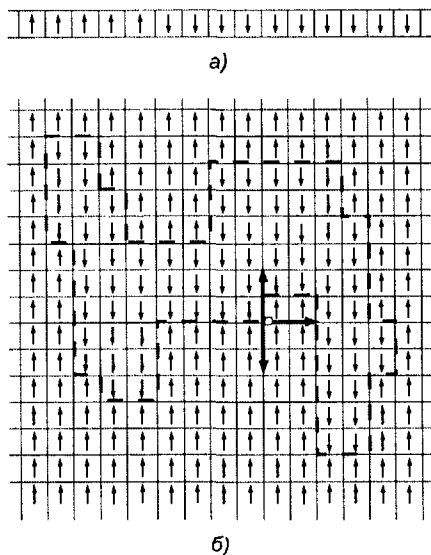


Рис. 106

Мы проведем теперь простое качественное рассуждение, показывающее, что в решетке с числом пространственных измерений, равным двум или большим, существует температура, ниже которой термодинамически выгодно упорядочивание спинов ($\epsilon' > \epsilon$), а в одномерной цепочке эта температура равна нулю.

Рассмотрим сначала одномерную цепочку спинов ($s = 1/2$) в отсутствие магнитного поля и сравним два ее состояния: первое, в котором все спины имеют одинаковое направление, и второе, когда все спины, начиная с некоторого, изменили направление на противоположное (рис. 106, а). Энергия второй конфигурации по сравнению

с первой больше на $\Delta U = \epsilon' - \epsilon$ (возникла одна пара соседних противоположно направленных моментов). Энтропия второй конфигурации с учетом того, что границу между противоположно направленными спинами можно выбрать N способами согласно формуле Больцмана, больше, чем у первой, на $\ln N$. Отсюда для изменения свободной энергии получим $\Delta F = \epsilon' - \epsilon - T \ln N$, так что при любых $T \neq 0$ и макроскопических значениях N величина ΔF отрицательна, и термодинамически выгодно разупорядочивание спинов.

Рассмотрим теперь двумерную решетку и сравним опять две конфигурации — одну с полностью упорядоченными моментами и другую, в которой в макроскопической подобласти, выделенной на рис. 106, б штриховой линией, направление моментов изменилось на противоположное. Обозначим N число звеньев границы между двумя областями. Изменение энергии при переходе от первой конфигурации ко второй равно $N(\epsilon' - \epsilon)$. Число способов, которым можно провести границу из N звеньев, приближенно можно оценить 3^N , так как пока мы находимся достаточно далеко от исходной точки границы, для следующего звена существует три возможных направления, см. рис. 106, б. Следовательно, для изменения свободной энергии получаем $\Delta F = N[\epsilon' - \epsilon - T \ln 3]$. Из этого выражения видно, что при $T > T_k = (\epsilon' - \epsilon) / \ln 3$ величина ΔF положительна и термодинамически выгодно упорядочение магнитных моментов. Ясно, что качественно это рассуждение пригодно и для трехмерной решетки, и это объясняет причину существования фазовых переходов в ферромагнетиках.

Двумерная задача Изинга имеет точное аналитическое решение при $H = 0$, однако довольно сложное и громоздкое. Мы ограничимся приведением основных результатов и отсылаем интересующихся самим решением к литературе [18, 30, 31]. Температура фазового перехода в двумерной модели Изинга определяется соотношением

$$T_k = - \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{\ln(\sqrt{2} - 1)} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{0,44}.$$

Теплоемкость в окрестности критической точки (и выше, и ниже ее) расходится логарифмически $C \sim \ln|\tau|$, так что критические показатели α и α' равны нулю. Спонтанная намагниченность M вблизи от T_k меняется по закону $M \sim \tau^{1/8}$, так что показатель $\beta = 1/8$. Магнитная восприимчивость расходится в критической точке по закону $\chi_m \sim |\tau|^{-7/4}$, так что показатель $\gamma = \gamma' = 7/4$. Нетрудно видеть, что неравенство Рашбрука – Куперсмита и в этом случае вырождается в равенство $\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2$. Наконец, показатель δ в зависимости $M \sim H^\delta$ может быть только приближенно оценен с помощью числовых методов и близок к 15. Поэтому в неравенстве Гриффитса для двумерной модели Изинга с хорошей точностью выполняется равенство $\alpha' + \beta(\delta + 1) \approx 2$.

Трехмерная задача Изинга до сих пор не поддается точному аналитическому расчету. Приближенные оценки дают следующие значения критических показателей: α и $\alpha' \sim 1/8$, $\beta \sim 5/16$, γ и $\gamma' \sim 5/4$ и $\delta \sim 5$, подстановка которых в неравенства Рашбрука – Куперсмита и Гриффитса превращает их в равенства.

Задачи.

1. Вычислить в одномерной задаче Изинга параметр ближнего порядка $Y = \frac{N_{++} + N_{--} - N_{+-}}{nN/2} = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$ и оценить его отклонение от значения $Y = X^2$ в приближении Брэгга – Вильямса.

$$\text{Ответ. } Y = 1 - \frac{2e^{-4\theta}}{\left(\text{ch } 2\tau + \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right) \sqrt{\text{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}.$$

2. Найти внутреннюю энергию, теплоемкость и параметры дальнего и ближнего порядков а) для одномерного бинарного сплава и б) для одномерного решеточного газа.

3. Имеется полупроводник, у которого энергетическая щель зависит от плотности числа электронов в зоне проводимости по закону $\Delta = \Delta_0 - a n$. Показать, что в таком веществе возможен фазовый переход первого рода, и определить температуру перехода T_k и теплоту перехода (эффективные массы электронов и дырок считать одинаковыми и потолок валентной зоны неподвижным).

$$\text{Ответ. } T_k = \left(\frac{\Delta_0}{f(0)aA} \right)^{2/3}, \quad \lambda = - \frac{3\Delta_0/4}{1 - \frac{1}{2} |f'(0)| (\Delta_0 a^2 A^2 / f(0))^{1/3}},$$

где $f(z) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+z} + 1}$, $f(0) = L_{1/2} = 0,673$, $A = 4\pi(2m/h^2)^{3/2}$.

Модель пригодна при условии $\Delta_0 a^2 < \left(\frac{2}{|f'(0)|} \right)^3 \frac{f(0)}{A^2}$.

4. Найти расположение нулей Q -суммы для одномерного решеточного газа. Рассмотреть термодинамический предел.

О т в е т. В комплексной плоскости переменной $z = e^{\mu/T}$ нули Q -суммы определяются соотношением

$$z_n = e^{-\beta J} \left[-1 + 2(1 - e^{-\beta J}) \cos^2 \left(\frac{\theta_n}{2} \right) \pm \right. \\ \left. \pm 2i \sqrt{(1 - e^{-\beta J}) \cos^2 \left(\frac{\theta'_n}{2} \right) \left[1 - (1 - e^{-\beta J}) \cos^2 \frac{\theta_n}{2} \right]} \right],$$

где $e^{i\theta_n}$ ($n = 0, 1, \dots, [N/2]$) — значения корня N -й степени из -1 , $\theta_n = \pi(2n+1)/N$. Нули лежат на окружности с радиусом $e^{-\beta J}$ и не попадают на положительную полуось даже в термодинамическом пределе.

§ 81. Флуктуации и фазовые переходы.

Теория Орнштейна – Цернике. Гипотеза подобия

В § 71, вычисляя флуктуации объема и плотности, мы нашли, что они пропорциональны сжимаемости $(\partial V / \partial P)_T$ и, следовательно, по мере приближения к критической точке $((\partial V / \partial P)_T \rightarrow \infty)$ неограниченно растут. Совершенно так же можно показать, что в магнитной системе флуктуации намагниченности, пропорциональные магнитной восприимчивости κ_m , также возрастают до бесконечности по мере приближения к точке Кюри. Причиной аномального роста флуктуаций в окрестности точки фазового перехода является ослабление „пружинящих“ свойств системы, мерой которых является величина $(\partial P / \partial V)_T$ в случае жидкости и $(\partial H / \partial M)_T$ в случае магнитной системы. Ввиду этого флуктуации плотности жидкости или флуктуации плотности намагниченности в магнетике в окрестности точки перехода коррелируют друг с другом на больших расстояниях и захватывают большие области, чем вдали от критической точки. На опыте это проявляется в аномально сильном рассеянии электромагнитных волн — *критическая опалесценция* — и потока нейтронов жидкостью или системой спинов в состоянии, близком к критическому.

Рассмотрим флуктуации плотности жидкости при фиксированном полном объеме V и постоянной температуре. Вероятность флуктуации согласно формуле (72.1) может быть записана в виде

$$W \sim e^{-\Delta S} \sim e^{-\Delta F/T} \quad (81.1)$$

($\Delta U = 0$ при фиксированных V и T). Считая флуктуации плотности малыми, представим ΔF в виде

$$\Delta F = \int \int d^3 r d^3 r' f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta n(\mathbf{r}') \Delta n(\mathbf{r}). \quad (81.2)$$

Члены первого порядка по $\Delta n(\mathbf{r})$ в этом разложении отсутствуют, так как в пренебрежении флуктуациями свободная энергия должна быть минимальной. Члены второго порядка в (81.2) считаются билинейными по $\Delta n(\mathbf{r})$, а не квадратичными, что означает учет корреляций между флуктуациями плотности в разных точках. Функция $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ для однородной изотропной жидкости зависит только от $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ и заметно отлична от нуля только на расстояниях, меньших радиуса действия молекулярных сил. Переходя в (81.2) к интегрированию по $\rho = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и $\mathbf{R} = (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$, получим

$$\Delta F = \int \int d^2 R d^3 \rho f(\rho) \Delta n\left(\mathbf{R} + \frac{\rho}{2}\right) \Delta n\left(\mathbf{R} - \frac{\rho}{2}\right). \quad (81.3)$$

Учитывая эффективную малость слагаемого $\rho/2$ в аргументах функций $\Delta n(\mathbf{R} \pm \rho/2)$, разложим эти функции в ряд Тейлора

$$\Delta n\left(\mathbf{R} \pm \frac{\rho}{2}\right) = \Delta n(\mathbf{R}) \pm \frac{1}{2} \nabla_i (\Delta n) \rho_i + \frac{1}{8} \nabla_i \nabla_k (\Delta n) \rho_i \rho_k, \quad (81.4)$$

откуда для ΔF с точностью до членов второго порядка малости по ρ_i имеем выражение

$$\begin{aligned} \Delta F = \int \int d^3 R d^3 \rho f(\rho) \left\{ [\Delta n(\mathbf{R})]^2 - \frac{1}{2} \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \nabla_i [\Delta n(\mathbf{R})] \nabla_k [\Delta n(\mathbf{R})] \rho_i \rho_k + \frac{1}{4} \Delta n(\mathbf{R}) \nabla_i \nabla_k [\Delta n(\mathbf{R})] \rho_i \rho_k \right\}. \end{aligned} \quad (81.5)$$

Преобразуя интеграл по $d^3 R$ от третьего слагаемого правой части (81.5) с помощью теоремы Гаусса и отбрасывая не интересующее нас поверхностное слагаемое, получаем

$$\Delta F = \int \int d^3 R d^3 \rho f(\rho) \left\{ [\Delta n(\mathbf{R})]^2 - \frac{1}{2} \nabla_i [\Delta n(\mathbf{R})] \nabla_k [\Delta n(\mathbf{R})] \rho_i \rho_k \right\}$$

и, выполняя интегрирование по ρ с учетом изотропии функции $f(\rho)$, окончательно находим

$$\Delta F = \int d^3 R \left[\frac{a}{2} (\Delta n)^2 + \frac{b}{2} \nabla^2 (\Delta n) \right] = \int d^3 R \Delta F(\mathbf{R}), \quad (81.6)$$

где

$$a = 2 \int f(\rho) d^3 \rho, b \delta_{ik} = - \int f(\rho) \rho_i \rho_k d^3 \rho. \quad (81.7)$$

Постоянная b в этих выражениях заведомо положительна, так как свободная энергия имеет минимум при $n = \text{const}$, $\nabla(\Delta n) = 0$. Таким образом, для свободной энергии единицы объема $\Delta \mathcal{F}$ имеем представление

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{a}{2} (\Delta n)^2 + \frac{b}{2} \nabla^2 (\Delta n).$$

Заметим, что коэффициент a в выражении (81.6) имеет простой физический смысл. Учитывая равенство (22.9) $d\mu = -\tilde{S} dT + n^{-1} dP$ и соотношения $F = \hat{F}n$, $dF_T = \left(\frac{P}{n} + \tilde{F}\right) dn = \mu dn$, имеем

$$a = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T.$$

Так как в критической точке $\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T = -\frac{N}{n^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ обращается в нуль, то коэффициент a в критической точке равен нулю.

Найдем равновесное значение $\Delta n(\mathbf{R})$, пользуясь тем, что функционал (81.6) должен иметь минимальное значение. Уравнение Эйлера для этой задачи принимает вид

$$\nabla^2 (\Delta n) - \frac{a}{b} \Delta n = 0. \quad (81.8)$$

Найдем сферически симметричное решение этого уравнения, считая, что в точке $r = 0$ находится центр флуктуации. Имеем (аналогично с уравнением Дебая в § 66)

$$\Delta n(r) = \text{const} \frac{e^{-r/r_c}}{r}. \quad (81.9)$$

Величина r_c называется *корреляционным радиусом* и равна

$$r_c = \left(\frac{b}{a}\right)^{1/2}. \quad (81.10)$$

Таким образом, вдали от критической точки флуктуации плотности убывают по показательному закону. По мере приближения к критической точке $a \rightarrow 0$, и корреляционный радиус неограниченно растет. При этом флуктуации плотности убывают значительно медленнее ($\sim r^{-1}$). Изложенная здесь теория была в несколько иной форме предложена Орнштейном и Цернике и носит их имена.

В заключение этот параграф мы весьма кратко рассмотрим одно важное направление в теории фазовых переходов, получившее широкое развитие и основанное на так называемой гипотезе подобия, или скейлинге (более подробно см. [26, 32, 33]).

Изложим наиболее наглядное введение гипотезы подобия на примере решетки изинговских спинов с произвольной размерностью d (для линейной цепочки $d = 1$, для плоской $d = 2$, для пространственной $d = 3$). Гамильтониан этой системы равен

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - \mu_B H \sum_i \sigma_i, \quad (81.11)$$

где суммирование в первом слагаемом ведется только по ближайшим соседям. Вблизи от точки Кюри T_k корреляционный радиус становится весьма большим по сравнению с постоянной решетки или, иначе говоря, большие группы магнитных моментов скоррелированы друг с другом. Это позволяет выполнить следующее построение (на рис. 107 оно сделано для плоской решетки $d = 2$). Объединим группы спинов в „ячейки“ с линейным размером $\mathcal{L}l$, где $\mathcal{L} \gg 1$, но $\mathcal{L}l < r_c$. В каждой такой ячейке находится \mathcal{L}^d спинов, а число ячеек в решетке равно N / \mathcal{L}^d . Так как большая группа ячеек находится в области скоррелированных моментов, естественно допустить, что внутри ячейки все моменты ориентированы одинаково, а моменты ячеек ведут себя так же, как моменты отдельных частиц, т. е. могут быть ориентированы либо „вверх“, либо „вниз“. Поэтому каждой ячейке можно приписать переменную θ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N / \mathcal{L}^d$), принимающую, так же как и σ_i , значения ± 1 , и предположить, что гамильтониан \mathcal{H} может быть выражен через θ_α формулой, аналогичной (81.11), но с другими параметрами \tilde{J} и $\mu_B \tilde{H}$:

$$\mathcal{H} = -\tilde{J} \sum_{\alpha,\beta} \theta_\alpha \theta_\beta - \mu_B \tilde{H} \sum_\alpha \theta_\alpha. \quad (81.12)$$

Так как величина \tilde{J} определяет температуру перехода T_k , то переход от J к \tilde{J} эквивалентен изменению величины $\tau = (T_k - T) / T_k$, которая в формализме ячеек станет равной $\tilde{\tau}$.

Гипотеза подобия состоит из двух предположений. Согласно первому предположению термодинамические функции в модели ячеек и в исходной модели узлов подобны друг другу. Например, для потенциала Гиббса с естественными переменными τ и H имеем соотношение

$$\Phi(\tilde{\tau}, \tilde{H}) = \mathcal{L}^d \Phi(\tau, H), \quad (81.13)$$

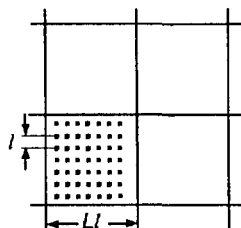


Рис. 107

где $\Phi(\tilde{\tau}, \tilde{H})$ — потенциал Гиббса в расчете на одну ячейку, а $\Phi(\tau, H)$ — в расчете на один узел.

Вторая часть гипотезы подобия устанавливает связь между параметрами $\tilde{\tau}$ и τ , \tilde{H} и H . Эти параметры должны быть пропорциональны друг другу. Это следует из того, что в модели ячеек мы рассматриваем ту же самую физическую систему, только в другой математической формулировке, и она должна оставаться линейной по полю и иметь те же особенности при приближении к критической точке. Коэффициенты пропорциональности в этих соотношениях должны зависеть от параметра подобия \mathcal{L} . Простейшее допущение, которое и делается в гипотезе подобия, заключается в том, что эта зависимость является степенной с показателями x и y :

$$\tilde{\tau} = \mathcal{L}^x \tau, \quad \tilde{H} = \mathcal{L}^y H. \quad (81.14)$$

Объединяя (81.13) и (81.14), получим

$$\Phi(\mathcal{L}^x \tau, \mathcal{L}^y H) = \mathcal{L}^d \Phi(\tau, H). \quad (81.15)$$

Покажем теперь, что из уравнения (81.15) следует, что все критические показатели выражаются через x и y , и убедимся, в частности, в том, что неравенства Рашбрука – Куперсмита и Гриффитса вырождаются в равенства. Дифференцируя (81.15) по H и пользуясь тем, что $(\partial\Phi/\partial H)_\tau = -M$, находим

$$\mathcal{L}^y M(\mathcal{L}^x \tau, \mathcal{L}^y H) = \mathcal{L}^d M(\tau, H). \quad (81.16)$$

Для нахождения критического параметра β положим $H = 0$. Получим из (81.16) $M(\tau, 0) = \mathcal{L}^{y-d} M(\mathcal{L}^x \tau, 0)$. Так как параметр \mathcal{L} в широких пределах $1 \ll \mathcal{L} < r_c / l$ произволен, мы можем выбрать $\mathcal{L} = \tau^{-1/x}$, после чего находим

$$M(\tau, 0) = \tau^{(d-y)/x} M(1, 0),$$

и, следовательно, параметр β в соотношении $M(\tau, 0) \sim \tau^\beta$ равен

$$\beta = (d - y) / x. \quad (81.17)$$

Дифференцируя (81.16) по H и полагая затем $H = 0$, найдем соотношение для восприимчивости $\chi_m = (\partial M / \partial H)_\tau |_{H=0}$:

$$\mathcal{L}^{2y} \chi_m(\mathcal{L}^x \tau, 0) = \mathcal{L}^d \chi_m(\tau, 0).$$

Выбирая $\mathcal{L} = \tau^{-1/x}$ ($\tau > 0$), получим $\chi_m(\tau, 0) = \tau^{(d-2y)/x} \chi_m(1, 0)$, полагая же $\mathcal{L} = (-\tau)^{-1/x}$ ($\tau < 0$), получим в результате (см. (76.6))

$$\gamma' = \gamma = \frac{2y - d}{x}. \quad (81.18)$$

Положив в (81.16) $\tau = 0$, найдем

$$M(0, H) = \mathcal{L}^{y-d} M(0, \mathcal{L}^y H)$$

и, выбирая $\mathcal{L} = H^{-1/y}$, получим $M(0, H) = H^{(d-y)/y} M(0, 1)$, и, следовательно, показатель δ равен

$$\delta = \frac{y}{d-y}. \quad (81.19)$$

Так как параметры β , γ , γ' и δ выражаются через два показателя подобия x и y , между ними должна существовать связь. Легко проверить, что она при любых d имеет вид

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (81.20)$$

Это соотношение называется *равенством Уидома*.

Пользуясь формулой

$$C_H = T(\partial S / \partial T)_H = -T(\partial^2 \Phi / \partial T^2)_H$$

и полагая $H = 0$, получим из (81.15) $\mathcal{L}^{2x} C_H(\mathcal{L}^x \tau, 0) = \mathcal{L}^d C_H(\tau, 0)$, откуда, выбирая $\mathcal{L} = (\pm \tau)^{-1/x}$, находим для показателей α и α' выражение

$$\alpha = \alpha' = \frac{2x-d}{x}. \quad (81.21)$$

Из соотношений (81.17) — (81.19), (81.21) легко видеть, что неравенства Рашбрука — Куперсмита и Гриффитса в теории подобия вытекают из равенства независимо от размерности решетки d .

Мы рассмотрели физическое содержание гипотезы подобия и некоторые ее следствия на примере магнитной системы. Однако важнейшей чертой современного развития этой теории является ее универсальность: применимость ее к весьма широкому классу физических систем. Помимо жидких и магнитных систем можно указать на фазовые переходы в сегнетоэлектриках, упорядочивающихся сплавах, жидком гелии, сверхпроводниках. Общей чертой всех этих систем является возможность введения *локального параметра порядка* $\varphi(\mathbf{r})$. Таким параметром может являться разность плотностей жидкости и пара, плотность намагничивания и плотность поляризации в магнетиках и сегнетоэлектриках, локальное значение параметра $N_{Aa} - N_{Ab}$ в сплавах и т. д. Этот параметр может рассматриваться как некое классическое поле — *поле упорядочения*, подобное звуковому или электромагнитному, причем в каждой точке пространства это поле флуктуирует.

Вблизи от критической точки, когда корреляционный радиус неограниченно растет, детали поведения межатомных сил в области с размером \mathcal{L} , малым по сравнению с r_c , становятся несущественными. Зато весьма важным становится тот факт, что в системе исчезает

единственно существенный с феноменологической точки зрения параметр с размерностью длины r_c . Поэтому при преобразованиях подобия $r \rightarrow \lambda r$ с параметром подобия λ сильно флуктуирующие физические величины $A_i(r)$ должны изменяться также подобным образом с некоторым показателем подобия Δ_i , $A_i(r) \rightarrow \lambda^{\Delta_i} A_i(r)$. В частности, по такому же закону должен преобразовываться и сам параметр порядка $\varphi(r)$. Введенные нами выше параметры x и y и являются частными случаями параметров Δ_i . Самой важной проблемой рассматриваемой теории является общее вычисление показателей Δ_i из микроскопических уравнений. Однако эта задача далеко не является полностью разрешенной и имеются пока лишь отдельные приближенные методы подхода к ее решению (см. [32, 34]).

Задачи.

1. Доказать в рамках гипотезы подобия для магнитной системы равенства $\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1)$ и $(2 - \alpha - \gamma)\delta = 2 - \alpha + \gamma$.

2. Щелевые показатели Δ_n определяются для магнетика формулами

$$(\partial^n \Phi / \partial H^n)_T \sim \tau^{-\Delta_n} (\partial^{n-1} \Phi / \partial H^{n-1})_T.$$

Показать, что в теории, основанной на гипотезе подобия, щелевые показатели Δ_n не зависят от n .

Ответ. $\Delta_n = y/x$.

3. Ввести показатель ζ , определяемый соотношением $S(M) \sim M^{\zeta+1}$ ($T = T_c$, $M \rightarrow 0$). Найти показатель ζ в рамках гипотезы подобия и доказать равенство

$$(2 - \alpha')\zeta + 1 = (1 - \alpha')\delta.$$

Ответ. $\zeta = \frac{y-x}{d-y}$.

Часть III. ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

До сих пор мы рассматривали равновесные состояния и процессы в макроскопических системах. В этой части мы переходим к значительно более сложной задаче — изучению *неравновесных* состояний и процессов. При решении этой задачи также возможны два принципиально различных подхода: феноменологический и микроскопический.

В первом случае задача заключается в установлении связей между макроскопическими параметрами без использования в явном виде атомно-молекулярных представлений. Однако в отличие от термодинамики равновесных процессов в *неравновесной термодинамике* основную роль играют *потоки* различных термодинамических величин — массы, энергии, импульса, энтропии, заряда и т. д., которые отсутствуют в равновесных состояниях. Установление связей между потоками различных величин и между коэффициентами, фигурирующими в этих соотношениях, и является основным содержанием термодинамики неравновесных процессов.

Наряду с этим существует и второй метод изучения неравновесных процессов, представляющий собой дальнейшее развитие и обобщение методов статистической физики. Этот метод — *кинетический* — основан на атомно-молекулярных представлениях и использует введенное в статистической физике описание состояния с помощью функций распределения. Функции распределения в неравновесном состоянии отнюдь не совпадают с найденными в статистической физике равновесными функциями распределения и в общем случае нестационарных состояний зависят от времени. Кроме того, неравновесные функции распределения могут зависеть от координат, даже в отсутствие внешних полей, тогда как в равновесном состоянии при отсутствии внешних полей распределение является однородным в пространстве.

Основными проблемами кинетики являются, во-первых, нахождение уравнений, определяющих изменение функции распределения в пространстве и во времени, и, во-вторых, установление связей между микро- и макроскопическими величинами, а именно между функцией распределения и потоками.

Нахождение функции распределения для неравновесных состояний представляет собой задачу более сложную, чем нахождение функции распределения в равновесном состоянии.

Если для систем в равновесном состоянии существует универсальное решение задачи — распределение Гиббса, то в неравновесных состояниях индивидуальные особенности той или иной системы и многообразие возможных внешних воздействий на нее сказываются настолько сильно, что никакой универсальной формулы для функции распределения получить не удастся. Более того, даже кинетическое уравнение, описывающее изменение функции распределения во времени и пространстве, удастся получить только в некоторых предельных случаях, сделав более или менее сильные предположения.

Круг конкретных задач кинетики и неравновесной термодинамики довольно широк. К ним относятся, во-первых, проблемы *релаксации*, т. е. перехода от заданного начального неравновесного состояния в равновесное, во-вторых, задачи о поведении макроскопических систем в *быстропеременных полях*, характерное время изменения которых мало по сравнению с временами релаксации параметров системы, так что термодинамическое равновесие не успевает устанавливаться, в-третьих, неравновесные, но *стационарные* процессы, при которых градиенты параметров системы поддерживаются постоянными искусственно за счет подвода тепла, вещества, заряда и др. к границам образца. К таким процессам относятся, например, явления *переноса* — диффузия, теплопроводность, вязкость, электропроводность.

До недавнего времени в кинетике и неравновесной термодинамике рассматривались, главным образом, слабо неравновесные состояния. Однако в последние годы быстрое развитие получила термодинамика сильно неравновесных состояний в открытых системах, обменивающихся со средой веществом и энергией, имеющая первостепенное значение для биофизики — термодинамика живых организмов.

Кинетический подход к изучению неравновесных процессов является более глубоким и должен давать обоснование формальным методам неравновесной термодинамики. В последующих параграфах главы IX, §§ 82—96, мы рассмотрим основные методы классической кинетики, в § 97 кратко опишем некоторые методы квантовой кинетики, а глава X будет посвящена изложению основ феноменологической неравновесной термодинамики.

Глава IX. КИНЕТИКА

§ 82. Уравнение Смолуховского.

Принцип детального равновесия

Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в неравновесном состоянии. Вернемся вновь к понятию μ -пространства (см. § 33), координатами которого являются три проекции радиуса-вектора r и три про-

екции вектора импульса p . Состояние газа в целом характеризуется совокупностью N изображающих точек в шестимерном μ -пространстве, перемещающихся по своим фазовым траекториям.

Введем плотность изображающих точек, или функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, которая в общем случае неравновесной системы зависит как от координат и импульсов \mathbf{r} и \mathbf{p} , так и от времени t .

Пространственная плотность числа частиц $n = n(\mathbf{r}, t)$ связана с функцией распределения f соотношением

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 p. \quad (82.1)$$

Для плотности числа частиц $n(\mathbf{p}, t)$ в пространстве импульсов аналогично получим

$$n(\mathbf{p}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r. \quad (82.2)$$

Функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ нормирована условием

$$\int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r d^3 p = N, \quad (82.3)$$

где N — полное число частиц газа.

Нахождение функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ составляет одну из важнейших задач физической кинетики. Знание функции распределения позволяет решить широкий класс задач, относящихся к неравновесным состояниям системы. К числу таких задач относится вычисление *кинетических коэффициентов* в явлениях переноса — теплопроводности, диффузии и т. д.

Пусть, например, ψ — некая аддитивная физическая величина, отнесенная к одной молекуле — кинетическая энергия молекулы, ее импульс и др. Тогда выражения

$$\bar{\psi} = \frac{\int f \psi d^3 p}{\int f d^3 p}, \quad \psi_{ui} = \frac{\int f \frac{p_i}{m} \psi d^3 p}{\int f d^3 p} \quad (82.4)$$

представляют собой пространственную плотность и плотность потока для макроскопической величины ψ .

В классической кинетике метод рассмотрения неравновесных процессов существенно зависит от того, является ли газ „плотным“ или „разреженным“. Установим критерий, позволяющий определить более точно эти понятия.

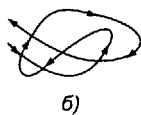
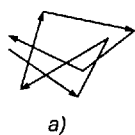
Мы ограничимся в §§ 82—88 рассмотрением газов, состоящих из нейтральных частиц. В этом случае силы молекулярного взаимодействия быстро спадают с увеличением расстояния между молекулами и существует достаточно определенный радиус действия сил межмоле-

кулярного взаимодействия r_0 . Величина r_0 зависит от температуры, но эта зависимость при не слишком высоких температурах является довольно слабой, и мы можем считать r_0 постоянной порядка (10^{-7} — 10^{-8}) см. Действительно, r_0 следует определить как то расстояние между молекулами, на котором потенциальная энергия их взаимодействия становится одного порядка с их средней кинетической энергией $\sim T$. Усредненная по направлениям потенциальная энергия сил притяжения между молекулами обратно пропорциональна r^6 , поэтому $r_0 \sim T^{-1/6}$. Пока расстояние между двумя молекулами превышает r_0 , они двигаются только под действием внешнего поля (если таковое присутствует), и только на расстояниях, меньших r_0 , взаимодействие между молекулами существенно меняет характер их движения.

Допустим, что газ настолько разрежен, что длина свободного пробега молекулы λ много больше радиуса действия межмолекулярных сил и соответственно время свободного пробега τ много больше времени взаимодействия двух молекул τ_0 . Так как длина свободного пробега имеет порядок величины $1/nr_0^2$, где n — плотность числа молекул, то критерий применимости этого приближения имеет вид $1/nr_0^2 \gg \tau_0$ или $n \ll r_0^{-3}$.

Согласно принятой оценке $r_0 \sim 10^{-7}$ — 10^{-8} см, откуда $n \ll \ll (10^{21}$ — $10^{24})$ см $^{-3}$. В этом случае можно ввести понятие „столкновения“ молекул, понимая под этим процессом изменения движения каждой из молекул, происходящие за то время, которое одна из молекул проводит в сфере действия второй. Мы можем в силу неравенства $\tau \gg \tau_0$ считать процесс столкновения мгновенным. Так как скорости молекул конечны, то изменение координат молекул за время столкновения $\Delta x_i = v_i \tau_0$ может считаться равным нулю, но изменение проекции скорости или импульса молекул $\Delta v_i = w_0 \tau_0$ и $\Delta p_i = F_i \tau_0$ имеет конечное значение. Мы должны считать, что при $\tau_0 \rightarrow 0$ ускорение w_i и сила взаимодействия молекул F_i неограниченно возрастают, так что произведения $w_i \tau_0$ и $F_i \tau_0$ стремятся к конечному пределу.

Таким образом, в этом приближении (рис. 108, а) столкновение сопровождается лишь скачкообразным изменением импульса обеих молекул. В момент столкновений фазовая изображающая точка молекулы в μ -пространстве, благодаря скачкообразному изменению импульса, скачком переходит из одного положения в другое, и в силу



этого уравнение непрерывности для функции распределения в μ -пространстве в принятом приближении несправедливо. Это значит, что в μ -пространстве существуют источники и стоки функции распределения, мощность которых определяется столкнове-

Рис. 108

ниями между молекулами. Описанное выше приближение будет подробно рассмотрено в §§ 85—87.

В противоположном предельном случае плотных газов ($nr_0^3 \approx 1$) (рис. 108, б) $\lambda \leq M_0$, $\tau \leq \tau_0$. Очевидно, в этом случае понятие столкновения вообще теряет смысл, так как молекула все время находится внутри сферы действия соседних молекул. Этот предельный случай и будет рассмотрен далее.

Ввиду того, что каждая частица одновременно взаимодействует с очень большим числом соседей, влияние ее на распределение остальных частиц крайне незначительно. Тем самым нахождение функции распределения частиц системы сводится к задаче о движении одной частицы в поле, созданном остальными частицами. Благодаря движению частиц это поле флуктуирует, и движение выбранной частицы является *стохастическим* (вероятностным). Для таких случайных процессов можно ввести понятие вероятности перехода частицы из точки x в элемент объема dy вблизи точки y за время τ . Символами x и y мы обозначаем точки, символом dy — элемент объема μ -пространства. Обозначая $W(y, x | \tau, t)$ плотность вероятности перехода из точки x в точку y за время τ , для вероятности перехода получим

$$dw = W(y, x | \tau, t) dy, \quad (82.5)$$

где t есть время выхода изображающей точки из x .

Заметим, что формула (82.5) уже включает в себе некоторую гипотезу о ходе процесса. Дело в том, что в общем случае вероятность перехода из x в y может зависеть не только от аргументов, указанных в (82.5), но и от предшествующей истории частицы — от координат и импульсов в моменты времени, предшествующие t . Если корреляция существует только между двумя последовательными событиями, то такие процессы называются *цепями Маркова*. Другими словами, в марковских процессах вероятность перехода из одной точки в другую не зависит от предыстории процесса, т. е. частица не обладает „памятью“. Марковская модель с очень хорошей степенью точности описывает кинетические процессы в газе с большой плотностью.

Рассмотрим последовательный переход частицы из x в y через точку z за время $t + \tau$, где t есть время перехода из x в z , а τ — время перехода из z в y .

Поскольку процессы перехода из x в z и из z в y независимы, то для вероятности перехода из x в интервал dy через определенную с точностью до dz промежуточную точку получим выражение

$$W(y, z | \tau, t_0 + t) W(z, x | t, t_0) dz dy.$$

Для того чтобы найти $W(y, x | t + \tau, t_0)$, достаточно проинтегрировать это произведение по всем положениям промежуточной точки z . Как видно из рис. 109, при любом выборе промежуточного времени $t_0 + t$ мы перебираем все фазовые траектории, выходящие из точки x в момент времени t_0 и приходящие в y в момент времени $t_0 + t + \tau$. Для функции W мы получаем нелинейное интегральное уравнение

$$W(y, x | t + \tau, t_0) = \int dz W(y, z | \tau, t_0 + t) W(z, x | t, t_0), \quad (82.6)$$

которое называется *уравнением Смолуховского*.

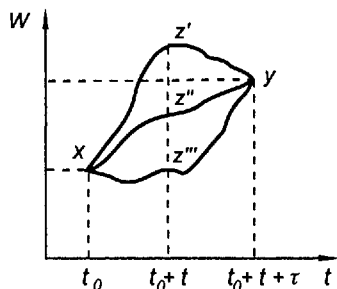


Рис. 109

Следует подчеркнуть, что при выводе этого уравнения мы пользовались лишь определением вероятности перехода для марковского процесса и теоремами умножения и сложения вероятностей. В связи с этим уравнение Смолуховского имеет весьма общий характер и область его применимости весьма широка.

Введем теперь важный физический закон, называемый *принципом детального равновесия*. Законы, определяющие изменение микросостояний системы во времени, — это либо законы классической механики, либо законы квантовой механики. В случае замкнутой системы и те и другие законы симметричны по отношению к изменению знака времени — замене t на $-t$.

В классической механике это следует из того, что основное ее уравнение

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i$$

второго порядка по отношению ко времени. Поэтому при замене t на $-t$ левая часть этого уравнения инвариантна, а правая часть вообще не содержит t явно.

В квантовой механике бесспиновых частиц это следует из того, что замена t на $-t$ превращает уравнение Шредингера для волновой функции $\psi(q_i, t)$ системы

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi$$

в уравнение для комплексно сопряженной функции

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi^*$$

(для системы частиц, не имеющих спина, гамильтониан \mathcal{H} веществен). Комплексно сопряженная волновая функция $\psi^*(q_i, t)$ описывает то же самое состояние, что и $\psi(q_i, t)$, но с измененным знаком вектора плотности тока вероятности \mathbf{j} . С другой стороны, при замене t на $-t$ начальное и конечное состояния системы меняются местами. Поэтому вероятности прямого и обратного перехода $x \rightarrow y$ и $y \rightarrow x$ должны быть одинаковыми, и функция $W(y, x | \tau, t)$ должна быть симметричной по первой паре аргументов

$$W(y, x | \tau, t) = W(x, y | \tau, t). \quad (82.7)$$

Это утверждение и называется принципом детального равновесия.

Этот принцип в такой форме выведен для замкнутой системы частиц без спина, причем он остается справедливым и в том случае, если система находится в не зависящем от времени внешнем поле — все предшествующие рассуждения остаются справедливыми и в этом случае. В случае системы частиц, имеющих спиновые моменты, соотношение (82.7) уже не является справедливым. Можно, однако, доказать (см., например, [35, 36]), что в этом случае принцип детального равновесия справедлив для вероятностей, усредненных по спинам начального и конечного состояний.

Заметим, наконец, что название „принцип детального равновесия“ связано с тем, что равенство (82.7) справедливо для любых двух пар точек x, y , и динамическое равновесие чисел заполнения поддерживается переходами из x в y и из y в x непосредственно по схеме $x \rightleftharpoons y$, а не по схеме $x \xrightarrow{z} y$ посредством промежуточных состояний z .

§ 83. Уравнение Фоккера – Планка. Броуновское движение

Полученное в предыдущем параграфе интегральное уравнение Смолуховского (82.6) можно преобразовать в линейное дифференциальное уравнение. Мы будем следовать методу, предложенному Понтрягиным.

Запишем уравнение (82.6) в виде

$$W(y, x | t + \tau, 0) = \int dz W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0), \quad (83.1)$$

положив $t_0 = 0$.

Введем функцию $g(x)$, интегрируемую в μ -пространстве и удовлетворяющую граничным условиям: функция $g(x)$ и все ее производные любого порядка обращаются в нуль при $|x| \rightarrow \infty$

$$g(x) \rightarrow 0, \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \rightarrow 0, \dots \quad (83.2)$$

Умножим уравнение (83.1) на $g(y)$ dy и проинтегрируем по всем значениям y :

$$\int W(y, x | t + \tau, 0) g(y) dy = \int \int W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0) g(y) dy dz. \quad (83.3)$$

Разложим в правой части этого уравнения $g(y)$ в ряд Тейлора по степеням $(y_i - z_i)$

$$g(y) = g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i} (y_i - z_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} (y_i - z_i)(y_k - z_k) + \dots$$

(по повторяющимся индексам подразумевается суммирование от 1 до б). Подставив это разложение в правую часть (83.3), получим

$$\int W(y, x | t + \tau, 0) g(y) dy = \int \int \left[g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i} (y_i - z_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} (y_i - z_i)(y_k - z_k) + \dots \right] W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0) dy dz. \quad (83.4)$$

Интегрируя первый член в правой части по y и учитывая условие нормировки $\int W(y, x | \tau, t) dy = 1$, мы можем переписать (83.4) в виде

$$\int g(y) \frac{W(y, x | t + \tau, 0) - W(y, x | t, 0)}{\tau} dy - \int a_i^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial g}{\partial z_i} \times \times W(z, x | t, 0) dz - \frac{1}{2} \int b_{ik}^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} W(z, x | t, 0) dz - \dots = 0, \quad (83.5)$$

где введены обозначения

$$a_i^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i) W(y, z | \tau, t) dy,$$

$$b_{ik}^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i)(y_k - z_k) W(y, z | \tau, t) dy,$$

.....

Шестимерный вектор $a_i^{(\tau)}(z, t)$ есть средняя скорость изображающей точки в μ -пространстве за время τ в точке z и в момент времени t . Шестимерный тензор $b_{ik}^{(\tau)}(z, t)$ представляет собой функцию корреляции между i -й и k -й проекциями смещения изображающей точки за время τ , отнесенную к единице времени, а след этого тензора дает средний квадрат смещения изображающей точки за время τ , отнесенный к единице времени:

$$b_{ii}^{(\tau)} = \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i)^2 W(y, z | \tau, t) dy.$$

Очевидно, следующие коэффициенты разложения (83.5) представляют собой корреляции и средние степени смещения изображающей точки более высокого порядка. Мы будем в дальнейшем считать, что для малых значений τ последующие члены разложения малы по сравнению с первыми двумя, и будем их отбрасывать, так как для малых τ вероятность больших перемещений $(y_i - z_i)$ мала, и чем выше степень n , в которой разность $(y_i - z_i)$ входит в подынтегральную функцию, тем меньше соответствующий корреляционный коэффициент.

Перейдем теперь в (83.5) к пределу $\tau \rightarrow 0$ и обозначим

$$a_i(z, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} a_i^{(\tau)}(z, t), \quad b_{ik}(z, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} b_{ik}^{(\tau)}(z, t).$$

Второе и третье слагаемые преобразуем при этом так:

$$\int a_i(z, t) W(z, x | t, 0) \frac{\partial g}{\partial z_i} dz = \int \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i} [a_i(z, t) W(z, x | t, 0) g(z)] - \right. \\ \left. - g(z) \frac{\partial}{\partial z_i} [W(z, x | t, 0) a_i(z, t)] \right\} dz, \quad (83.6)$$

$$\frac{1}{2} \int b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0) \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} dz = \\ = \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i} \left[b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0) \frac{\partial g}{\partial z_k} \right] - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial z_k} \left[g(z) \frac{\partial}{\partial z_i} b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0) \right] + \right. \\ \left. + g(z) \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_k} [b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0)] \right\} dz. \quad (83.7)$$

Первое слагаемое в правой части (83.6) и первые два слагаемых в (83.7) могут быть преобразованы с помощью теоремы Гаусса в интеграл по бесконечно удаленной граничной поверхности, тогда они исчезнут вследствие граничных условий (83.2). Переобозначая в оставшихся слагаемых переменную интегрирования через y , получим из (83.5)

$$\int g(y) \left\{ \frac{\partial W(y, x | t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [W(y, x | t, 0) a_i(y, t)] - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [W(y, x | t, 0) b_{ik}(y, t)] \right\} dy = 0,$$

откуда, ввиду произвольности функции $g(y)$, при любых конечных y имеем уравнение

$$\frac{\partial W(y, x | t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [W(y, x | t, 0) a_i(y, t)] - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [W(y, x | t, 0) b_{ik}(y, t)] = 0. \quad (83.8)$$

Уравнение (83.8) называется уравнением *Фоккера – Планка*, или мономолекулярным кинетическим уравнением. Последнее наименование отражает тот факт, что задачу о коллективном движении частиц системы мы свели к задаче о блуждании одной частицы при усреднении по расположениям остальных частиц.

Выясним, как связана плотность вероятности перехода $W(y, x | \tau, t)$ с функцией распределения $f(r, p, t) = f(x, t)$. Пусть при $t = 0$ функция распределения в точке x μ -пространства равна $f(x, 0)$. Для изменения числа частиц в объеме dx за время t , т. е. разности между числом частиц, ушедших из объема dx за время t и пришедших в объем dx за то же время, имеем

$$[f(x, t) - f(x, 0)] dx = dx \int [W(x, z | t, 0) f(z, 0) - W(z, x | t, 0) f(x, 0)] dz.$$

Сокращая на dx и учитывая условие нормировки $\int W(z, x | t, 0) dz = 1$, получаем уравнение

$$f(x, t) = \int W(x, z | t, 0) f(z, 0) dz, \quad (83.9)$$

которое показывает, что умножение на $W(x, z | t, 0)$ и интегрирование по z эквивалентно одновременному сдвигу в μ -пространстве на вектор $(x - z)$ и во времени на отрезок t .

Умножая уравнение (83.8) на $f(x, 0)$ и интегрируя по x , получим уравнение Фоккера – Планка для функции распределения $f(y, t)$:

$$\frac{\partial f(y, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [f(y, t) a_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [f(y, t) b_{ik}(y, t)] = 0.$$

Мы можем переписать последнее уравнение в форме уравнения непрерывности в μ -пространстве

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial j_k}{\partial y_k} = 0,$$

где компоненты шестимерного вектора плотности тока равны

$$j_k = a_k(y, t) f(y, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y_i} [b_{ik}(y, t) f(y, t)]. \quad (83.10)$$

Такая запись уравнения Фоккера – Планка открывает путь к некоторым обобщениям. Будем символами x, y, \dots обозначать не точки μ -пространства, а точки трехмерного пространства. Рассуждения, приведшие нас к уравнению Фоккера – Планка, сохраняют силу и в этом случае, и мы получим уравнение (83.9) с плотностью тока (83.10), но в трехмерном пространстве. Вектор a_k представляет собой в этом случае обычную скорость частицы v , а тензор b_{ik} — функцию корреляции между смещениями частицы в направлениях координатных осей.

Рассмотрим газ в отсутствие внешнего поля. В этом случае вследствие однородности пространства и времени плотности вероятности перехода может зависеть только от расстояния между точками и не должна зависеть от времени

$$W(y, x | \tau, t) = W(|y - x|, \tau).$$

Имеем поэтому для $a_i(y, t)$, $b_{ik}(y, t)$

$$\begin{aligned} a_i(y, t) &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|y - x|, \tau)(y_i - x_i) dx = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|z|, \tau) z_i dz = 0 \end{aligned}$$

в силу нечетности подынтегральной функции и

$$b_{ik}(y, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|y - x|, \tau)(y_i - x_i)(y_k - x_k) dx = b \delta_{ik},$$

где

$$b = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|z|, \tau) z_k^2 dz = \text{const.}$$

Уравнение Фоккера – Планка принимает тогда вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} b \nabla^2 f$$

и с точностью до обозначений совпадает с уравнением диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f.$$

Отсюда имеем соотношение Эйнштейна между коэффициентом b и коэффициентом диффузии D :

$$b = 2D.$$

Будем теперь понимать под x координаты не молекулы газа, а броуновской частицы, взвешенной в газе или жидкости. Нетрудно понять, что уравнение Фоккера – Планка описывает приближенно блуждание частицы и в этом случае. Тогда, пользуясь формулой для коэффициента $b_{ii}^{(\tau)}$, справедливой для трехмерного случая, получим выражение

$$\overline{\Delta x^2} = 3b \tau = 6D \tau,$$

согласно которому средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени.

В случае, если броуновские частицы находятся во внешнем поле, то первое слагаемое в правой части выражения тока (83.10) также отлично от нуля. Пренебрегая зависимостью коэффициента b от координат, что строго справедливо для однородных полей и приближенно справедливо для неоднородных полей на небольших отрезках, получим для тока \mathbf{j} выражение

$$\mathbf{j} = a\mathbf{f} - \frac{1}{2} b \nabla f.$$

В равновесном состоянии распределение частиц описывается формулой Больцмана

$$f = f_0 e^{-u(x, y, z)/T},$$

а ток \mathbf{j} равен нулю, и, следовательно, мы имеем

$$\mathbf{j} = f_0 \left(\mathbf{a} + \frac{1}{2} \frac{b \nabla u(x, y, z)}{T} \right) e^{-u(x, y, z)/T} = f_0 \left(\mathbf{a} - \frac{b \mathbf{F}}{2T} \right) e^{-u(x, y, z)/T} = 0,$$

$$\mathbf{a} = \frac{b \mathbf{F}}{2T} = \frac{D \mathbf{F}}{T} = q \mathbf{F},$$

где $q = D/T$ — подвижность, $\mathbf{F} = -\nabla u$ — сила.

Мы получили закон Стокса для сопротивления вязкой жидкости движению частицы, согласно которому сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости. Для частиц сферической формы имеем (см., например, [37])

$$q = 1 / 6\pi\eta r,$$

где η — коэффициент вязкости и r — радиус частицы. Формула для среднего квадрата смещения принимает теперь вид

$$\overline{\Delta x^2} = kT/\pi\eta r.$$

Эта формула дала в свое время одну из первых возможностей измерения постоянной k и числа Авогадро $N_A = R/k$ и подтвердила реальность существования атомов.

Задача.

Вывести уравнение Фоккера – Планка для трехмерной плотности броуновских частиц $f(r, t)$, считая, что на броуновские частицы действует сила трения, пропорциональная скорости $-\gamma v$, и что в каждой точке плотность силы трения и внешней силы уравновешивается градиентом давления $-f(\gamma v + \nabla U) = \nabla P = \nabla(fT)$.

$$\text{О т в е т. } \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{\gamma} \nabla(fF) - \frac{1}{\gamma} \nabla^2(fT) = 0.$$

§ 84. Уравнение кинетического баланса. Вывод формулы Планка по Эйнштейну

Вернемся к уравнению, связывающему функцию $f(x, t)$ с вероятностью перехода $W(y, x | \tau, t)$.

Разложим плотность вероятности перехода $W(y, x | \tau, t)$ при малых τ по степеням τ . Ограничиваясь двумя первыми членами разложения, получаем

$$W(y, x | \tau, t) = \Phi(y, x, t) + \tau P(y, x, t); \quad (84.1)$$

$P(y, x, t)$ есть вероятность перехода из точки x в точку y в момент времени t за единицу времени, а $\Phi(y, x, t)$ есть вероятность „мгновенного“ перехода из x в y .

Так как за нулевой промежуток времени частица не может покинуть точку x , член нулевой степени по τ может быть записан в виде

$$\Phi(y, x, t) = A(y, t) \delta(y - x). \quad (84.2)$$

Из условия нормировки

$$\int W(y, x | \tau, t) dy = 1 \quad (84.3)$$

находим, подставив (84.1),

$$A(x, t) = 1 - \tau \int P(y, x, t) dy. \quad (84.4)$$

Используя (84.4), получим выражение для плотности вероятности перехода

$$W(y, x | \tau, t) = \{1 - \tau \int P(z, y, t) dz\} \delta(y - x) + \tau P(y, x, t). \quad (84.5)$$

Запишем полученное ранее соотношение (83.9) в виде

$$f(y, t + \tau) = \int W(y, x | \tau, t) f(x, t) dx.$$

Подставляя сюда (84.5) и переходя к пределу $\tau \rightarrow 0$, получим после простых выкладок следующее уравнение:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int [P(x, z, t) f(z, t) - P(z, x, t) f(x, t)] dz. \quad (84.6)$$

Левая часть полученного выражения дает изменение плотности числа частиц в точке x в момент времени t за единицу времени. Это изменение обусловлено приходом частиц в точку x из всех остальных точек z (первое слагаемое правой части) и уходом частиц из точки x (второе слагаемое). Поэтому уравнение (84.6) носит название *уравнения кинетического баланса*.

Мы можем перейти в уравнении кинетического баланса от классического описания состояний в μ -пространстве к квантовомеханическим дискретным состояниям. В этом случае мы должны будем заменить функцию распределения $f(x, t)$ числом частиц в i -м состоянии $N_i(t)$, а вероятность $P(x, z, t)$ перехода за единицу времени из точки z в точку x вероятностями P_{ik} перехода из k -го состояния в i -е. Тогда уравнение (84.6) примет вид

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{k \neq i} (P_{ik} N_k - P_{ki} N_i). \quad (84.7)$$

Если система является замкнутой, то имеет место принцип детального равновесия, который для вероятностей перехода, отнесенных к единице времени, запишется в виде

$$P(x, y, t) = P(y, x, t), \quad (84.8)$$

или

$$P_{ik}(t) = P_{ki}(t). \quad (84.9)$$

Как мы уже упоминали, для частиц со спином под $P(x, y, t)$ или $P_{ik}(t)$ следует понимать вероятности, усредненные по спинам начального и конечного состояний.

Заметим, что в общем случае вероятности перехода $P(x, z, t)$ или $P_{ik}(t)$ являются функциями чисел заполнения $f(x, t)$ или $N_i(t)$. Поэтому внешняя простота уравнений (84.6), (84.7) является кажущейся, и эти уравнения представляют собой в общем случае нелинейные интегро-дифференциальные уравнения, приближенное решение которых возможно лишь в простейших случаях при более или менее сильных предположениях.

Рассмотрим в качестве простого иллюстрирующего примера идеальный газ, состоящий из атомов, имеющих всего два невырожденных уровня энергии ε_1 и ε_2 . Пусть газ находится в контакте с термостатом, воздействие которого на газ индуцирует переходы атомов из одного состояния в другое. Вследствие того, что переходы вызываются не столкновениями атомов, а внешним воздействием, будем считать, что вероятности перехода P_{12} и P_{21} не зависят от чисел заполнения и от времени. Заметим, что поскольку газ представляет собой незамкнутую систему, то принцип детального равновесия несправедлив, т. е. $P_{12} \neq P_{21}$.

Уравнения кинетического баланса имеют вид

$$\frac{dN_1}{dt} = P_{12}N_2 - P_{21}N_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = P_{21}N_1 - P_{12}N_2. \quad (84.10)$$

Ищем решение системы в виде $N_i = C_i e^{\alpha t}$, тогда

$$(\alpha + P_{21})C_1 - P_{12}C_2 = 0, \quad -P_{21}C_1 + (\alpha + P_{12})C_2 = 0. \quad (84.11)$$

Условием существования нетривиального решения этой системы является равенство нулю определителя

$$\alpha[\alpha + P_{12} + P_{21}] = 0,$$

откуда имеем два корня

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = -P_{12} - P_{21}. \quad (84.12)$$

Первое решение дает равновесное состояние

$$N_1^{(1)} = C_1, \quad N_2^{(1)} = C_2 = C_1 \frac{P_{21}}{P_{12}},$$

причем в силу условия $N_1 + N_2 = N$ имеем

$$N_1^{(1)} = \frac{NP_{12}}{P_{12} + P_{21}}, \quad N_2^{(1)} = \frac{NP_{21}}{P_{12} + P_{21}}.$$

Второе решение дает экспоненциально спадающие отклонения от стационарного состояния

$$N_{1,2}^{(2)} = \pm ne^{-(P_{12} + P_{21})t},$$

и, следовательно, общее решение описывает релаксационный процесс приближения к стационарному режиму

$$N_1 = \frac{NP_{12}}{P_{12} + P_{21}} + ne^{-t/\tau}, \quad N_2 = \frac{NP_{21}}{P_{12} + P_{21}} - ne^{-t/\tau}, \quad (84.13)$$

где n определяется начальными условиями ($n = N_1 - N_1^{(1)} = N_2^{(1)} - N_2$ при $t = 0$), а время релаксации равно $\tau = 1 / (P_{12} + P_{21})$. Заметим, что $P_{12}/P_{21} = N_1^{(1)} / N_2^{(1)}$.

Если газ не вырожден, то, пользуясь распределением Максвелла – Больцмана, находим

$$\frac{P_{12}}{P_{21}} = e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/T}.$$

Если $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ и $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / T \gg 1$, то $P_{21} \ll P_{12}$ и $\tau \approx 1 / P_{12}$.

Рассмотрим теперь более сложный случай системы атомов, находящихся в равновесии с электромагнитным излучением. Эта задача была рассмотрена А. Эйнштейном (1916 г.), который дал кинетическое доказательство формулы Планка для энергии светового излучения.

Рассмотрим атомы, находящиеся в состояниях с энергиями ε_i и ε_k (мы не ограничиваемся более случаем двухуровневой системы), и в согласии с принципом детального равновесия приравняем числа переходов за единицу времени $i \rightarrow k$ и $k \rightarrow i$. Будем считать $\varepsilon_i > \varepsilon_k$, так что переходы $i \rightarrow k$ происходят с излучением энергии $\varepsilon_i - \varepsilon_k$, а переходы $k \rightarrow i$ с поглощением такого же количества энергии.

Число переходов с поглощением пропорционально $\rho(\nu, T)$ — плотности световой энергии частоты ν , соответствующей переходу $i \rightleftharpoons k$ и числу атомов в k -м состоянии (N_k). Обозначая коэффициент пропорциональности через B_{ki} , получим для числа n_{ki} переходов $k \rightarrow i$ выражение

$$n_{ki} = B_{ki} N_k \rho(\nu, T). \quad (84.14)$$

Обратные переходы $i \rightarrow k$, т. е. переходы с излучением, могут происходить самопроизвольно (спонтанное излучение). Число таких переходов пропорционально числу атомов с энергией ε_i :

$$n_{ik}^{\text{сп}} = A_{ik} N_i, \quad (84.15)$$

где A_{ik} — коэффициент спонтанного излучения.

Гипотеза, введенная Эйнштейном, заключается в том, что помимо процессов спонтанного излучения существуют процессы излучения, индуцированные уже имеющимся излучением частоты ν . Для этих индуцированных переходов излучение частоты ν играет роль спускового механизма, и они отсутствуют, если плотность энергии излучения с частотой ν равна нулю. Очевидно, число индуцированных переходов $n_{ik}^{\text{инд}}$ пропорционально плотности энергии излучения $\rho(\nu)$ и числу атомов с энергией ε_i :

$$n_{ik}^{\text{инд}} = B_{ik} \rho(\nu) N_i, \quad (84.16)$$

где B_{ik} — коэффициент индуцированного излучения. В стационарном состоянии имеем

$$n_{ki} = n_{ik}^{\text{сп}} + n_{ik}^{\text{инд}}, \quad (84.17)$$

или

$$B_{ki} N_k \rho(\nu, T) = A_{ik} N_i + B_{ik} N_i \rho(\nu, T). \quad (84.18)$$

В состоянии равновесия числа N_i и N_k должны удовлетворять распределению Максвелла – Больцмана, так как газ атомов является невырожденным практически при любых достижимых температурах (см. § 37)

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)/T}. \quad (84.19)$$

Отсюда находим

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{N_k}{N_i} - B_{ik}} = \frac{A_{ik} g_i / B_{ki} g_k}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)/T} - \frac{B_{ik} g_i}{B_{ki} g_k}}. \quad (84.20)$$

Для того чтобы это выражение неограниченно возрастало при $T \rightarrow \infty$, необходимо считать, что выполняется принцип детального равновесия — $B_{ik} g_i = B_{ki} g_k$ для индуцированного излучения и поглощения частоты ν . Тогда имеем

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{ik} / B_{ik}}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)/T} - 1}.$$

Согласно термодинамическому закону Вина (§ 17) функция $\rho(\nu, T)$ должна иметь вид $\nu^3 f(\nu/T)$. В силу этого мы должны положить

$$\varepsilon_i - \varepsilon_k = h\nu, \quad A_{ik}/B_{ik} = A\nu^3,$$

тогда

$$\rho(\nu, T) = \frac{A\nu^3}{e^{h\nu/T} - 1}. \quad (84.21)$$

Постоянная A в этом выражении может быть найдена, например, путем предельного перехода $h\nu/T \ll 1$ и сравнения результата с формулой Рэля – Джинса (§ 17) $\rho(\nu, T) = \frac{8\pi T}{c^3} \nu^2$. Отсюда находим $A = 8\pi h/c^3$, и формула (84.21) становится тождественной с формулой Планка, выведенной в § 52.

Обратим внимание читателя на важную роль индуцированного излучения в теории квантовых усилителей и генераторов излучения. Предположим, что в среду, содержащую атомы с уровнями энергии ε_i , попадает монохроматический или почти монохроматический пучок света с частотой $\nu = (\varepsilon_i - \varepsilon_k)/h$. Это излучение будет частично поглощаться атомами, находящимися на уровне ε_k , причем поглощаемое количество энергии I_a будет пропорционально числу переходов $k \rightarrow i$ и энергии $h\nu = \varepsilon_i - \varepsilon_k$. Согласно формуле (84.14) имеем

$$I_a = n_{ki} h\nu = B_{ki} N_k \rho(\nu, T) h\nu.$$

С другой стороны, атомы в состоянии с энергией ε_i будут излучать волны частоты ν как спонтанно, так и вынужденно. Излучаемая энергия I_e будет согласно (84.15) — (84.17) равна

$$I_e = (n_{ik}^{\text{сп}} + n_{ik}^{\text{инд}}) h\nu = [A_{ik} + B_{ik} \rho(\nu, T)] N_i h\nu.$$

Для разности излученной и поглощенной энергии I получаем

$$I = I_e - I_a = [\rho(\nu, T)(B_{ik} N_i - B_{ki} N_k) + A_{ik} N_i] h\nu.$$

Из этой формулы видно, что среда может являться усилителем излучения, или обладать отрицательной абсорбцией, если разность $B_{ik} N_i - B_{ki} N_k$ больше величины $-A_{ik} N_i/\rho(\nu, T)$. Это условие будет во всяком случае выполнено, если создана инверсия заселенностей

$$\frac{N_i}{N_k} > \frac{B_{ki}}{B_{ik}} = \frac{g_i}{g_k},$$

т. е. число атомов с энергией ε_i , рассчитанное на одно состояние, $n_i = N_i/g_i$, больше, чем такое же число $n_k = N_k/g_k$ для нижележащего уровня ε_k .

Как мы видели в § 67, такая инверсия формально может быть описана как состояние с отрицательной температурой $T < 0$. Это состояние должно быть создано и должно поддерживаться путем непрерывной или импульсной „подкачки“ частиц на вышележащий уровень. Мы не будем останавливаться на методах осуществления этой подкачки

ки. Описанный эффект лежит в основе устройства квантовых усилителей и генераторов электромагнитных волн — лазеров и мазеров.

Задача.

Решить уравнение кинетического баланса (84.7) для радиоактивного семейства из n элементов, считая, что отличны от нуля только вероятности $P_{i, i+1} = \lambda_i$ ($\lambda_n = 0$, $\lambda_i > 0$). Начальные условия $N_1 = N$, $N_i = 0$ ($i > 1$) при $t = 0$.

§ 85. Кинетическое уравнение Больцмана

Перейдем к изучению разреженных газов. Будем считать в этом параграфе аргументами функции распределения не координаты и проекции импульса, а координаты частицы x_1, x_2, x_3 и проекции скорости v_1, v_2, v_3 . При этом кинетическое уравнение, выводом которого мы займемся в этом параграфе, принимает более удобный вид. Соответственно координатами μ -пространства будут величины x_i, v_i ($i = 1, 2, 3$). Изображающие точки распределены в μ -пространстве с плотностью

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(x_1, x_2, x_3, v_1, v_2, v_3).$$

Формально движение изображающих точек по фазовым траекториям можно рассматривать как течение некоторой жидкости. Если бы столкновения между частицами отсутствовали, то изменение плотности изображающих точек описывалось бы уравнением непрерывности в пространстве шести измерений

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_k j_k = 0. \quad (85.1)$$

Компоненты вектора плотности тока в μ -пространстве равны $f v_i$ и $f w_i$ ($i = 1, 2, 3$), где $w_i = dv_i/dt$ — проекции ускорения частицы. В более подробной записи это уравнение имеет, таким образом, вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k} (f w_k) = 0. \quad (85.2)$$

Во втором и третьем слагаемом множители v_k и w_k могут быть вынесены из-под знака производной, так как вследствие уравнений Гамильтона

$$m w_k = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}, \quad m v_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial v_k}$$

имеем

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \frac{\partial w_k}{\partial v_k} = 0.$$

Проекция w_k отлична от нуля только в том случае, если газ помещен во внешнее поле.

Как мы уже упоминали в § 82, столкновения между молекулами газа приводят к скачкообразному изменению проекций скорости при неизменных координатах и, следовательно, к скачкообразному перемещению изображающих точек в μ -пространстве. В этом приближении изображающие точки „гибнут“ в одних частях μ -пространства и „рождаются“ в других, не пересекая границ выделенного в μ -пространстве объема. Это значит, что приближение „мгновенных“ столкновений вынуждает нас ввести в правой части уравнения непрерывности источники и стоки молекул данной скорости в данной точке пространства. Поэтому уравнение (85.2) заменится уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} = J = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}}, \quad (85.3)$$

где J называется *интегралом столкновений* (stoss integral), а величины $q_{\text{ист}}$ и $q_{\text{ст}}$ представляют собой мощности источников и стоков — число молекул со скоростью \mathbf{v} в точке \mathbf{r} , появляющихся или исчезающих за единицу времени в единице объема, отнесенное к единичному интервалу скоростей. Мы будем при этом считать газ достаточно разреженным и учитывать только парные столкновения молекул, пренебрегая возможностью одновременного сближения комплексов из трех, четырех и т. д. молекул. Перейдем к нахождению $q_{\text{ист}}$ и $q_{\text{ст}}$.

Рассмотрим столкновения молекул, из которых одна имеет скорость, заключенную в интервале $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$, а другая — скорость, заключенную в интервале $(\mathbf{v}', \mathbf{v}' + d\mathbf{v}')$. После соударения эти молекулы приобретают скорости, лежащие в интервалах $(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}} + d\tilde{\mathbf{v}})$ и $(\tilde{\mathbf{v}}', \tilde{\mathbf{v}}' + d\tilde{\mathbf{v}}')$ соответственно. Число таких столкновений, происходящих за единицу времени в единичном объеме, пропорционально числам сталкивающихся молекул со скоростями в интервалах $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$, $(\mathbf{v}', \mathbf{v}' + d\mathbf{v}')$ и интервалами значений скоростей после удара $d^3\tilde{\mathbf{v}}$ и $d^3\tilde{\mathbf{v}}'$. Это число может быть записано в виде

$$P(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' | \mathbf{v}, \mathbf{v}') f f' d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}', \quad (85.4)$$

где мы для краткости обозначили $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, $f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)$, $P(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' | \mathbf{v}, \mathbf{v}')$ — плотность вероятности соударения $\mathbf{v}, \mathbf{v}' \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'$, зависящая от скоростей обеих молекул до и после удара. Полное число столкновений, испытываемых молекулами со скоростями в интервале $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$ за единицу времени в единице объема, мы получим, интегрируя по всем значениям $\mathbf{v}', \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'$. Ввиду малости интервала $d\mathbf{v}$ это выражение одновременно представляет собой убыль числа молекул этого типа.

Таким образом, мощность стоков в уравнении (85.3) равна

$$q_{\text{ст}} = \int \int \int P(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' | \mathbf{v}, \mathbf{v}') f f' d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'. \quad (85.5)$$

Наряду с процессами $\mathbf{v}, \mathbf{v}' \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'$, приводящими к уменьшению числа молекул со скоростью ν , в газе происходят и обратные процессы $\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}'$, которые приводят к увеличению числа молекул со скоростью ν . Эти процессы порождают источники с мощностью

$$q_{\text{ист}} = \iiint P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') \tilde{f} \tilde{f}' d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}', \quad (85.6)$$

где $P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$ — плотность вероятности перехода $\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}'$, $f = f(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{v}}, t)$, $f' = f(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{v}}', t)$. Мы еще раз подчеркиваем, что первый аргумент функции распределения \mathbf{r} одинаков в выражениях $f, f', \tilde{f}, \tilde{f}'$, так как в приближении мгновенных столкновений координаты при ударе считаются неизменяющимися, и различием в положении центров сталкивающихся молекул мы пренебрегаем.

Таким образом, для интеграла столкновений получим

$$J = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}} = \iiint [P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') \tilde{f} \tilde{f}' - P(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' | \mathbf{v}, \mathbf{v}') f f'] d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}'. \quad (85.7)$$

Следует заметить, что предположение о том, что число столкновений пропорционально произведению ff' или $\tilde{f}\tilde{f}'$, основано на допущении об отсутствии корреляций между скоростями молекул и фактически не вполне верно. В более строгой теории произведение ff' или $\tilde{f}\tilde{f}'$ должно заменяться так называемой *парной (двухчастичной) функцией распределения* (см. следующий параграф).

Установим некоторые важные свойства функции P . Будем считать, что имеет место принцип детального равновесия. С квантовомеханической точки зрения это значит, что мы либо рассматриваем газ бесспиновых частиц, либо проводим усреднение по спинам начального и конечного состояний. С точки зрения классической механики это означает предположение о сферической симметрии частиц газа. Еще самим Больцманом было отмечено, что для частиц несферической формы принцип детального равновесия несправедлив. Нетрудно видеть, что если хотя бы одна из сталкивающихся частиц не имеет сферической формы, то столкновение с обращенными скоростями до удара не приводит в общем случае к обращению скоростей после удара.

С указанным ограничением принцип детального равновесия в больцмановском предельном случае справедлив даже при наличии внешнего поля, зависящего от времени, так как в приближении „мгновенных“ столкновений сила взаимодействия при столкновении должна считаться сколь угодно большой, $F \rightarrow \infty$, и по сравнению с ней воздействие внешнего поля является пренебрежимо малой величиной. Та-

ким образом, мы считаем функцию P симметричной по отношению к перестановке аргументов начального и конечного состояний

$$P(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' | \mathbf{v}, \mathbf{v}') = P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'). \quad (85.8)$$

В силу этого уравнение (85.3) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k} (f w_k) = \\ = \iiint P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f} \tilde{f}' - f f') d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}'. \end{aligned} \quad (85.9)$$

Это уравнение называется *кинетическим уравнением Больцмана*.

Далее, из самого определения функции P следует ее симметрия по аргументам первой пары \mathbf{v} и \mathbf{v}' и по аргументам второй пары $\tilde{\mathbf{v}}$ и $\tilde{\mathbf{v}}'$ в отдельности

$$\begin{aligned} P(\mathbf{v}', \mathbf{v} | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') = P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'), \\ P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}', \tilde{\mathbf{v}}) = P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'). \end{aligned} \quad (85.10)$$

Как видно из формулы (85.9), уравнение Больцмана представляет собой сложное нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, приближенное решение которого возможно только в некоторых весьма частных случаях. Однако, как мы увидим в последующих параграфах, уравнение Больцмана позволяет получить ряд важных следствий весьма общего характера. Ограничиваясь рассмотрением только упругих столкновений и считая массы молекул одинаковыми, запишем законы сохранения импульсов и энергии при ударе в форме

$$\mathbf{v} + \mathbf{v}' = \tilde{\mathbf{v}} + \tilde{\mathbf{v}}', \quad v^2 + (v')^2 = \tilde{v}^2 + (\tilde{v}')^2. \quad (85.11)$$

Эти уравнения показывают, что функция $P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$ содержит сингулярные дираковские множители

$$\begin{aligned} \delta(v_1 + v'_1 - \tilde{v}_1 - \tilde{v}'_1) \delta(v_2 + v'_2 - \tilde{v}_2 - \tilde{v}'_2) \delta(v_3 + v'_3 - \tilde{v}_3 - \tilde{v}'_3) = \\ = \delta(\mathbf{v} + \mathbf{v}' - \tilde{\mathbf{v}} - \tilde{\mathbf{v}}') \end{aligned}$$

и

$$\delta(v^2 + v'^2 - \tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2), \quad (85.12)$$

обеспечивающие выполнение законов сохранения (85.11) при ударе. Имеем поэтому для интеграла столкновений формулу

$$\begin{aligned} J = \iiint \Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f} \tilde{f}' - f f') \delta(\mathbf{v} + \mathbf{v}' - \tilde{\mathbf{v}} - \tilde{\mathbf{v}}') \times \\ \times \delta(v^2 + v'^2 - \tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2) d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}', \end{aligned} \quad (85.13)$$

где $\Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$ — несингулярный множитель в $P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$.

Очевидным является тот факт, что $\Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$ обладает теми же свойствами симметрии (85.8) и (85.10), что и $P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$:

$$\begin{aligned}\Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') &= \Pi(\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}' | \mathbf{v}, \mathbf{v}'), \\ \Pi(\mathbf{v}', \mathbf{v} | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') &= \Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}'), \\ \Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}', \tilde{\mathbf{v}}) &= \Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}').\end{aligned}\tag{85.14}$$

Наличие четырех δ -функций в (85.13) позволяет провести важное преобразование интеграла столкновений и выполнить четыре интегрирования, сведя тем самым девятикратный интеграл (85.13) к пятикратному интегралу.

Обозначим через \mathbf{q} относительную скорость частиц до соударения

$$\mathbf{q} = \mathbf{v}' - \mathbf{v}.\tag{85.15}$$

Из (85.11) имеем $\tilde{\mathbf{v}} - \mathbf{v} = \mathbf{v}' - \tilde{\mathbf{v}}'$. Вводя обозначение $\tilde{\mathbf{v}} - \mathbf{v} = \mathbf{a}$ для скоростей частиц после удара, получаем

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} + \mathbf{a}, \quad \tilde{\mathbf{v}}' = \tilde{\mathbf{v}} - \mathbf{a}.\tag{85.16}$$

Подставляя (85.16) во вторую формулу (85.11), находим

$$\mathbf{a}^2 = \mathbf{q}\mathbf{a}.\tag{85.17}$$

Запишем \mathbf{a} в виде $e\mathbf{a}$, где \mathbf{e} — единичный вектор, направленный вдоль $\tilde{\mathbf{v}} - \mathbf{v}$. Тогда для модуля \mathbf{a} из (85.17) получаем $a = (qe)$.

Отсюда $\mathbf{a} = (qe)\mathbf{e}$, и для скоростей частиц после удара окончательно находим

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} + (qe)\mathbf{e}, \quad \tilde{\mathbf{v}}' = \mathbf{v}' - (qe)\mathbf{e}.\tag{85.18}$$

Так как эти выражения удовлетворяют законам сохранения импульса и энергии, то подстановка этих значений в интеграл столкновений обращает в нуль аргументы всех δ -функций.

Для упрощения интеграла столкновений поступим теперь следующим образом. Проведем в правой части (85.13) интегрирование по $\tilde{\mathbf{v}}'$, воспользовавшись тем, что подынтегральное выражение содержит $\delta(\mathbf{v} + \mathbf{v}' - \tilde{\mathbf{v}} - \tilde{\mathbf{v}}')$. Получим тогда интеграл

$$J = \iint \Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') \delta(v^2 + v'^2 - \tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2) d^3v' d^3\tilde{v},$$

где во всех множителях подынтегрального выражения $\tilde{\mathbf{v}}'$ должно быть выражено через \mathbf{v} , \mathbf{v}' , $\tilde{\mathbf{v}}$, т. е. $\tilde{\mathbf{v}}' = \mathbf{v} + \mathbf{v}' - \tilde{\mathbf{v}}$. Для того чтобы выполнить еще одно интегрирование, воспользовавшись тем, что в подынтегральном выражении есть еще одна δ -функция, перейдем от переменной $\tilde{\mathbf{v}}$ к переменному вектору Re согласно формуле

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} + Re(\mathbf{v}, \mathbf{e}).\tag{85.19}$$

Заметим, сравнивая последнюю формулу с (85.18), что фактически в пространстве векторов Re вклад в интеграл, благодаря наличию δ -функции, внесет только сфера $R = 1$. Действительно, подставляя значения $\tilde{\mathbf{v}}$ и $\tilde{\mathbf{v}}'$ из (85.19), имеем для аргумента δ -функции выражение

$$v^2 + v'^2 - \tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2 = v^2 + v'^2 - (\mathbf{v} + Re(\mathbf{q}\mathbf{e}))^2 - (\mathbf{v}' - Re(\mathbf{q}\mathbf{e}))^2 = 2R(\mathbf{q}\mathbf{e})^2(1 - R).$$

Интеграл столкновений принимает теперь вид

$$J = \iiint \Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') \delta[2R(\mathbf{q}\mathbf{e})^2(1 - R)] (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') \times \times \frac{\partial(\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3)}{\partial(R, \theta, \varphi)} R^2 dR d\Omega d^3v', \tag{85.20}$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ — элемент телесного угла для вектора \mathbf{e} . Мы могли бы несложным образом вычислить якобиан в последнем выражении, однако, как мы увидим, в этом нет необходимости. Выполним интегрирование по r в (85.20), пользуясь формулой (VIII.9):

$$\int F(R) \delta[\varphi(R)] dR = \sum_i \frac{F(R_i)}{|\varphi'(R_i)|},$$

где R_i — простые корни уравнения $\varphi(R_i) = 0$, лежащие в области интегрирования. Получим для интеграла столкновений формулу

$$J = \iint \Sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \mathbf{e}) (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') d^3v' d\Omega. \tag{85.21}$$

Здесь через $\Sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \mathbf{e}) = \Sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \theta, \varphi)$ мы обозначили произведение величины $\Pi(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$ и всех множителей, возникающих при интегрировании по R , включая якобиан $\partial(\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3) / \partial(R, \theta, \varphi)$. Напомним еще раз, что во всех множителях подынтегральной функции $\tilde{\mathbf{v}}$ и $\tilde{\mathbf{v}}'$ должны быть выражены через \mathbf{v} , \mathbf{v}' и \mathbf{e} согласно формулам (85.18).

Из теории столкновений следует, что множитель $\Sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \mathbf{e}) d\Omega$ связан с дифференциальным сечением рассеяния $d\sigma(q, \mathbf{e})$, зависящим, как известно (см., например, [6]), от потенциала взаимодействия, относительной скорости q и вектора \mathbf{e} , т. е. от угла рассеяния. Эта связь выражается формулой

$$\Sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \mathbf{e}) d\Omega = q d\sigma(q, \mathbf{e}). \tag{85.22}$$

Отыскание эффективного сечения есть задача теории столкновений, основанной на законах либо классической, либо квантовой механики. Для ее решения необходимо задать конкретный закон взаимодействия частиц. Поэтому явный универсальный вид функций Π и Σ указан быть не может. Именно поэтому мы отказались от вычислений

якобиана в (85.20). Однако многие задачи кинетики могут быть рассмотрены и без знания явного вида $\Sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \mathbf{e})$. Таким образом, мы имеем наряду с записью кинетического уравнения Больцмана (85.9), более удобной для вывода теорем общего характера, другую запись, следующую из выражения для интеграла столкновений (85.21):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} = \iint (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') q d\sigma(q, \mathbf{e}) d^3v'. \quad (85.23)$$

Задачи.

1. Записать явный вид уравнения Больцмана в форме (85.23) для газа твердых сфер с радиусом R_0 .

О т в е т. $d\sigma = \frac{R_0^2}{4} d\Omega = \frac{R_0^2}{4} \sin\theta d\theta d\varphi.$

2. Показать, что для молекул, взаимодействующих по закону $u = \alpha / r^4$ (максвелловские молекулы), произведение $q d\sigma$ не зависит от q .

§ 86*. Уравнения Боголюбова

Вывод уравнения Больцмана, изложенный в § 85, идея которого принадлежит самому Больцману, не может считаться строгим. Действительно, запись этого уравнения, как уравнения непрерывности в μ -пространстве с источниками (интеграл столкновений) в правой части, предполагает, во-первых, что изменение во времени функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ аддитивно относительно двух процессов, имеющих различное происхождение. Члены $v_i \partial f / \partial x_i$ и $w_i \partial f / \partial v_i$ в левой части (85.9) характеризуют потоки газа, возникающие вследствие существования градиента плотности и внешних полей, в то время как правая часть возникает вследствие учета столкновений молекул. Таким образом, предполагается, что потоки и столкновения не влияют друг на друга. Во-вторых, в интеграле столкновений значения функций $f, f', \tilde{f}, \tilde{f}'$ берутся в одной и той же точке пространства \mathbf{r} , в то время как с учетом конечных размеров молекул координаты в функциях f, f' и в функциях \tilde{f}, \tilde{f}' должны быть выбраны различными.

Далее, как мы уже упоминали, классический вывод уравнения Больцмана предполагает отсутствие корреляций между скоростями молекул. Наконец, что наиболее существенно, в уравнении Больцмана учитываются только попарные столкновения молекул, и нет более или менее очевидного рецепта, позволяющего учесть столкновения групп из трех, четырех и более молекул. Между тем ясно, что учет таких процессов существен для плотных газов.

В приближении парных соударений длина свободного пробега обратно пропорциональна плотности газа

$$\lambda_0 = 1/\sigma n = \omega/\sigma$$

(σ — эффективное сечение парных столкновений).

Как известно, это приводит к тому, что коэффициенты переноса: κ — коэффициент теплопроводности, α — коэффициент вязкости, не зависят от плотности n и, стало быть, от давления. При учете многочастичных столкновений выражение для λ должно иметь вид

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n + \alpha n^2 + \beta n^3 + \dots} = \lambda_0 \left[1 + \frac{A}{\omega} + \frac{B}{\omega^2} + \dots \right],$$

где коэффициенты α , A возникают в связи с учетом трехчастичных, коэффициенты β и B — в связи с учетом четырехчастичных и т. д. столкновений. В результате для длины пробега и для коэффициентов переноса должны возникнуть вириальные разложения такого же типа, какие возникают в статистической физике для уравнения состояния неидеального газа (см. § 65).

В связи со сказанным целесообразно подойти более строго к проблеме вывода кинетического уравнения и к его возможным обобщениям. Это можно сделать с помощью весьма общего и строгого метода, предложенного Н. Н. Боголюбовым [38, 39], к краткому изложению которого мы и переходим.

Имеем систему из N одинаковых частиц, состояние которой в классической механике мы будем задавать с помощью $2N$ векторов r_i , v_i . Совокупность r_i и v_i мы для краткости будем обозначать символом x_i , а произведение $d^3 r_i d^3 v_i$ — символом dx_i . Введем функцию распределения $F^{(N)}(x_1, \dots, x_N, t)$ в Γ -пространстве, считая координатами $6N$ -мерного Γ -пространства координаты и проекции скоростей всех частиц. Выражение

$$F^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_N, t) dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

дает вероятность того, что изображающая точка в Γ -пространстве находится в объеме $dx_1 dx_2 \dots dx_N$, а функция $F^{(N)}$ нормирована на единицу

$$\int F^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_N, t) dx_1 dx_2 \dots dx_N = 1. \quad (86.1)$$

Будем в дальнейшем считать, что внешние поля отсутствуют и частицы взаимодействуют с потенциалом $\mathcal{U}(r_{ik}) = mu(r_{ik})$, свойства которого мы обсудили в § 65. Для исключения граничных эффектов мы будем рассматривать термодинамический предел, при котором $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, а отношение $\omega = V/N$ остается конечным.

Дальнейшие рассуждения основаны на уравнении Лиувилля, которое мы вывели в § 60 и запишем здесь в виде

$$\frac{\partial F^{(N)}}{\partial t} + \hat{L}_N F^{(N)} = 0, \quad (86.2)$$

где оператор \hat{L}_N называется *оператором Лиувилля* и определяется формулой

$$\hat{L}_N = \sum_i \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i \mathbf{w}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_i \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i,k \neq i} \mathbf{w}_{i,k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}, \quad (86.3)$$

причем $\mathbf{w}_{i,k} = -\partial u(r_{ik}) / \partial \mathbf{r}_i$ — ускорение, придаваемое i -й частице взаимодействием с k -й частицей. Функции распределения $\rho(p, q)$ в § 60 и функции $F^{(N)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t)$ в этом параграфе по существу идентичны, и, следовательно, $F^{(N)}(x_i, t)$ подчиняется уравнению (60.10). Следует обратить внимание читателя на следующие принципиальные свойства уравнения Лиувилля.

1. Функция $F^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$ лишь „насильственно“ была нами связана с вероятностными представлениями. Мы могли бы рассматривать ее не как плотность вероятности для единичной системы с координатами $\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$, а как произвольно заданную в начальный момент времени функцию распределения для ансамбля систем — ансамбля Гиббса.

Иначе говоря, мы можем себе представить, что при $t = 0$ мы „приготовляем“ ансамбль, т. е. произвольным образом „высыпаем“ изображающие точки в фазовое пространство, задавая тем самым $F^{(N)}(x_1, \dots, x_N, 0)$. В дальнейшем эти „высыпанные“ точки „плывут“ по своим фазовым траекториям, подчиняясь исключительно законам механики. Таким образом, уравнение (86.2) вовсе не имеет статистического вероятностного содержания, а несет в себе только чисто механическую информацию.

2. Уравнение Лиувилля, являясь уравнением первого порядка по времени, описывает причинно-обусловленное изменение функции $F^{(N)}(x_1, \dots, x_N, t)$. При заданном ее начальном значении $F^{(N)}(x_1, \dots, x_N, 0)$ уравнение (86.2) однозначно предсказывает все будущие значения $F^{(N)}(x_i, t)$.

3. Как и всякое уравнение классической механики, уравнение Лиувилля обратимо во времени. Это значит, что при замене t на $-t$ оно остается неизменным. Следовательно, наряду с „прямым“ движением экземпляров ансамбля, столь же возможным при соответствующем изменении начальных условий является и „обращенное“ движение.

4. В свете сказанного в п. 1 неудивительно, что решение уравнения Лиувилля эквивалентно решению динамической задачи, т. е. нахождению всех динамических траекторий. Формально это следует из вида характеристик уравнения (86.2)

$$\frac{dt}{1} = \frac{dr_i}{v_i} = \frac{dv_i}{w_i},$$

откуда получаем уравнения динамики в форме уравнения Ньютона

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = m \frac{dv_i}{dt} = mw_i = -m \sum_{k \neq i} \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r}.$$

Физически это следует из того, что мы можем „приготовить“ начальный ансамбль в виде $F^{(N)}(x_i, 0) = \prod_i \delta(x_i - x_i^{(0)})$, т. е. „высыпать“ все изображающие точки в одну точку фазового пространства. В силу однозначности решения уравнения Лиувилля при заданном начальном условии движение изображающей точки и будет описывать эволюцию одной-единственной динамической системы. Таким образом, наряду с методами решения задач динамики, основанными на интегрировании уравнений Ньютона, Лагранжа, Гамильтона и Гамильтона – Якоби, существует еще один метод — метод интегрирования уравнения Лиувилля. Однако для системы с огромным числом частиц этот метод столь же непригоден и столь же не нужен, как и все остальные, а для решения задач макроскопической неравновесной физики следует переходить к вероятностным методам.

Введем с этой целью n -частичные функции распределения

$$\begin{aligned} V^{-n} F_n^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_n, t) = \\ = \int F^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_N, t) dx_{n+1} \dots dx_N. \end{aligned} \quad (86.4)$$

Эти функции подчинены следующему из (86.1) условию нормировки:

$$V^{-n} \int F_n^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_n, t) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1, \quad (86.5)$$

и если мы придаем вероятностный смысл функции $F^{(N)}(x_1, \dots, x_N, t)$, то и функции $V^{-n} F_n(x_1, \dots, x_n, t)$ приобретают статистическую интерпретацию. Здесь и в дальнейшем мы опускаем для краткости индекс (N) в обозначении $F_n^{(N)}$. Выражение $V^{-n} F_n(x_1, \dots, x_n, t)$ представляет собой вероятность того, что первые n частиц системы (а не ансамбля систем!) имеют координаты и скорости, лежащие в пределах $(r_i, r_i + dr_i)$, $(v_i, v_i + dv_i)$.

Выведем систему дифференциальных уравнений, которым подчиняются функции $F_n(x_1, \dots, x_n, t)$. Умножим с этой целью уравнение (86.2) на $V^n dx_{n+1} \dots dx_N$ и проинтегрируем полученное равенство, пользуясь выражением (86.3):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial F_n(x_1, \dots, x_n, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial r_i} [F_n(x_1, \dots, x_n, t) v_i] + \\
& + \frac{1}{V} \sum_{i=n+1}^N \int \frac{\partial}{\partial r_i} [F_{n+1}(x_1, \dots, x_n, x_i, t) v_i] dx_i + \\
& \quad + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial v_i} [F_n(x_1, \dots, x_n, t) w_{ik}] + \\
& \quad \quad \quad (86.6) \\
& + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^N \frac{\partial}{\partial v_i} \int F_{n+1}(x_1, \dots, x_n, x_k, t) w_{ik} dx_k + \\
& + \frac{1}{V} \sum_{i=n+1}^N \sum_{k=1}^n \int \frac{\partial}{\partial v_i} [F_{n+1}(x_1, \dots, x_n, x_i, t) w_{ik}] dx_i + \\
& + \frac{1}{V^2} \sum_{i=n+1}^N \sum_{k=n+1}^N \iint \frac{\partial}{\partial v_i} [F_{n+2}(x_1, \dots, x_n, x_i, x_k, t) w_{ik}] dx_i dx_k = 0.
\end{aligned}$$

Заметим теперь, что в этом уравнении третье, шестое и седьмое слагаемые тождественно равны нулю. Действительно, каждое из этих слагаемых представляет собой интеграл от трехмерной дивергенции: третье слагаемое — в пространстве координат молекулы i , шестое и седьмое — в пространстве скоростей молекулы i . По теореме Гаусса они могут быть преобразованы в интеграл по граничной поверхности. Но функция F_n обращается в нуль, когда координаты любой частицы газа соответствуют точкам, лежащим на абсолютно непроницаемой стенке сосуда, и, с другой стороны, функция распределения F_n стремится к нулю, когда $v_i \rightarrow \infty$. Поэтому интеграл от дивергенции равен нулю и в координатном пространстве, и в пространстве скоростей. С другой стороны, пятое слагаемое в (86.5) можно преобразовать следующим образом. Отдельные слагаемые суммы по k отличаются лишь обозначением переменной интегрирования

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^N \frac{\partial}{\partial v_i} \int F_{n+1}(x_1, \dots, x_n, x_k, t) w_{ik} dx_k = \\
& = \frac{N-n}{V} \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial v_i} \int F_{n+1}(x_1, \dots, x_{n+1}, t) w_{i,n+1} dx_{n+1}.
\end{aligned}$$

Таким образом, получаем окончательно систему уравнений

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_n(x_1, x_2, \dots, x_n, t)}{\partial t} + \hat{L}_n F_n(x_1, x_2, \dots, x_n, t) = \\ & = - \frac{N-n}{V} \sum_{i=1}^n \int w_{i, n+1} \frac{\partial F_{n+1}(x_1, \dots, x_{n+1}, t)}{\partial v_i} dx_{n+1}. \end{aligned} \quad (86.7)$$

Эта система в зарубежной литературе называется обычно *ББКГИ-системой* (Борн, Боголюбов, Кирквуд, Грин, Ивон). Мы будем в дальнейшем для краткости, а также потому, что Боголюбову принадлежит наиболее детальный ее анализ, называть ее *системой уравнений Боголюбова*. \hat{L}_n в формуле (86.7) есть оператор Лиувилля для подсистемы из n частиц. Система уравнений Боголюбова является „зацепляющейся“, так как уравнения для функции F_n содержат в правой части функцию F_{n+1} . Физически это отражает факт незамкнутости любой группы из n молекул ($n < N$), взаимодействующих с остальными $N - n$ молекулами. Оператор Лиувилля, как видно из (86.7), однозначно определяет временную эволюцию функции $F_n(x_1, \dots, x_n, t)$ для замкнутой системы частиц, в то время как правая часть (86.7) описывает ее незамкнутость.

Заметим, что последнее уравнение системы (86.7) для функции F_N является замкнутым и тождественным уравнению Лиувилля (86.2). С математической точки зрения интегрирование системы уравнений (86.7) следовало бы начинать с интегрирования этого уравнения. При этом, естественно, не нужно было бы интегрировать остальные $N - 1$ уравнения системы, так как все n -частичные функции распределения могут быть найдены по формулам (86.4), после того как найдена функция $F_N(x_1, \dots, x_N, t)$, и система вообще стала бы не нужной. Однако, как мы уже говорили, интегрирование уравнения Лиувилля представляет собой практически невыполнимую задачу.

Таким образом, физически разумный метод решения системы уравнений Боголюбова заключается в том, чтобы начинать эту процедуру не с последнего уравнения для функции F_N , а с первого для функции F_1 и пытаться тем или иным способом „оборвать“ эту систему. Если оказывается возможным выразить некоторую функцию F_{n+1} как функционал от функций F_l ($l \leq n$), то такой „обрыв“ системы (86.7) становится возможным, и мы приходим к системе с конечным числом уравнений. В частности, если удастся тем или иным способом выразить как функционал от $F_1(x_1, t)$ функцию $F_2(x_1, x_2, t)$, мы получаем уравнение для одночастичной функции $F_1(x_1, t)$, которую принято называть *кинетическим уравнением*. Уравнение Больцмана и уравнение Фоккера – Планка представляют собой частные случаи кинетических уравнений.

Мы уделяем особое внимание одночастичной и двухчастичной функциям $F_1(x_1, t)$ и $F_2(x_1, x_2, t)$ по следующим причинам. Через одночастичную функцию могут быть выражены важные для газодинамического описания величины: средняя плотность числа частиц $n(r, t)$, средняя скорость потока частиц $u(r, t)$, средняя кинетическая энергия $\frac{3}{2} T(r, t)$, которые определяются формулами

$$n(r, t) = \frac{N}{V} \int d^3v F_1(r, v, t), \quad (86.8)$$

$$n(r, t) u(r, t) = \frac{N}{V} \int d^3v v F_1(r, v, t), \quad (86.9)$$

$$n(r, t) U(r, t) = \frac{3}{2} n(r, t) T(r, t) = \frac{N}{V} \int d^3v \frac{mv^2}{2} F_1(r, v, t). \quad (86.10)$$

В дальнейшем мы покажем, что и такие важные для газодинамики величины, как тензор вязких сил, поток тепла и др., выражаются через одночастичные функции распределения. Двухчастичная функция распределения имеет особо важное значение для равновесного состояния системы. В равновесном состоянии она описывает корреляции между положениями частиц, имеющие, как мы видели в § 81, важное значение в теории флуктуаций и в теории фазовых переходов.

Заметим, наконец, что в определении n -частичных функций $F_n(x_1, \dots, x_n, t)$, так же как и в определении $F^{(N)}(x_1, \dots, x_N, t)$, вероятностный смысл был нами вложен „насильственно“, и мы по существу получили систему уравнений (86.7), полностью эквивалентную уравнению Лиувилля, совершенно не связывая функции F_n с вероятностными характеристиками единичной системы. Отсюда следует, что система уравнений (86.7) есть система механических, а не статистических уравнений. Неудивительно поэтому, что эта система, так же как и уравнение Лиувилля, инвариантна по отношению к отражению времени — замене $t \rightarrow -t$ и не может описывать необратимые макроскопические процессы. Как мы увидим далее (§§ 87, 96), необратимость вносится в формализм теории только определенными гипотезами сугубо вероятностного характера.

Запишем в явном виде уравнения для F_1 и F_2 , которыми нам придется заниматься более детально; при этом мы отбросим в множителе $(N - n) / V$, входящем в (86.7), слагаемое $n = 1, 2$:

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \hat{L}_1 F_1(x_1, t) = -\frac{1}{\omega} \int w_{12} \frac{\partial F_2(x_1, x_2, t)}{\partial v_1} dx_2, \quad (86.11)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_2(x_1, x_2, t)}{\partial t} + \hat{L}_2 F_2(x_1, x_2, t) = \\ & = -\frac{1}{\omega} \int \left[w_{13} \frac{\partial F_3(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial v_1} + w_{23} \frac{\partial F_3(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial v_2} \right] dx_3, \end{aligned} \quad (86.12)$$

где

$$\hat{L}_1 = v_1 \frac{\partial}{\partial r_1}, \quad (86.13)$$

$$\hat{L}_2 = v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + v_2 \frac{\partial}{\partial r_2} + w_{12} \frac{\partial}{\partial v_1} + w_{21} \frac{\partial}{\partial v_2}. \quad (86.14)$$

З а д а ч а.

Ввести радиальную функцию распределения, связанную с $F_2(x_1, x_2, t)$ соотношением $g(|r_1 - r_2|) = (V/N)^2 \int F_2 d^3v_1 d^3v_2$, и показать, что в равновесном состоянии уравнение состояния выражается формулой

$$\frac{PV}{NT} = 1 - \frac{2\pi N}{3VT} \int_0^{\infty} r^3 g(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r} dr,$$

где $u(r)$ — двухчастичный потенциал.

§ 87*. Стадии эволюции неравновесной системы. Вывод уравнения Больцмана по Боголюбову

Покажем теперь, каким образом кинетическое уравнение Больцмана может быть выведено из системы уравнений (86.7) (этот вывод принадлежит Н. Н. Боголюбову). Будем считать газ разреженным настолько, что

$$\frac{r_0^3}{\omega} \sim \frac{r_0}{\lambda} \ll 1, \quad (87.1)$$

r_0 — радиус взаимодействия, λ — длина свободного пробега. В правой части уравнений (86.7) стоят члены, имеющие порядок величины r_0^3/ω , так как благодаря множителю $w_{i, n+1} = -\partial u(r_{i, n+1})/\partial r_i$ интегрирование по координатам ведется по объему $\sim r_0^3$.

Тем не менее, метод решения системы (86.7) с помощью разложения по малому параметру r_0^3/ω оказывается недостаточным. Чтобы понять причину этого, введем три характерных времени: эффективную длительность столкновений $\tau_0 \sim r_0/\bar{v}$, среднее время между столкновениями τ :

$$\tau \sim \frac{\lambda}{\bar{v}} \sim \frac{\omega}{r_0^3} \frac{r_0}{\bar{v}} \gg \tau_0,$$

и время макроскопической релаксации T^* , которое различно в различных физических задачах, но, как правило, много больше τ . Последнее условие предполагает, что газ является достаточно разреженным, чтобы выполнялось условие $\lambda \gg r_0$, но в то же время настолько плотным, что $\lambda < L$ (L — размер сосуда). В противном случае мы имеем дело с кнудсеновским газом, в котором молекулы сталкиваются только со стенками сосуда, но не друг с другом. Рассмотрением этого случая мы не будем заниматься. Итак, мы имеем неравенства

$$r_0 \ll \lambda < L, \quad \tau_0 \ll \tau < T^*. \quad (87.2)$$

Как видно из уравнения (86.11), описывающего изменение во времени функции F_1 , в нулевом приближении по параметру r_0^3 / ω это уравнение не содержит потенциал межмолекулярных сил u ($I r_{ik}$). Это значит, что за времена порядка τ_0 функция F_1 не испытывает существенных изменений за счет межмолекулярных взаимодействий (столкновений) и может приближенно считаться постоянной. Однако, как показывает анализ поправочного члена в правой части (86.11) (см. [38]), за время порядка τ изменения функции F_1 становятся уже существенными, и разложение по степеням r_0^3 / ω перестает быть достаточным.

В противоположность этому, уравнение (86.12), описывающее эволюцию во времени F_2 (и, вообще, уравнения (86.7) при $n \geq 2$), уже в нулевом приближении по параметру r_0^3 / ω содержит потенциал межмолекулярных сил. Он входит в слагаемые $w_{ik} (\partial F_n / \partial v_i)$ оператора Лиувилля \hat{L}_n , что приводит к „быстрым“ изменениям функций F_2, F_3, \dots за время порядка τ_0 . Однако на „грубой“ шкале времени, учитывающей только изменения за времена $t \geq \tau$, эти быстрые изменения функций F_n усредняются, и остается лишь плавная эволюция этих функций. Представляется весьма правдоподобным считать, что медленная эволюция многочастичных функций распределения после первоначального этапа быстрой хаотизации за время τ_0 полностью определяется медленной эволюцией одночастичной функции $F_1(x, t)$. Действительно, после того как в системе произошло несколько столкновений, поведение молекул „унифицируется“, становится сходным, и одночастичная функция дает достаточно полную информацию о системе.

Таким образом, первоначальное неравновесное состояние системы эволюционирует во времени, проходя через ряд этапов.

1. $t \sim \tau_0$. Этап *первоначальной хаотизации*. На этом этапе состояние может быть в общем случае адекватно описано только полной N -частичной функцией распределения $F_N(x_1, \dots, x_N, t)$. Действительно, переход к одночастичной, двухчастичной и, вообще, n -частичной

функции распределения, подразумевающий усреднение (интегрирование в (86.4)) по координатам и скоростям молекул, уничтожает информацию о характере состояния. Например, если начальное состояние возникло благодаря тому, что в холодный газ с максвелловским распределением скоростей был впущен пучок быстрых молекул, то интегрирование по скоростям и координатам „сотрет“ единственную важную информацию о наличии двух групп „горячих“ и „холодных“ молекул.

2. $\tau_0 \ll t \leq \tau$. Этот этап Боголюбов называет *кинетическим*, и для характеристики состояния газа на этом этапе достаточно знания одночастичной функции распределения. Как мы видели, однако, в задаче к § 86, для решения некоторых более тонких вопросов, например, для нахождения уравнения состояния, надо знать и двухчастичную функцию состояния.

3. $\tau < t$. Этот этап называется *гидродинамическим* и характеризуется тем, что на этом этапе, после того как произошло несколько столкновений, в малых объемах газа устанавливается *локальное равновесие* (см. § 92). Мы убедимся в дальнейшем (§ 94), что в таких близких к равновесию состояниях для описания системы излишне даже знание одночастичной функции распределения, а достаточно знать несколько первых моментов функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$.

Моментами функции f мы будем называть интегралы по пространству скоростей функций $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ с весами, представляющими собой произведения проекций скорости. Например, нулевой момент

$$\int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

есть пространственная плотность числа частиц $n(\mathbf{r}, t)$, первый момент

$$\int d^3v v_i f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) u_i(\mathbf{r}, t)$$

определяет среднюю макроскопическую скорость и т. д.

Рассмотрим более детально кинетическую стадию эволюции. Метод трактовки системы уравнений (86.7) для этого этапа, предложенный Боголюбовым, заключается в следующем.

Во-первых, предполагается, что все многочастичные функции распределения зависят от времени только через функцию $F_1(y, t)$:

$$F_n(x_1, \dots, x_n, t) = F_n(x_1, \dots, x_n | F_1(y, t)), \quad n \geq 2. \quad (87.3)$$

Отметим, что функция $F_n(x_1, \dots, x_n | F_1)$ не зависит от аргумента y функции $F_1(y, t)$ (мы специально обозначаем первый аргумент функции F_1 символом y , чтобы не было опасности спутать его с одним из аргументов x_1, \dots, x_n). Каждой функции $F_1(y, t)$ сопоставляется числовая функция $F_n(x_1, \dots, x_n, t)$, зависящая параметрически от x_1, \dots, x_n и t ,

но не зависящая от y . Такая зависимость называется функциональной, а сама функция F_n называется функционалом от F_1 . Мы отделяем в формуле (87.3) и во всех последующих формулах функциональный аргумент F_1 от обычных аргументов x_1, \dots, x_n вертикальной чертой и будем для краткости часто опускать аргументы функции F_1 .

Можно показать, что самая общая форма функциональной зависимости произвольной функции $\psi(x_1, \dots, x_n | F_1)$ от F_1 дается формулой

$$\psi(x_1, \dots, x_n | F_1) = \int A(x_1, \dots, x_n, y) \Phi(F_1(y, t)) dy, \quad (87.4)$$

где $A(x_1, \dots, x_n, y)$ и $\Phi(F_1)$ — некоторые, весьма произвольные функции своих аргументов, но такие, что интеграл в (87.4) существует.

Во-вторых, функции $F_n(x_1, \dots, x_n | F_1)$ при $n \geq 2$ (но не функция $F_1(y, t)$) представляются вириальными разложениями по степеням $1/\omega$. Фактически эти разложения ведутся по степеням безразмерного параметра r_0^3/ω , но формально удобно записывать их как разложения по $1/\omega$:

$$F_n(x_1, \dots, x_n | F_1) = F_n^{(0)}(x_1, \dots, x_n | F_1) + \\ + \frac{1}{\omega} F_n^{(1)}(x_1, \dots, x_n | F_1) + \dots \quad (87.5)$$

Мы переходим теперь к выводу уравнения, описывающего медленную эволюцию функции $F_1(x, t)$, — кинетического уравнения. Подставляя вириальное разложение (87.5) для функции $F_2(x_1, x_2 | F_1)$ в правую часть уравнения (86.11), получим

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \hat{L}_1 F_1(x_1, t) = -\frac{1}{\omega} \int w_{12} \frac{\partial F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1)}{\partial v_1} dx_2 - \\ - \frac{1}{\omega^2} \int w_{12} \frac{\partial F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1)}{\partial v_1} dx_2 + \dots \quad (87.6)$$

Таким образом, мы получим кинетическое уравнение с точностью до величины первого порядка по r_0^3/ω , если найдем функциональную зависимость $F_2^{(0)}$ от F_1 ; с точностью до членов порядка $(r_0^3/\omega)^2$, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(1)}$ от F_1 , и, вообще, с точностью до членов $(r_0^3/\omega)^k$, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(k-1)}$ от F_1 . Поставим перед собой задачу вывести кинетическое уравнение с точностью до членов первого порядка по r_0^3/ω , наметив при этом путь нахождения и следующих членов. Читателей, интересующихся более детальным изложением, отсылаем к монографиям

[37, 38] и журнальным статьям (довольно полный список литературы имеется в [38]).

Для функции $F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1)$ получаем из (86.12), подставляя в него разложение (87.5), уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_2\right) F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = 0. \quad (87.7)$$

Это уравнение лишь по внешнему виду представляется дифференциальным, а на самом деле является функциональным уравнением. Действительно, в согласии с основной гипотезой (87.3) и определением (87.4) мы должны подставить в (87.7) вместо $F_2^{(0)}$ выражение вида (87.4)

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \int A(x_1, x_2, y) \Phi(F_1(y, t)) dy \quad (87.8)$$

и вместо производной $\partial F_2^{(0)}/\partial t$ выражение

$$\frac{\partial F_2^{(0)}}{\partial t} = \int A(x_1, x_2, y) \Phi'(F_1(y, t)) \frac{\partial F_1}{\partial t} dy, \quad (87.9)$$

где символом Φ' обозначена производная функции Φ по ее аргументу F_1 . Используя уравнение (87.6), записанное в нулевом приближении по $1/\omega$,

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \hat{L}_1 F_1 = 0,$$

перепишем (87.9) также в виде

$$\frac{\partial F_2^{(0)}}{\partial t} = - \int A(x_1, x_2, y) \Phi'(F_1(y, t)) \hat{L}_1 F_1(y, t) dy. \quad (87.10)$$

Покажем, следуя методу Боголюбова, как можно превратить функциональное уравнение (87.7) в дифференциальное. Введем для этого оператор динамического сдвига на время τ в замкнутой системе n частиц $\hat{S}_n(x_1, \dots, x_n, \tau)$:

$$\hat{S}_n(x_1, \dots, x_n, \tau) = e^{\tau \hat{L}_n(x_1, \dots, x_n)}. \quad (87.11)$$

Мы понимаем при этом экспоненциальную функцию от оператора \hat{L}_n как ряд Маклорена для этой функции

$$e^{\tau \hat{L}_n} = 1 + \tau \hat{L}_n + \frac{\tau^2}{2!} \hat{L}_n^2 + \dots$$

Заметим, что, поскольку операторные слагаемые \hat{L}_n не коммутируют друг с другом, например, $\mathbf{v}_i \partial / \partial \mathbf{r}_i$ и $\mathbf{w}_{km} \partial / \partial \mathbf{v}_k$ при $k = i$ или $m = i$, экспоненту $e^{\tau \hat{L}_n}$ нельзя представить как произведение экспонент, соответствующих слагаемым \hat{L}_n .

Операторы $\hat{S}_n(\tau)$ обладают тем свойством, что, действуя на координаты и скорости \mathbf{r}_i и \mathbf{v}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) системы n частиц в момент времени t , преобразуют их в координаты и скорости в момент времени $t + \tau$ при условии, что система является замкнутой. Действительно, например, для оператора $\hat{S}_1(\tau)$ имеем

$$\hat{L}_1 \mathbf{r}_1 = \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \mathbf{r}_1 = \mathbf{v}_1, \quad \hat{L}_1^2 \mathbf{r}_1 = \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \mathbf{v}_1 = 0, \quad \hat{L}_1 \mathbf{v}_1 = 0,$$

откуда

$$\hat{S}_1(\tau) \mathbf{r}_1 = e^{\tau \hat{L}_1} \mathbf{r}_1 = (1 + \tau \hat{L}_1) \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{v}_1 \tau,$$

$$\hat{S}_1(\tau) \mathbf{v}_1 = e^{\tau \hat{L}_1} \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1.$$

Для одной изолированной частицы скорость есть интеграл движения, и движение этой частицы равномерно, так что

$$\hat{S}_1(\tau) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{v}_1 \tau, \mathbf{v}_1, t).$$

Для оператора $\hat{S}_n(\tau)$ с произвольным $n \geq 1$ имеем

$$\hat{L}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=k=1}^n \mathbf{w}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \right] = \sum_{i=1}^n \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i},$$

и, следовательно, для малого промежутка времени $\delta\tau$

$$(1 + \delta\tau \hat{L}_n) \psi(x_1, \dots, x_n, t) = \psi(x_1 + \delta x_1, \dots, x_n + \delta x_n, t).$$

Здесь δx_i — приращение величины x_i за время $\delta\tau$, происходящее в силу законов динамики в изолированной системе n частиц. Отсюда находим, разбивая время τ на промежутки $\delta\tau$:

$$e^{\tau \hat{L}_n} \psi(x_1, \dots, x_n, t) = \lim_{\delta\tau \rightarrow 0} (1 + \delta\tau \hat{L}_n)^{\tau/\delta\tau} \psi(x_1, \dots, x_n, t) = \psi(X_1, \dots, X_n, t).$$

Таким образом, если имеется некоторая функция динамических переменных замкнутой системы n частиц $\psi(x_1, \dots, x_n, t)$, то

$$\begin{aligned} \hat{S}_n(\tau) \psi(x_1, \dots, x_n, t) &= \psi(\hat{S}_n(\tau) x_1, \dots, \hat{S}_n(\tau) x_n, t) = \\ &= \psi(X_1, \dots, X_n, t), \end{aligned} \quad (87.12)$$

где X_i есть совокупность величин R_i , V_i — координат и скоростей, которые имели бы частицы системы спустя время τ , если бы система n частиц была замкнутой. Величины X_i , кроме τ , очевидным образом зависят от всех величин x_i .

Операторы $\hat{S}_n(\tau)$ описывают, таким образом, эволюцию во времени любых функций координат и скоростей замкнутой системы. Они обладают следующими очевидными свойствами:

$$\hat{S}_n(\tau_1)\hat{S}_n(\tau_2) = \hat{S}_n(\tau_1 + \tau_2), \quad \hat{S}_n(\tau)\hat{S}_n(-\tau) = \hat{S}_n(0) = 1.$$

Вернемся теперь к уравнению (87.7) и заметим, что, поскольку функционал $F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1(y, t))$ не зависит от аргумента y функции $F_1(y, t)$, мы можем заменить в этом уравнении $F_1(y, t)$ на $S_1(\tau) \times F_1(y, t) = F_1(Y, t)$.

Воспользуемся далее соотношением

$$\frac{d}{d\tau}(\hat{S}_1(\tau)F_1(x, t)) = \frac{d}{d\tau}(e^{\tau\hat{L}_1}F_1(x, t)) = \hat{L}_1\hat{S}_1(\tau)F_1(x, t) \quad (87.13)$$

и заменим множитель $\hat{L}_1\hat{S}_1(\tau)F_1(y, t)$ в выражении (87.10) с помощью (87.13). Находим

$$\frac{\partial F_2^{(0)}}{\partial t} = - \int A(x_1, x_2, y) \Phi'(\hat{S}_1(\tau)F_1) \frac{d}{d\tau}(\hat{S}_1(\tau)F_1) dy = - \frac{\partial F_2^{(0)}}{\partial \tau}.$$

Уравнение (87.7) принимает теперь вид

$$\frac{d}{d\tau}F_2^{(0)}(x_1, x_2 | \hat{S}_1(\tau)F_1) = \hat{L}_2F_2^{(0)}(x_1, x_2 | \hat{S}_1(\tau)F_1), \quad (87.14)$$

формальное решение которого может быть написано сразу с помощью оператора $\hat{S}_2(\tau)$:

$$\begin{aligned} F_2^{(0)}(x_1, x_2 | \hat{S}_1(\tau)F_1) &= e^{\tau\hat{L}_2}F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \\ &= \hat{S}_2(\tau)F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1). \end{aligned} \quad (87.15)$$

Чтобы найти „постоянную“ интегрирования $F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1)$, надо задать начальное условие для $F_2^{(0)}(x_1, x_2 | \hat{S}_1(\tau)F_1)$ как функции от τ . Это начальное условие согласно Боголюбову выбирается следующим способом. Если пренебречь возможностью „слипания“ молекул в более сложные комплексы, т. е. считать потенциал $\mathcal{U}(r_{ik})$ монотонно убывающим с ростом r_{ik} и практически равным нулю при $r_{ik} > r_0$, то в замкнутой системе из двух частиц выполняется условие

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(\pm \tau) |r_1 - r_2| = \infty. \quad (87.16)$$

Согласно этому условию, каково бы ни было взаимное расстояние r_{12} двух частиц в данный момент времени, в бесконечном прошлом и в бесконечном будущем они будут находиться на весьма большом расстоянии друг от друга и, во всяком случае, не будут взаимодействовать друг с другом. Естественно поэтому считать, что состояния двух частиц при $\tau \rightarrow \pm \infty$ статистически независимы друг от друга. Это дает возможность наложить на $F_2^{(0)}(x_1, x_2, t)$ начальное условие одного из двух типов:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(-\tau) [F_2^{(0)}(x_1, x_2, t) - F_1(x_1, t) F_1(x_2, t)] = 0, \quad (87.17)$$

или

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(\tau) [F_2^{(0)}(x_1, x_2, t) - F_1(x_1, t) F_1(x_2, t)] = 0.$$

Заметим, что эти условия не имеют динамической природы, а представляют собой сугубо статистические, вероятностные постулаты. Оказывается, что к правильному кинетическому уравнению, обеспечивающему нужный характер необратимости макроскопического процесса — рост энтропии со временем, приводит первое условие (87.17), которым мы в дальнейшем и пользуемся: оно называется *условием ослабления корреляций*. Второе условие приводит к кинетическому уравнению с измененным знаком интеграла столкновений, что означало бы неверный характер необратимости, а именно — убывание энтропии со временем.

Заметим, что функция $F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1)$ зависит функциональным образом от $F_1(y, t)$, и условие (87.17) должно выполняться при любом выборе аргументов y, t . Мы можем поэтому заменить $F_1(y, t)$ на $\hat{S}_1(\tau) F_1(y, t)$ и записать окончательно начальное условие для уравнения (87.14) в виде

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(-\tau) [F_2^{(0)}(x_1, x_2 | \hat{S}_1(\tau) F_1(y, t)) - \\ - \hat{S}_1(\tau) F_1(x_1, t) F_1(x_2, t)] = 0. \end{aligned} \quad (87.18)$$

Действуя на левую и правую части выражения (87.15) оператором $\hat{S}_2(-\tau)$, находим

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \hat{S}_2(-\tau) F_2^{(0)}(x_1, x_2 | \hat{S}_1(\tau) F_1).$$

Так как левая часть этого равенства не содержит τ , она справедлива при любых τ . Переходя к пределу $\tau \rightarrow \infty$ и пользуясь (87.18), найдем

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(-\tau) \hat{S}_1(\tau) F_1(x_1, t) F_1(x_2, t). \quad (87.19)$$

Таким образом, кинетическое уравнение (87.6) с точностью до членов $\sim r_0^3/\omega$ принимает вид

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \hat{L}_1 F_1(x_i, t) = -\frac{1}{\omega} \int w_{12} \frac{\partial}{\partial v_1} [F_1(X_1, t) F_1(X_2, t)] dx_2, \quad (87.20)$$

где

$$X_i = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(-\tau) \hat{S}_1(\tau) x_i.$$

Прежде чем переходить к более детальному рассмотрению уравнения (87.20), покажем, что метод, изложенный выше, позволяет находить и следующие члены в кинетическом уравнении, имеющие порядок $(r_0^3/\omega)^2$, $(r_0^3/\omega)^3$ и т. д.

Действительно, для нахождения, например, членов второго порядка по r_0^3/ω в кинетическом уравнении (87.6) надо найти функциональную зависимость $F_2^{(1)}$ от F_1 . Это можно сделать с помощью уравнения для функции $F_2^{(1)}$, вытекающего из (86.12), превратив его в дифференциальное уравнение так же, как мы это делали с уравнением (87.7). Функцию $F_3^{(0)}$, входящую в его правую часть, можно найти из уравнения

$$\frac{\partial F_3^{(0)}}{\partial t} + \hat{L}_3 F_3^{(0)} = 0,$$

задав начальное условие

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_3(-\tau) [F_3^{(0)}(x_1, x_2, x_3, t) - F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) F_1(x_3, t)] = 0.$$

Таким образом, открывается возможность найти кинетическое уравнение с учетом членов порядка $(r_0^3/\omega)^{k-1}$, где k — целое число, т. е. с учетом k -частичных столкновений.

Вернемся теперь к уравнению (87.20) и покажем, что в специальном случае пространственно однородной системы, когда F_1 не зависит от координат r_1 , это уравнение точно совпадает с кинетическим уравнением Больцмана. Прежде всего заметим, что в пространственно однородном случае

$$F_1 = F_1(\mathbf{v}_1, t), \quad \hat{L}_1 F_1 = \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} (F_1) = 0.$$

Далее оператор $\hat{S}_1(\tau)$ для пространственно однородных функций становится оператором тождественного преобразования и может быть опущен. Уравнение (87.20) принимает вид

$$\frac{\partial F_1(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\omega} \iint w_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [F_1(\mathbf{V}_1, t) F_1(\mathbf{V}_2, t)] d^3 r_{12} d^3 v_2, \quad (87.21)$$

где

$$\mathbf{V}_i = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{S}_2(-\tau) \mathbf{v}_i.$$

Подынтегральное выражение в (87.21) может быть далее преобразовано следующим образом. Величины \mathbf{V}_i представляют собой предельные значения при $t \rightarrow -\infty$ скоростей частиц, имеющих при $t = 0$ скорости \mathbf{v}_i и взаимное расстояние r_{12} и образующих замкнутую систему. Вследствие этого величины \mathbf{V}_i не зависят от времени, и функции $F_1(\mathbf{V}_i, t)$ зависят от времени только посредством аргумента t . Это значит, что полная производная по времени от функции $F_1(\mathbf{V}_i, t)$ совпадает с частной производной. С другой стороны, \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_2 , вследствие динамических уравнений движения, являются однозначными функциями начальных условий, т. е. величин \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 и r_{12} . Поэтому, считая аргументы \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_2 выраженными через \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , r_{12} , имеем для разности полной и частной производной по времени от произведения $F_1(\mathbf{V}_1, t) \times F_1(\mathbf{V}_2, t)$ выражение

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d\mathbf{v}_1}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + \frac{d\mathbf{v}_2}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} + \frac{d\mathbf{r}_{12}}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right] F_1(\mathbf{V}_1, t) F_1(\mathbf{V}_2, t) = \\ & = \left[w_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + w_{21} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} + \mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right] F_1(\mathbf{V}_1, t) F_1(\mathbf{V}_2, t) = 0, \end{aligned}$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ — относительная скорость частиц.

Мы можем, таким образом, заменить подынтегральную функцию в (87.21) выражением

$$-\left[\mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} + w_{21} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \right] F_1(\mathbf{V}_1, t) F_1(\mathbf{V}_2, t).$$

При этом интеграл от второго слагаемого обратится в нуль, вследствие теоремы Гаусса, как интеграл от дивергенции в пространстве скоростей, и мы получим

$$\frac{\partial F_1(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = \frac{1}{\omega} \iint \mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [F_1(\mathbf{V}_1, t) F_1(\mathbf{V}_2, t)] d^3 r_{12} d^3 v_2. \quad (87.22)$$

Здесь мы перешли от интегрирования по d^3r_2 к интегрированию по d^3r_{12} . Якобиан этого преобразования равен единице.

Выполним в (87.22) интегрирование по d^3r_{12} , переходя к цилиндрической системе координат с осью, направленной вдоль относительной скорости. Обозначая координату по этой оси через ζ , координату по перпендикулярной ей оси через ρ и полярный угол φ , получим

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{q} \frac{\partial}{\partial r_{12}} [F_1(V_1, t) F_1(V_2, t)] d^3r_{12} = \\ & = \iint q \rho \, d\rho \, d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \zeta} [F_1(V_1, t) F_1(V_2, t)] d\zeta = \quad (87.23) \\ & = \iint q [F_1(V_1, t) F_1(V_2, t)|_{\zeta=\infty} - F_1(V_1, t) F_1(V_2, t)|_{\zeta=-\infty}] \rho \, d\rho \, d\varphi. \end{aligned}$$

Заметим теперь, что при $\zeta \rightarrow -\infty$ частицы 1 и 2 находятся на расстоянии, заведомо превышающем r_0 , и не взаимодействуют друг с другом. При этом действие оператора $\hat{S}_2(-\tau)$, т. е. продолжение в прошлое на время $-\tau$, не приведет их к столкновению, так как направление относительной скорости \mathbf{q} выбрано нами вдоль оси ζ , и при продолжении в прошлое относительное движение частиц 1 и 2 ведет к увеличению абсолютного значения ζ . Следовательно, предельные значения V_1 и V_2 при $\zeta \rightarrow -\infty$ должны быть отождествлены со скоростями молекул 1 и 2 „до удара“ \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 . При $\zeta \rightarrow \infty$ молекулы 1 и 2 также не взаимодействуют друг с другом. Но продолжение в прошлое на достаточно большое время τ за счет действия оператора $\hat{S}_2(-\tau)$ обязательно приведет к столкновению, так как относительное движение частиц при продолжении в прошлое уменьшает абсолютное значение ζ . Поэтому предельные значения V_1 и V_2 при $\zeta \rightarrow \infty$ должны быть отождествлены со скоростями молекул 1 и 2 „после удара“ $\tilde{\mathbf{v}}_1$ и $\tilde{\mathbf{v}}_2$. Заметим далее, что скорости „после удара“ $\tilde{\mathbf{v}}_1$ и $\tilde{\mathbf{v}}_2$ являются функциями скоростей „до удара“ \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 и прицельного расстояния ρ . Интегрирование по ρ в (87.23) практически ограничено величиной $\sim r_0$, так как при $\rho > r_0$ „удар“ фактически не происходит, частицы не вступали во взаимодействие и разность $F_1(\tilde{\mathbf{v}}_1, t) F_1(\tilde{\mathbf{v}}_2, t) - F_1(\mathbf{v}_1, t) F_1(\mathbf{v}_2, t)$ обращается в нуль, так что интеграл по ρ сходится.

Для того чтобы сравнивать полученное нами в этом параграфе кинетическое уравнение с уравнением Больцмана в форме (85.23), следует учесть, что функция $F_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ и функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, фигурирующая в (85.23), подчинены разным условиям нормировки: для функции $F_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ имеем

$$\int F_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v = V,$$

в то время как для функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ —

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 r d^3 v = N,$$

откуда следует, что $F_1 = fV/N = f\omega$.

Учитывая все сказанное выше, мы получаем в пространственно однородном случае кинетическое уравнение для функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{v}_1, t) = & \int d^3 v_2 \iint q [f(\tilde{\mathbf{v}}_1, t) f(\tilde{\mathbf{v}}_2, t) - \\ & - f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}_2, t)] \rho d\rho d\varphi. \end{aligned} \quad (87.24)$$

Мы можем перейти в этом выражении от интегрирования по прицельному расстоянию ρ и углу φ к интегрированию по направлениям единичного вектора \mathbf{e} , коллинеарного изменению скорости $\tilde{\mathbf{v}}_1 - \mathbf{v}_1$, пользуясь тем, что заданным значениям $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ и ρ соответствует однозначное определенное динамикой удара направление вектора \mathbf{e} . Так как

$$\rho d\rho d\varphi = d\sigma(q, \theta)$$

(θ — угол рассеяния, $\theta = \widehat{\mathbf{v}_1, \tilde{\mathbf{v}}_1}$), получим из (87.24) уравнение

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = \iint d^3 v_2 q d\sigma (\tilde{f}_1 \tilde{f}_2 - f_1 f_2)$$

для пространственно однородной системы в отсутствие внешнего поля, точно совпадающее с уравнением Больцмана.

Если отказаться от условия пространственной однородности и считать функцию f зависящей также от координат, то, как показал Боголюбов, возникает уравнение, несколько отличающееся от уравнения Больцмана.

З а д а ч и.

1. Найти результат действия оператора $\hat{S}_2(\tau)$ на \mathbf{r}_i и \mathbf{v}_i с точностью до членов $\sim \tau^3$ для $\hat{S}_2(\tau) \mathbf{r}_i$ и до членов $\sim \tau^2$ для $\hat{S}_2(\tau) \mathbf{v}_i$.

2. Проверить с помощью оператора $\hat{S}_2(\tau)$ теорему о движении центра инерции для изолированной системы двух частиц.

§ 88. Безразмерная форма уравнений Боголюбова. Факторизация и корреляционные функции. Свободно-молекулярное течение

В этом и следующем параграфах мы рассмотрим некоторые приближенные методы интегрирования системы уравнений Боголюбова. Эти методы основаны на том, что в двух случаях — весьма разрежен-

ного газа и при слабом взаимодействии между частицами газа — влияние одной частицы на состояние других частиц должно становиться слабым, и можно сделать пробное допущение о том, что в нулевом приближении n -частичная функция распределения факторизуется, т. е. представляется в виде произведения одночастичных функций

$$F_n^{(0)}(x_1, \dots, x_n, t) = \prod_{i=1}^n F_1(x_i, t). \quad (88.1)$$

Отклонение точной n -частичной функции от факторизованного нулевого приближения принято характеризовать с помощью так называемых *корреляционных функций* $G_n(x_1, \dots, x_n, t)$, которые находятся по следующей схеме.

Для двухчастичной функции имеем

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2, t) = F_1(x_1, t) F_1(x_2, t), \quad (88.2)$$

$$F_2(x_1, x_2, t) = F_2^{(0)}(x_1, x_2, t) + G_2(x_1, x_2, t). \quad (88.3)$$

Для трехчастичной функции —

$$F_3^{(0)}(x_1, x_2, x_3, t) = F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) F_1(x_3, t), \quad (88.4)$$

$$F_3(x_1, x_2, x_3, t) = F_3^{(0)}(x_1, x_2, x_3, t) + F_1(x_1, t) G_2(x_2, x_3, t) + F_1(x_2, t) G_2(x_3, x_1, t) + F_1(x_3, t) G_2(x_1, x_2, t) + G_3(x_1, x_2, x_3, t) \quad (88.5)$$

и т. д.

Сформулируем теперь количественно условие разреженности газа и условие слабости взаимодействия. Пусть r_0 — радиус действия межмолекулярных сил и \mathcal{U}_0 — характерная величина потенциальной энергии взаимодействия. Случай разреженного газа осуществляется, если r_0 много меньше среднего расстояния между частицами $\omega^{1/3}$, и, следовательно, в этом случае малым параметром задачи является величина $\alpha = r_0^3/\omega = nr_0^3$. Случай слабого взаимодействия реализуется, если потенциальная энергия мала по сравнению с кинетической энергией $\sim T$. Следовательно, в этом случае малым параметром задачи является величина $\beta = \mathcal{U}_0 / T$.

Допустим, что в обоих случаях корреляции между координатами и скоростями частиц являются слабыми и корреляционные функции $G_n(x_1, \dots, x_n, t)$ малыми по параметрам α или β соответственно.

Для того чтобы построить методы решения системы уравнений Боголюбова в этих предположениях, запишем систему (86.7) в более детализированном виде

$$\frac{\partial F_n}{\partial t} + (\hat{K}_n + \hat{V}_n)F_n = \frac{N-n}{V} \hat{A}_n F_{n+1}, \quad (88.6)$$

выделив в операторе $\hat{L}_n = \hat{K}_n + \hat{V}_n$ слагаемые, содержащие и не содержащие потенциал взаимодействия:

$$\hat{K}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (88.7)$$

$$\hat{V}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{w}_{ik} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}, \quad (88.8)$$

$$\hat{A}_n = - \sum_{i=1}^n \int dx_{n+1} \mathbf{w}_{i,n+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}. \quad (88.9)$$

Перейдем в уравнениях (88.6) к безразмерным переменным, выбрав в качестве единицы длины r_0 , скорости $\sqrt{T/m}$, ускорения U_0/mr_0 и времени $r_0\sqrt{m/T}$. Для простоты мы не будем вводить новые обозначения для безразмерных переменных и сделаем в уравнениях (88.6) замены

$$\begin{aligned} r_i &\rightarrow r_i r_0, & \mathbf{v}_i &\rightarrow \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{T}{m}}, \\ \mathbf{w}_{ik} &\rightarrow \mathbf{w}_{ik} \frac{U_0}{mr_0}, & t &\rightarrow tr_0 \sqrt{\frac{m}{T}}. \end{aligned} \quad (88.10)$$

Кроме того, учитывая условие нормировки (86.5) для функций $F_n(x_1, \dots, x_n, t)$, из которого видно, что F_n имеет размерность $v^{-3n} = (m/T)^{3n/2}$, введем безразмерную функцию распределения с помощью замены

$$F_n \rightarrow F_n \left(\frac{m}{T}\right)^{3n/2}. \quad (88.11)$$

Тогда уравнения Боголюбова (88.6) при $n \ll N$ запишутся в виде

$$\frac{\partial F_n}{\partial t} + (\hat{K}_n + \beta \hat{V}_n)F_n = \alpha \beta \hat{A}_n F_{n+1}. \quad (88.12)$$

Заметим, что, предполагая факторизацию функций F_n в нулевом приближении, $F_n^{(0)} = F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) \dots F_1(x_n, t)$, мы получим для одной и той же функции $F_1(x_i, t)$ N уравнений. Ясно, что необходимым условием допустимости факторизации является совместность этих уравнений нулевого приближения.

Убедимся, что случай разреженного газа ($\alpha = r_0^3/\omega \ll 1$) при $\beta = U_0/T \gtrsim 1$ приводит в нулевом приближении к несамосогласованной системе. Действительно, система уравнений (88.12) в нулевом приближении выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial F_1^{(0)}}{\partial t} + \hat{K}_1 F_1^{(0)} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{K}_2\right) F_1^{(0)}(x_1, t) F_1^{(0)}(x_2, t) + \beta \hat{V}_2 F_1^{(0)}(x_1, t) F_1^{(0)}(x_2, t) = 0,$$

.....

Легко видеть, что уравнения этой системы будут совместными только при условии отсутствия взаимодействия между частицами $w_{jk} = 0$. Следовательно, в случае разреженного газа корреляциями нельзя пренебрегать даже в нулевом приближении. Собственно говоря, этого следовало ожидать, так как для разреженного газа $\alpha \ll 1$ „хорошим“ кинетическим уравнением является уравнение Больцмана, которое несовместимо с требованием факторизации. Мы видели, что вывод уравнения Больцмана по Боголюбову предполагает только факторизацию функции F_2 в „бесконечном прошлом“.

Рассмотрим случай $\beta = U_0/T \ll 1$, $\alpha = r_0^3/\omega \lesssim 1$, что соответствует горячему газу со слабым взаимодействием между частицами, который, однако, может быть достаточно плотным. Фактически при типичной глубине потенциальной ямы $U_0 \sim (10^{-1} - 10^{-2})$ эВ $U_0/T \ll 1$ выполняется уже при комнатных температурах. В этом случае в нулевом приближении получаем незацепляющиеся уравнения

$$\frac{\partial F_n^{(0)}}{\partial t} + \hat{K}_n F_n^{(0)} = 0, \quad (88.13)$$

в которых переменные x_1, \dots, x_n разделяются. Это значит, что предположение $F_n^{(0)}(x_1, \dots, x_n, t) = \prod_{i=1}^n F_n^{(0)}(x_i, t)$ является самосогласованным, и одночастичная функция $F_1^{(0)}(r, v, t)$ подчиняется уравнению

$$\frac{\partial F_1^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial F_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = 0. \quad (88.14)$$

Интегрируя уравнение характеристик

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} = \frac{dz}{v_z}, \quad (88.15)$$

находим, что решение уравнения (88.14) имеет вид

$$F_1^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}), \quad (88.16)$$

где $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — произвольная функция своих аргументов, совместимая с начальными и граничными условиями. Из выражения (88.16) следует, что функция $F_1^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ остается постоянной вдоль динамической траектории частиц в μ -пространстве, чего и следовало ожидать для системы слабо взаимодействующих частиц в нулевом приближении.

Следующие приближения для функций F_n могут быть найдены последовательно из уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{K}_1\right)F_1 &= \alpha\beta\hat{A}_1F_1(x_1, t)F_1(x_2, t), \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{K}_2\right)(F_1(x_1, t)F_1(x_2, t) + G_2(x_1, x_2, t)) + \\ + \beta\hat{V}_2F_1(x_1, t)F_1(x_2, t) &= \alpha\beta\hat{A}_2F_1(x_1, t)F_1(x_2, t)F_1(x_3, t), \\ &\dots \end{aligned} \quad (88.17)$$

Решая первое из этих уравнений, можно в принципе найти F_1 , решая затем второе уравнение — найти G_2 и, следовательно, F_2 и т. д.

Мы ограничимся нулевым приближением (88.16) и в качестве иллюстрирующего примера рассмотрим задачу о свободном расширении газа в пустоту, следуя изложению в книге [40]. Пусть в начальный момент $t = 0$ газ с максвелловским распределением по скоростям в одномерном случае занимает полупространство $x < 0$. Затем стенка $x = 0$ удаляется и газ начинает расширяться.

Начальное распределение $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$ задается тогда формулой

$$f(x, \mathbf{v}, 0) = n \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} \sigma(-x), \quad (88.18)$$

где $\sigma(x)$ — ступенчатая функция (напоминаем, что функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ связана с $F_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ соотношением $f = F_1 n = F_1 / \omega$).

Согласно соотношению (88.16) продолжение во времени функции $f(x, \mathbf{v}, 0)$ дается формулой

$$f(x, \mathbf{v}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} \sigma(-x + v_x t). \quad (88.19)$$

Пространственная плотность числа частиц в точке x в момент времени t равна

$$\begin{aligned}
 n(x, t) &= \int d^3v f(x, \mathbf{v}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \int_{x/t}^{\infty} e^{-mv_x^2/2T} dv_x = \\
 &= \frac{n}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{t} \sqrt{\frac{m}{2T}} \right) \right],
 \end{aligned}
 \tag{88.20}$$

и средняя скорость газа $u(x, t)$ равна

$$\begin{aligned}
 u(x, t) &= \frac{1}{n(x, t)} \int d^3v v_x f(x, \mathbf{v}, t) = \\
 &= \frac{n}{n(x, t)} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \int_{x/t}^{\infty} dv_x v_x e^{-mv_x^2/2T} = \frac{n}{n(x, t)} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} e^{-mx^2/2Tt^2}.
 \end{aligned}
 \tag{88.21}$$

Так как $n(x, t)$ и $u(x, t)$ зависят только от x/t , то и распределение плотности газа, и распределение по скоростям в пространстве остаются подобными самим себе, а геометрическое место равных плотностей и равных скоростей потока равномерно перемещается вдоль оси x .

Сделаем в заключение следующее замечание. Поскольку уравнение свободно-молекулярного течения (88.14) представляет собой одночастичное уравнение Лиувилля, оно является, строго говоря, механическим, а не статистическим утверждением, и статистический смысл в него вложен „насилъственно“. Это проявляется, в частности, в обратимости решений уравнения (88.14). Например, если решение (88.19) при $t = t_0$ принять за начальное условие и продолжить его во времени, заменив x на $x + v_x t$, обратив направление скорости всех частиц, то спустя время t_0 мы придем к исходному состоянию (88.18). В обращенном таким образом движении газ самопроизвольно сжимается, вместо того чтобы расширяться, и необратимость отсутствует.

Задачи.

1. Исследовать в рассмотренной задаче $n(x, t)$ и $u(x, t)$ при $|x|/t \rightarrow \infty$ и $x/t \rightarrow 0$ ($x > 0$ и $x < 0$).
2. Рассмотреть слой газа, который в начальный момент времени находился между плоскостями $x = -\mathcal{L}$ и $x = \mathcal{L}$, и найти последующее изменение $n(x, t)$ и $u(x, t)$.

§ 89. Уравнение самосогласованного поля. Бесстолкновительная плазма

Рассмотрим уравнения (88.12) в случае достаточно высоких температур, так что параметр β мал, $\beta = U_0/T \ll 1$, но силы взаимодействия являются дальнедействующими и $\alpha = r_0^3/\omega \gg 1$. Будем при этом считать, что произведение $\alpha\beta = U_0 r_0^3/\omega T$ порядка единицы. Этот случай практически весьма важен, так как он дает возможность описать

поведение высокотемпературной плазмы, в которой можно пренебречь столкновениями частиц, однако следует учитывать дальнедействующий характер кулоновских сил взаимодействия. Нетрудно видеть, что параметр r_0 приобретает в этом случае смысл дебаевского радиуса. Действительно, полагая $U \sim e^2 / r_0$ и приравнявая $\alpha\beta = e^2 r_0^2 n / T \approx 1$, получаем $r_0 \sim \sqrt{T / ne^2} \sim r_D$.

Будем руководствоваться интуитивно правдоподобным, хотя строго не доказанным (см. подробнее [41]) предположением о том, что корреляционные функции $G_n(x_1, \dots, x_n, t)$ имеют тем более высокий порядок малости по параметру $\beta \ll 1$, чем больше n . Тогда в нулевом порядке по β уравнения Боголюбова (88.12) могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{K}_1\right) F_1(x_1, t) &= \alpha\beta \hat{A}_1 F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{K}_2\right) F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) &= \alpha\beta \hat{A}_2 F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) F_1(x_3, t), \\ &\dots\dots\dots \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{K}_n\right) \prod_{i=1}^n F_1(x_i, t) &= \alpha\beta \hat{A}_n \prod_{i=1}^{n+1} F_1(x_i, t). \end{aligned} \quad (89.1)$$

Легко видеть, что, вследствие аддитивности операторов \hat{K}_n и \hat{A}_n , система уравнений (89.1) самосогласована: разделение переменных в любом уравнении этой системы приводит к одному и тому же уравнению для функции F_1 , а именно к первому уравнению, и, наоборот, функция F_1 , удовлетворяющая первому уравнению системы (89.1), автоматически удовлетворяет любому уравнению этой системы.

Таким образом, возвращаясь опять к размерным переменным и переходя к функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, мы получаем уравнение

$$\frac{\partial f(x_1, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f(x_1, t)}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \int d\mathbf{x}_2 w_{12} f(x_1, t) f(x_2, t) = 0. \quad (89.2)$$

Уравнение (89.2) может быть записано в несколько иной форме, если ввести $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1)$ — силу взаимодействия частиц 1 и 2, усредненную по положениям второй частицы:

$$\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1) = m \int d^3 r_2 w_{12} n(\mathbf{r}_2) = m \iint d^3 r_2 d^3 v_2 w_{12} f(x_2, t). \quad (89.3)$$

Уравнение (89.2) запишется теперь в виде

$$\frac{\partial f(x_1, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f(x_1, t)}{\partial \mathbf{r}_1} + \overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1) \frac{\partial f(x_1, t)}{\partial p_1} = 0. \quad (89.4)$$

Это уравнение по форме совпадает с одночастичным уравнением Лиувилля для частицы, движущейся под действием заданной внешней силы $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1)$, или, что то же самое, с уравнением Больцмана без столкновительного члена. Принципиальное отличие заключается, однако, в том, что в уравнении (89.4) „внешняя сила“ $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1)$ не является заданной, а представляет собой функционал от $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, определяемый формулой (89.3). Поэтому уравнение (89.4), называемое *уравнением А. А. Власова*, описывает самосогласованное движение частицы в μ -пространстве. Самосогласованность решений уравнения Власова должна проявляться в следующем: если задать произвольно $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1)$ и решить уравнение (89.4), то найденная функция $\overline{f}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ должна приводить в формуле (89.3) к тому же значению $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1)$. Наоборот, если задаться определенной функцией $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ и найти по формуле (89.3) силу $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_1)$, то, решая уравнение (89.4), мы должны получить исходную $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$.

З а д а ч и.

1. Показать, что в равновесном состоянии уравнение самосогласованного поля может быть приведено к виду

$$u(\eta) = \lambda \int u(|\eta - \mathbf{r}_2|) e^{-u(\eta)/T} d^3 r_2, \quad \lambda = \frac{N}{\int e^{-u(\mathbf{r})/T} d^3 r},$$

где $u(\eta)$ — двухчастичный потенциал взаимодействия $u(|\eta - \mathbf{r}_2|)$, усредненный по положениям второй частицы

$$u(\eta) = \int u(|\eta - \mathbf{r}_2|) f(x_2) dx_2 = \int u(|\eta - \mathbf{r}_2|) n(\mathbf{r}_2) d^3 r_2.$$

2. Найти однородное в пространстве решение $u(\mathbf{r}) = u_0 = \text{const}$, $n(\mathbf{r}) = N/V$.

О т в е т. $u_0 = \frac{N}{V} \int u(\rho) d^3 \rho$.

3. Введя $\varphi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) - u_0$, получить уравнение

$$\varphi(\eta) = \lambda' \int u(|\eta - \mathbf{r}_2|) (e^{-\varphi(\eta)/T} - 1) d^3 r_2, \quad \lambda' = \lambda e^{-u_0/T}$$

и найти, при каком условии оно имеет периодические решения вида $\varphi = e^{ikr}$ с точностью до малых первого порядка $|\varphi|/T \ll 1$. Обсудить результат, в том числе предел при $k \rightarrow 0$.

О т в е т. Возникновение кристаллической структуры с периодом (длиной волны) $2\pi/k$ возможно при условии

$$\frac{4\pi N}{TV} \int_0^\infty u(\rho) \frac{\sin k\rho}{k\rho} \rho^2 d\rho = -1, \quad (89.5)$$

которое определяет период структуры в зависимости от T . Максимальная температура, при которой возможна кристаллизация, определяется условием $k \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) и

равна $T_0 = -\frac{4\pi N}{V} \int_0^{\infty} u(\rho)\rho^2 d\rho$. Условием возможности кристаллизации является

отрицательность интеграла в (89.5), т. е. силы притяжения между частицами должны превалировать над силами отталкивания.

§ 90*. Колебания электронной плазмы

В качестве иллюстрации применения уравнения (89.4) мы рассмотрим задачу о колебаниях электронной плазмы в отсутствие внешнего поля, впервые корректно решенную Л. Д. Ландау; мы следуем оригинальной работе [42]. Эти колебания возникают вследствие локальных нарушений нейтральности плазмы в результате хаотического движения частиц, причем ввиду того, что массы ионов весьма велики по сравнению с массой электрона, можно в нулевом приближении учитывать только движение электронов.

Пренебрежем, кроме того, магнитным полем, так как относительная роль магнитных эффектов $\sim v/c$, и будем рассматривать чисто электростатическое поле.

Тогда уравнение (89.4) запишется в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0, \quad (90.1)$$

а роль уравнения, „согласующего“ систему, будет выполнять уравнение Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e \int f d^3v. \quad (90.2)$$

Линеаризируем уравнение (90.1), представив функцию f в виде

$$f = f_0(v) + F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (90.3)$$

где $f_0(v)$ — равновесная (максвелловская) функция распределения, а $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — малая по сравнению с f_0 поправка.

Уравнение для F имеет вид

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} = 0, \quad (90.4)$$

а учитывая, что равновесный заряд $-e \int f_0 d^3v$ компенсируется положительным зарядом ионов, можно переписать уравнение Пуассона (90.2) в виде

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi \int F d^3v. \quad (90.5)$$

Пусть в начальный момент задано некоторое неравновесное распределение электронов $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$. Нас интересует дальнейшая эволю-

ция состояния. Вследствие линейности уравнений (90.4) и (90.5) функцию $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ можно разложить в интеграл Фурье по экспонентам $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$. Это значит, что достаточно рассматривать решения вида

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = F(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad \varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$$

(мы обозначаем фурье-компоненты функций F и φ теми же символами). Уравнения (90.4), (90.5) принимают вид (ось x направлена по вектору \mathbf{q})

$$\frac{\partial F}{\partial t} + i\mathbf{q}\mathbf{v}_x F + i\mathbf{q} \frac{e}{m} \varphi \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = 0, \quad (90.6)$$

$$q^2 \varphi = 4\pi e \int F d^3v. \quad (90.7)$$

Для решения системы (90.6), (90.7) Ландау [42] применил метод преобразования Лапласа. Введем новые функции

$$F_p(\mathbf{q}, \mathbf{v}) = \int_0^\infty F(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) e^{-pt} dt, \quad (90.8)$$

$$\varphi_p(\mathbf{q}) = \int_0^\infty \varphi(\mathbf{q}, t) e^{-pt} dt. \quad (90.9)$$

Обратные преобразования (см. „Математическое приложение“, п. XI) имеют вид

$$F(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} F_p(\mathbf{q}, \mathbf{v}) e^{pt} dp, \quad (90.10)$$

$$\varphi(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \varphi_p(\mathbf{q}) e^{pt} dp, \quad (90.11)$$

где $\sigma > 0$. Умножим обе части уравнений (90.6) и (90.7) на e^{-pt} и проинтегрируем по t . Первое слагаемое в (90.6) преобразуется при этом следующим образом:

$$\int_0^\infty (\partial F / \partial t) e^{-pt} dt = F e^{-pt} \Big|_0^\infty + p \int_0^\infty F e^{-pt} dt = p F_p(\mathbf{q}, \mathbf{v}) - F(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0),$$

и система (90.6), (90.7) приобретает вид

$$(p + i\mathbf{q}\mathbf{v}_x) F_p + i\mathbf{q} \frac{e}{m} \varphi_p \frac{\partial f_0}{\partial v_x} - F(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0) = 0, \quad (90.12)$$

$$q^2 \varphi_p = 4\pi e \int F_p d^3 v. \quad (90.13)$$

Из уравнения (90.12) находим

$$F_p = \frac{F(q, v, 0) - iq \frac{e}{m} \varphi_p \frac{\partial f_0}{\partial v_x}}{p + iq v_x} \quad (90.14)$$

и, подставляя в (90.13), получим

$$\varphi_p = \frac{4\pi e}{q^2} \int \frac{F(q, v, 0) d^3 v}{p + iq v_x} \left[1 + \frac{4\pi i e^2}{qm} \int \frac{\frac{\partial f_0}{\partial v_x} d^3 v}{p + iq v_x} \right]^{-1}. \quad (90.15)$$

Выполняя в (90.15) интегрирование по v_y и v_z и вводя обозначение $\int F(q, v, 0) dv_y dv_z = g(v_x)$, находим

$$\varphi_p = \frac{4\pi e}{q^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(v_x) dv_x}{p + iq v_x} \left[1 + \frac{4\pi i e^2}{qm} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\partial f_0}{\partial v_x} dv_x}{p + iq v_x} \right]^{-1}, \quad (90.16)$$

где

$$f_0(v_x) = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2T} \quad (90.17)$$

— одномерная функция распределения Максвелла.

Будем считать заданное при вещественных значениях v_x начальное распределение $g(v_x)$ достаточно „гладким“, так что его аналитическое продолжение в область комплексных значений v_x не имеет никаких особенностей при конечных v_x — точнее, представляет собой целую функцию комплексной переменной v_x . То же самое можно, очевидно, утверждать относительно функции $\partial f_0/\partial v_x$. Поэтому интегралы в числителе и знаменателе выражения (90.16) представляют собой аналитические функции комплексной переменной p везде, кроме точек мнимой оси $\text{Re } p = 0$. Однако в областях $\text{Re } p > 0$ и $\text{Re } p < 0$ каждый из этих интегралов определяет две разные аналитические функции. Формулы (90.8), (90.9) имеют смысл только при условии $\text{Re } p > 0$.

Как будет видно из дальнейшего, выражение (90.16) нам нужно будет исследовать и в области $\text{Re } p < 0$, для чего соответствующие интегралы с $\text{Re } p > 0$ надо аналитически продолжить в область $\text{Re } p < 0$. Для этого деформируем, оставаясь еще при $\text{Re } p > 0$, контур интегрирования по v_x , сместив его с вещественной оси в нижнюю полуплоскость, так чтобы обойти снизу все существенные для задачи полюсы $v_x = ip/q$,

которые возникнут при аналитическом продолжении в область $\text{Re } p < 0$. При условии $\text{Re } p > 0$ такое перемещение контура интегрирования не меняет величины интегралов, так как мы не пересекали полюсов подынтегральной функции, а при $\text{Re } p < 0$ мы получим аналитическое продолжение выражения (90.16) в эту область. Таким образом, φ_p оказывается частным двух целых функций переменной p , и единственными особенностями этого выражения являются нули знаменателя

$$1 + \frac{4\pi i e^2}{qm} \int_{\Gamma} \frac{(\partial f_0 / \partial v_x) dv_x}{p + i q v_x} = 0 \quad (90.18)$$

(Γ — контур, обходящий снизу существенные полюсы $v_x = ip/q$).

Пусть p_0 — корень уравнения (90.18), имеющий наименьшую по абсолютной величине вещественную часть ($\text{Re } p_0 < 0$). Тогда в формуле обращения преобразования Лапласа (90.11) мы можем сместить контур интегрирования с прямой $\text{Re } p = \sigma$ так, чтобы он обходил точку p_0 , а остальные вертикальные участки проходили бы по прямой $\text{Re } p = -A$, $A \gg \text{Re } p_0$ (рис. 110). Тогда интегралы по горизонтальным участкам уничтожаются, при больших временах интегралы по вертикальным участкам будут экспоненциально малы $\sim e^{-At}$, и в интеграле основной вклад даст вычет в полюсе p_0 . Таким образом, потенциал $\varphi(t)$ при больших временах будет пропорционален $e^{p_0 t} = e^{t \text{Re } p_0} e^{it \text{Im } p_0}$, и мнимая часть p_0 дает частоту плазменной волны ω_0 , а ее вещественная часть — коэффициент затухания γ .

Решим уравнение (90.18) в предельном случае длинных волн $q \rightarrow 0$. Точка $v_x = ip/q$, которую надо обойти при интегрировании в v_x -плоскости (рис. 111, а), уходит в область очень больших $|v_x|$. Так как функция $\partial f_0 / \partial v_x$ в этой области стремится к нулю, а интегралы по вертикальным участкам взаимно уничтожаются, интегрирование фактически можно вести по вещественной оси (см. рис. 111, б). Вычислим интеграл в (90.18), разлагая подынтегральное выражение по степеням q . Получаем

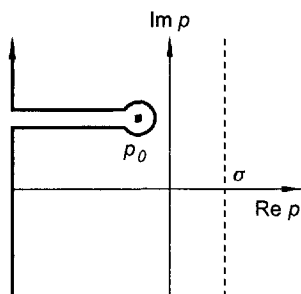


Рис. 110

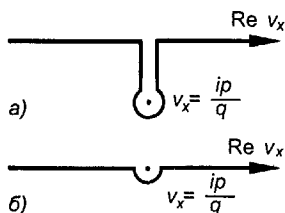


Рис. 111

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \frac{dv_x}{p + iqv_x} = -\frac{m}{T\rho} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x f_0 v_x \left[1 - \frac{iqv_x}{p} + \left(\frac{iqv_x}{p}\right)^2 - \left(\frac{iqv_x}{p}\right)^3 + \dots \right].$$

В этом выражении все интегралы, содержащие нечетные степени v_x , равны нулю, а интегралы, содержащие четные степени v_x , с учетом формулы (90.17) выражаются через J_2, J_4, \dots („Математическое приложение“, п. IV). Уравнение (90.18) принимает вид

$$1 + \frac{4\pi ne^2}{mp^2} \left(1 - \frac{3T}{m} \frac{q^2}{p^2} \right) = 0, \quad (90.19)$$

из него в нулевом приближении находим

$$p_0 = i \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}. \quad (90.20)$$

Следовательно, в плазме могут распространяться продольные волны с частотой $\omega_0 = \sqrt{4\pi ne^2 / m}$. В следующем приближении, подставляя в малом слагаемом $3Tq^2/mp^2$ величину p_0 вместо p , получим, учитывая, что $p = i\omega$:

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{3T}{2m\omega_0^2} q^2 \right] = \omega_0 \left[1 + \frac{3}{2} q^2 r_D^2 \right], \quad (90.21)$$

где $r_D = \sqrt{T / 4\pi ne^2}$ — электронный дебаевский радиус. Условием применимости использованного приближения является, очевидно, неравенство $qr_D \ll 1$, т. е. длина волны $2\pi/q$ должна существенно превышать дебаевский радиус. В этом приближении второе слагаемое в (90.21) мало, однако оно существенно, так как описывает дисперсию продольных колебаний и дает возможность найти групповую скорость продольных плазменных волн $d\omega/dq = 3Tq/m\omega_0$.

Более точное решение уравнения (90.18) приводит к выводу о наличии затухания продольных волн. Предположим, что при $q \rightarrow 0$ действительная часть p_0 также стремится к нулю, причем быстрее, чем q . Это предположение будет подтверждено дальнейшим расчетом, и мы увидим, что $\text{Re } p_0$ убывает при $q \rightarrow 0$ по экспоненциальному закону. Тогда полюс в комплексной плоскости v_x , $v_x = ip/q$, при малых значениях q будет весьма близок к вещественной оси. Будем обходить полюс в интеграле (90.18) по малой полуокружности (см. рис 111, б). В пределе $\text{Re } p \rightarrow 0$ интеграл по прямолинейным участкам будет вещественным и приближенно равным, как и в предыдущем вычислении, $-4\pi ne^2/mp^2$. Интеграл же по полуокружности равен произведению πi на вычет подынтегральной функции в полюсе $v_x = ip/q$. Имеем поэтому уравнение

$$1 + \frac{4\pi n e^2}{m p^2} + \frac{i 4\pi^2 e^2}{q^2 m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \Big|_{ip/q} = 0. \quad (90.22)$$

Положим $p = i\omega - \gamma$ ($0 < \gamma \ll \omega$) и вычислим γ в первом исчезающем приближении. В результате несложного вычисления получаем

$$\gamma = \sqrt{\pi} \frac{\omega_0^4}{q^3} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-m\omega_0^2/2Tq^2}. \quad (90.23)$$

Это выражение может быть также записано в виде

$$\gamma = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \omega_0 (qr_D)^{-3} \exp \left[-\frac{1}{2} (qr_D)^{-2} \right]. \quad (90.24)$$

Декремент затухания оказывается экспоненциально малым при $qr_D \ll 1$, как и предполагалось в ходе вычислений. При $qr_D \geq 1$ величина γ оказывается сравнимой с ω_0 , и, следовательно, продольные волны с длиной порядка r_D и меньше очень быстро затухают и практически не могут распространяться в плазме. Затухание, описываемое формулами (90.23), (90.24), называется *затуханием Ландау*.

Физическое происхождение его может быть понято из следующих соображений (мы следуем здесь изложению в работе [43]). Рассмотрим те электроны в плазме, для которых проекция скорости на направление распространения волны близка к фазовой скорости волны, $v_x \sim \omega/q$. „Сталкиваясь“ с горбом волны, они будут от него отражаться и изменять свою энергию. Относительная скорость электрона и волны $v_x - \omega/q$ при этом отражении изменит знак и перейдет в $\omega/q - v_x$, а проекция абсолютной скорости станет равной $2\omega/q - v_x$. Поэтому изменение энергии электрона при „столкновении“ с горбом волны равно

$$\Delta \varepsilon = \frac{m}{2} \left[\left(2 \frac{\omega}{q} - v_x \right)^2 - v_x^2 \right] = 2m \frac{\omega}{q} \left(\frac{\omega}{q} - v_x \right).$$

Отсюда видно, что при $v_x > \omega/q$ электрон „нагоняет“ волну и $\Delta \varepsilon < 0$ — электрон теряет часть энергии, передавая ее волне, а при $v_x < \omega/q$ волна „нагоняет“ электрон и $\Delta \varepsilon > 0$ — при таких столкновениях электроны приобретают энергию, отнимая ее у волны.

Если скорости электронов распределены по Максвеллу $n(v_x) \sim e^{-mv_x^2/2T}$, то в одинаковых интервалах скоростей количество медленных электронов, отнимающих энергию у волны, больше числа быстрых электронов, сообщающих энергию волне. Поэтому в целом будут превалировать процессы потери энергии волной, что и объясняет качественно затухание Ландау. Заметим, что если распределение электронов по скоростям не является максвелловским и на кривой функции

распределения имеются участки, на которых $dn/dv_x > 0$, то на таких участках будут превалировать процессы „раскачки“ волны — передачи энергии от электронов к волне.

До сих пор мы ограничивались учетом однократных столкновений электронов с волной. Фактически в синусоидальной волне $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \times \sin(qx - \omega t)$ электроны подходящего интервала скоростей могут совершать колебания между двумя горбами волны, и если за время одного колебания форма волны не изменится, затухание будет отсутствовать, так как электроны будут то отдавать, то приобретать энергию, отражаясь от двух противоположных горбов. Частота колебаний электрона между двумя горбами $\Omega \sim \sqrt{\frac{e\mathcal{E}_0}{m\lambda}} \sim \sqrt{\frac{e\mathcal{E}_0}{m}} q$. Условие, при выполнении которого затухание будет существовать, заключается в том, что коэффициент затухания должен превосходить Ω , $\gamma > \sqrt{e\mathcal{E}_0 q / m}$. Так как затухание согласно (90.24) становится существенным при $q \sim r_D^{-1} \sim \omega_0 \sqrt{m/T}$ и в то же время $\gamma \sim \omega_0$, то получим неравенство $T \gg e\mathcal{E}_0/q$, из которого следует, что затухание Ландау существует лишь в достаточно слабых полях; энергия, набираемая электроном на расстоянии порядка длины волны, должна быть мала по сравнению со средней тепловой энергией.

§ 91. Законы сохранения и закон возрастания энтропии

В этом и следующих параграфах мы вернемся к анализу кинетического уравнения Больцмана, которое позволяет вывести ряд важных следствий, касающихся изменений в пространстве и во времени средних значений физических величин. Пусть имеется некоторая физическая величина ψ , ассоциированная с молекулой, которую мы будем считать функцией точки в μ -пространстве и времени $\psi = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Найдем значение ψ , усредненное по скоростям. По определению,

$$\overline{\psi(\mathbf{r}, t)} = \frac{\int \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v}{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v},$$

или

$$n(\mathbf{r}, t) \overline{\psi(\mathbf{r}, t)} = \int \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v, \quad (91.1)$$

где $n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v$ — пространственная плотность числа частиц. Воспользуемся уравнением Больцмана в форме

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} = \int \int \int P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f} \tilde{f}' - f f') d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'.$$

Умножим обе части этого уравнения на $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ и проинтегрируем по \mathbf{v} . Преобразуем при этом левую часть полученного уравнения следующим образом:

$$\int \psi \left[\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} \right] d^3v = \int \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (f \psi) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} (f \psi) + \right. \\ \left. + w_k \frac{\partial}{\partial v_k} (f \psi) - f \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial \psi}{\partial v_k} \right] \right\} d^3v. \quad (91.2)$$

Третье слагаемое в правой части этого выражения может быть преобразовано с помощью теоремы Гаусса в поверхностный интеграл

$$\oint f \psi w_k d\sigma_k$$

($d\sigma$ — ориентированный элемент площади поверхности в \mathbf{v} -пространстве) и исчезает при интегрировании по всему пространству скоростей, так как $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow 0$, когда $v \rightarrow \infty$.

В первых двух слагаемых символы производных $\partial/\partial t$ и $\partial/\partial x_k$ можно вынести за знак интеграла, и в результате преобразования левой части уравнения Больцмана получим

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\bar{\psi}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (n\bar{\psi}v_k) - \int f \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial \psi}{\partial v_k} \right] d^3v. \quad (91.3)$$

Перейдем к преобразованию правой части, обозначив

$$I(\psi) = \int \int \int \int P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - \\ - f f') \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'. \quad (91.4)$$

Изменим обозначение переменных интегрирования в этом выражении тремя способами

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}', \quad \mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}, \quad \tilde{\mathbf{v}} \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}', \quad \tilde{\mathbf{v}}' \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}, \\ \mathbf{v} \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}, \quad \tilde{\mathbf{v}} \rightarrow \mathbf{v}, \quad \mathbf{v}' \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}', \quad \tilde{\mathbf{v}}' \rightarrow \mathbf{v}', \\ \mathbf{v} \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}', \quad \tilde{\mathbf{v}}' \rightarrow \mathbf{v}, \quad \mathbf{v}' \rightarrow \tilde{\mathbf{v}}, \quad \tilde{\mathbf{v}} \rightarrow \mathbf{v}'. \end{aligned}$$

Учитывая свойства симметрии $P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}')$ (85.8) и (85.10), получим

$$I(\psi) = I(\psi') = -I(\tilde{\psi}) = -I(\tilde{\psi}') = \frac{1}{4} [I(\psi) + I(\psi') - I(\tilde{\psi}) - I(\tilde{\psi}')], \quad (91.5)$$

где

$$\psi = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad \psi' = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \quad \tilde{\psi} = \psi(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{v}}, t), \quad \tilde{\psi}' = \psi(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{v}}', t).$$

Окончательно с помощью формул (91.3) и (91.1) находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\overline{m\psi}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{m\psi v_k}) - \int f \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial \psi}{\partial v_k} \right] d^3v = \\ = \frac{1}{4} \iiint \iiint P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - \\ - f f') (\psi + \psi' - \tilde{\psi} - \tilde{\psi}') d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'. \end{aligned} \quad (91.6)$$

Уравнение (91.6), а также уравнение с несимметризованной правой частью

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\overline{m\psi}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{m\psi v_k}) - \int f \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial \psi}{\partial v_k} \right] d^3v = \\ = \iiint \iiint P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') \psi d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}' \end{aligned} \quad (91.7)$$

называется *уравнением переноса Максвелла*.

Рассмотрим теперь частные случаи: $\psi = m$, $\psi = mv_i$, $\psi = mv^2/2$. Во всех этих случаях правая часть уравнения (91.6) обращается в нуль в силу законов сохранения массы, импульса и энергии при ударе. В левой части (91.6) имеем

при $\psi = m$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho \bar{v}_k) = 0, \quad (91.8)$$

при $\psi = mv_i$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{v}_i) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho \bar{v}_i v_k) = F_i, \quad (91.9)$$

при $\psi = mv^2/2$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \bar{v}^2}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\rho \bar{v}^2 v_k}{2} \right) = \bar{v}_k F_k, \quad (91.10)$$

где $\rho = nm$ — плотность газа и $\rho w_i = F_i$ — сила, отнесенная к единице объема.

Нетрудно установить физический смысл последних соотношений. Величины $\rho \bar{v}_i$, $\rho \bar{v}_i v_k$, $\rho \bar{v}^2/2$, $\rho \bar{v}^2 v_k/2$ представляют собой соответственно средний импульс, среднюю проекцию потока импульса, среднюю кинетическую энергию, среднее значение проекции потока кинетической энергии (все величины отнесены к единице объема газа). Уравнение (91.8) представляет собой уравнение непрерывности для плотности и выражает закон сохранения массы. Интегрируя (91.8) по некоторому объему V и пользуясь теоремой Гаусса, находим

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint \rho d^3 r \right) = - \oint \rho v_k d\sigma_k. \quad (91.11)$$

Это уравнение показывает, что изменение количества вещества в объеме V за единицу времени равно количеству вещества, вытекающего или втекающего за то же время через границу этого объема.

Уравнение (91.9) представляет собой закон изменения импульса. Интегрируя по объему V и пользуясь теоремой Гаусса, имеем уравнение

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint \rho \bar{v}_i d^3 r \right) = - \oint \overline{\rho v_i v_k} d\sigma_k + \iiint F_i d^3 r, \quad (91.12)$$

которое показывает, что изменение импульса в объеме V происходит за счет втекания или вытекания импульса через границу объема V вместе с потоком газа и за счет действия на частицы газа внешней силы. Таким образом, (91.12) представляет собой запись второго закона Ньютона.

Наконец, уравнение (91.10) представляет собой закон изменения кинетической энергии газа. Имеем, интегрируя это равенство по объему и пользуясь теоремой Гаусса,

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint \frac{\rho v^2}{2} d^3 r \right) = - \oint \frac{\rho v^2 v_k}{2} d\sigma_k + \iiint F_k \bar{v}_k d^3 r. \quad (91.13)$$

Изменение кинетической энергии в объеме V происходит за счет ее втекания или вытекания через границы объема V (вместе с потоком газа) и за счет работы внешних сил.

Получим также закон изменения плотности потенциальной энергии $\rho\varphi(\mathbf{r})$ ($\varphi(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия единицы массы), считая силы, действующие на частицы газа, потенциальными и консервативными, так что $\rho F_k = -\partial\varphi/\partial x_k$ и $\partial\varphi/\partial t = 0$. Полагая в формуле (91.6) $\psi = \varphi(\mathbf{r})$, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\varphi) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho\varphi\bar{v}_k) = -F_k\bar{v}_k. \quad (91.14)$$

Обратим внимание на то, что плотность источника потенциальной энергии в правой части (91.14) равна и противоположна по знаку плотности источника кинетической энергии в уравнении (91.10), что является выражением закона сохранения энергии: полная плотность энергии $\rho\left(\frac{v^2}{2} + \varphi\right)$ не имеет источников.

Воспользуемся теперь кинетическим уравнением для доказательства теоремы о возрастании энтропии при переходе из неравновесного в равновесное состояние. Эта теорема, доказанная Л. Больцманом, носит

название *H-теоремы*, так как Больцман вводил вместо энтропии величину H , отличающуюся от энтропии только знаком.

Доказательство этой теоремы также основано на формуле (91.6), но при ином выборе величины $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Каждой частице газа мы можем сопоставить в качестве величины $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ее индивидуальные характеристики — массу m , импульс $m\mathbf{v}$; и кинетическую энергию $m\mathbf{v}^2/2$ частицы, не зависящие от состояния остальных частиц. Когда мы переходим к описанию газа как целого, этим величинам сопоставляются макроскопические характеристики, меняющиеся со временем и от точки к точке, — плотность массы $\rho(\mathbf{r}, t)$, плотность импульса $\rho\bar{\mathbf{v}}$ и плотность кинетической энергии $\rho v^2/2$.

Чрезвычайно важно, однако, что мы можем сопоставить каждой частице в качестве величины $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ функцию, зависящую не только от скорости этой частицы, но и от ее положения в пространстве \mathbf{r} и момента времени t . Более того, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ может содержать информацию не только о состоянии данной частицы, но и косвенным образом о состоянии газа в целом, если она зависит от координат, скоростей и времени посредством функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, т. е. $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = F(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t))$. Как мы видели, и в этом более общем случае для изменения в пространстве и времени функции $\rho\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ и ее потока $\rho\mathbf{v}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ получается уравнение (91.6).

Покажем теперь, что если сопоставить каждой частице в качестве величины $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ функцию $-\ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, то она с точностью до постоянного множителя представляет собой „энтропию“ частицы. Это следует немедленно из формулы (63.12):

$$S = - \sum_{N, V, t} \frac{n}{L} \ln \frac{n}{L}.$$

Полагая в этой формуле N и V фиксированными, заменяя вероятности n/L функцией распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ и переходя от суммирования по i к интегрированию по μ -пространству, получаем

$$S = - A \iiint f \ln f d^3v d^3r,$$

где A — постоянная.

Отсюда для плотности энтропии имеем

$$n \overline{s(\mathbf{r}, t)} = - A \int f \ln f d^3v = - A n \overline{\ln f} \quad (91.15)$$

и для плотности потока энтропии

$$n \overline{us(\mathbf{r}, t)} = - A \int \mathbf{v} f \ln f d^3v = - A n \overline{\mathbf{v} \ln f}. \quad (91.16)$$

Из этих формул видно, что мы можем рассматривать выражение $-A \ln f$ как энтропию одной частицы.

Вернемся теперь к уравнению (91.6) и положим $\psi = -\ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. В этом случае второе слагаемое в левой части этого уравнения обращается в нуль. Действительно, имеем

$$\begin{aligned} & \int f \left[\frac{\partial}{\partial t} + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial}{\partial v_k} \right] \ln f d^3v = \\ & = \int \left[\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} \right] d^3v = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (n\bar{v}_k) = 0 \end{aligned}$$

в силу уравнения непрерывности (91.8). Поэтому последнее уравнение может быть записано в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (n\bar{s}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (n\overline{sv}_k) = \\ & = \frac{1}{4} \int \int \int \int P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') \ln \frac{\tilde{f}\tilde{f}'}{f f'} d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'. \end{aligned} \quad (91.17)$$

Последнее уравнение имеет вид уравнения непрерывности для плотности энтропии с источниками в правой части

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\bar{s}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (n\overline{sv}_k) = Q, \quad (91.18)$$

причем в силу очевидного неравенства $(x - y) \ln(x/y) \geq 0$ плотность источников неотрицательна, т. е. $Q \geq 0$. Интегрируя (91.18) по некоторому фиксированному объему V и применяя теорему Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt} \left(\int \int \int n\bar{s} d^3r \right) = - \oint n\overline{sv}_k d\sigma_k + \int \int \int Q d^3r. \quad (91.19)$$

Согласно этому соотношению энтропия объема V газа может изменяться за счет втекания или вытекания энтропии вместе с молекулами газа через границы выделенного объема и увеличиваться за счет продуцирования энтропии внутри объема источниками энтропии

$$\begin{aligned} Q & = \frac{1}{4} \int \int \int \int P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - f f') \times \\ & \times \ln \frac{\tilde{f}\tilde{f}'}{f f'} d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'. \end{aligned} \quad (91.20)$$

В частности, для замкнутой системы энтропия может только увеличиваться или, если имеет место равенство $\tilde{f}\tilde{f}' = f f$, оставаться постоянной.

Итак, мы получили известный из термодинамики закон возрастания энтропии, причем кинетический вывод этого закона дает нам выражение для источников энтропии (91.20) (см. подробнее § 94).

§ 92. Локальное равновесие

Выясним теперь, при каком условии источники энтропии перестают продуцировать энтропию и распределение становится равновесным. Из выражения (91.20) мы видим, что это условие имеет вид

$$\tilde{f}\tilde{f}' = ff'. \quad (92.1)$$

При этом в уравнении Больцмана (см. § 85)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} = \int \int \int P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \tilde{\mathbf{v}}, \tilde{\mathbf{v}}') (\tilde{f}\tilde{f}' - ff') d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'$$

обращается в нуль правая часть, а следовательно, и левая:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial f}{\partial v_k} = 0. \quad (92.2)$$

Условие (92.1) может быть записано в виде

$$\ln \tilde{f} + \ln \tilde{f}' = \ln f + \ln f'$$

и означает, что по отношению к столкновениям величина $\ln f$ есть аддитивный интеграл движения. При парных упругих столкновениях существует только пять таких интегралов: три проекции скорости v_x, v_y, v_z , энергия $\varepsilon = mv^2/2$ и величина, не зависящая от скорости. Можно показать (см., например, [1]), что этими величинами аддитивные интегралы исчерпываются и $\ln f$ может быть только линейной комбинацией этих величин

$$f = \exp[a + b_i v_i + c v_i^2]$$

(по повторяющимся индексам подразумевается суммирование). Для наших целей удобно записать это выражение следующим образом:

$$f = \exp\left[a - \beta \frac{m}{2} (v_i - u_i)^2\right]. \quad (92.3)$$

В таком виде это распределение можно интерпретировать как распределение Максвелла со средними значениями проекций скорости $\bar{v}_i = u_i$. Величины a, β и u_i в (92.3) представляют собой в общем случае функции координат и времени, так как при „мгновенных“ соударениях координаты не испытывают скачкообразных изменений, в отличие от скорости и энергии. Поэтому в каждой точке пространства существует

своя локальная средняя скорость — скорость потока газа, изменяющаяся в общем случае с течением времени.

Будем в дальнейшем обозначать функцию (92.3) символом f_0 , чтобы подчеркнуть, что она характеризует локально равновесное состояние, и покажем, что β действительно представляет собой модуль распределения, связанный с температурой соотношением $\beta = 1/T$, величины u_i имеют смысл проекций локальной скорости потока газа, а также выясним смысл нормировочного множителя e^a . Для этого заметим, что функция f_0 должна удовлетворять следующим трем требованиям:

$$\begin{aligned} \int d^3v f_0 &= n, \\ \int d^3v v_i f_0 &= n \bar{v}_i, \\ \int d^3v \frac{m}{2} (v_i - \bar{v}_i)^2 f_0 &= n \frac{\overline{m(v_i - \bar{v}_i)^2}}{2} = n \frac{3}{2} T. \end{aligned} \quad (92.4)$$

Подставляя в эти выражения (92.3) и выполняя интегрирование, получим

$$e^a = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2}, \quad u_i = \bar{v}_i, \quad \beta = \frac{1}{T}. \quad (92.5)$$

Выражение для функции f_0 (92.3) принимает теперь вид

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m(v_i - u_i)^2}{2T} \right]. \quad (92.6)$$

Выражение (92.3) должно удовлетворять, кроме того, уравнению (92.2).

Подставляя выражение f_0 в (92.2) и приравнявая в полученной формуле нулю коэффициенты при $v_k v_i^2$, $v_k v_i$, v_k и слагаемые, не содержащие v_k , получим после некоторых преобразований уравнения

$$\frac{\partial \beta}{\partial x_k} = 0, \quad (92.7)$$

$$\frac{\dot{\beta}}{\beta} \delta_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}, \quad (92.8)$$

$$F_k = m \left(\dot{u}_k + \frac{\dot{\beta}}{\beta} u_k \right) + \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\alpha - \beta \frac{m}{2} u_i^2 \right), \quad (92.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\alpha - \beta \frac{m u^2}{2} \right) + \beta u_k F_k = 0. \quad (92.10)$$

Первое из этих уравнений показывает, что величина β , или температура в формуле локального распределения Максвелла имеет одно и то же значение во всех точках пространства, но может меняться со временем.

Уравнение (92.8) определяет поле локальных скоростей потока газа. Общее решение его имеет вид

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{\dot{\beta}}{2\beta} \mathbf{r} + [\omega \mathbf{r}] + \mathbf{u}_{\text{tr}}(t). \quad (92.11)$$

Действительно, дифференцируя (92.8) по x_l , находим

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_l} + \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} = 0,$$

откуда, проделав циклические перестановки индексов i, k, l , получаем

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_l} = 0, \quad u_i = u_{\text{tr}i} + \gamma_{ik} x_k.$$

Подставляя это выражение в (92.8), имеем уравнение

$$\gamma_{ik} + \gamma_{ki} = \frac{\dot{\beta} \delta_{ik}}{\beta}, \quad \gamma_{ii} = \frac{\dot{\beta}}{2\beta}, \quad \gamma_{ik} = -\gamma_{ki} \text{ при } i \neq k,$$

откуда следует (92.11). Выражение (92.11) удовлетворяет уравнению (92.8) при $\bar{\omega}, \mathbf{u}_{\text{tr}}$, не зависящих от координат, но зависящих произвольным образом от времени. Покажем, что если поле, в котором находится газ, потенциально, т. е. $F = -\nabla U(\mathbf{r})$, то угловая скорость $\bar{\omega}$ должна меняться со временем пропорционально температуре, $\bar{\omega}(t)\beta(t) = \text{const}$. Уравнение (92.9) для потенциального поля может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\beta \mathbf{u}) = -\frac{1}{m} \nabla \left[a - \beta \frac{mu^2}{2} + \beta U(\mathbf{r}) \right]. \quad (92.12)$$

Отсюда следует

$$\text{rot} \frac{\partial}{\partial t}(\beta \mathbf{u}) = \text{rot} \left[\frac{\partial}{\partial t}(\beta [\bar{\omega} \mathbf{r}]) \right] = 2 \frac{\partial}{\partial t}(\beta \bar{\omega}) = 0,$$

так что $\beta \bar{\omega} = \text{const}$.

Таким образом, макроскопическое движение газа в общем случае представляет собой суперпозицию радиального расширения (сжатия) со скоростью $\dot{\beta} \mathbf{r} / 2\beta$, плоского вращения с угловой скоростью $\bar{\omega}(t)$, одинаковой во всех точках и меняющейся пропорционально температуре, и поступательного движения со скоростью $\mathbf{u}_{\text{tr}}(t)$. Однако все эти

три типа движения газа как целого невозможны, если газ находится в сосуде. Для радиального расширения (сжатия) и поступательного движения это очевидно, а „твердотельное“ вращение должно затухать вследствие передачи момента стенкам сосуда. В таком случае $\beta = 0$, $\bar{\omega} = 0$ и $\mathbf{u}_{\text{тр}} = 0$, и, следовательно, $\mathbf{u} = 0$. Из уравнений (92.9) и (92.10) следует тогда $\dot{a} = 0$ и $a = -\beta U(\mathbf{r}) + \text{const}$ (если поле внешних сил потенциальное), и распределение (92.3) вырождается в обычное распределение Максвелла – Больцмана

$$f^{(0)} = \text{const} \exp \left[-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + U(\mathbf{r}) \right) \right]. \quad (92.13)$$

Можно доказать более общее утверждение: локальное распределение вырождается в равновесное распределение, если поле потенциально и разложение потенциала по степеням x_i содержит члены $\sim x_i x_k x_l$ или выше наряду, может быть, с более низкими степенями (см. задачу к этому параграфу). Однако, если рассматривать не газ в целом, а его небольшие объемы, то становится возможным и состояние с функцией распределения (92.6) с плотностью n , зависящей от \mathbf{r} и t , и скоростью потока (92.11), причем в этом случае и β , и $\mathbf{u}_{\text{тр}}$, и $\bar{\omega}$ могут быть медленно меняющимися функциями координат. Обычно предполагается, хотя строгого доказательства этого утверждения не найдено, что сначала устанавливается в малых объемах локальное распределение Максвелла f_0 (92.6), а затем по прошествии макроскопического времени релаксации — равновесное распределение Максвелла – Больцмана $f^{(0)}$ (92.13). Следует подчеркнуть, что кинетическое уравнение Больцмана не описывает эту вторую стадию релаксации.

Представим теперь скорость \mathbf{v} в виде суммы двух слагаемых

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{u}_i + \mathbf{c}_i, \quad (92.14)$$

где, по определению

$$\bar{\mathbf{v}}_i = \mathbf{u}_i, \quad \bar{\mathbf{c}}_i = 0. \quad (92.15)$$

С точки зрения механики естественно интерпретировать \mathbf{u} как скорость центра инерции малого объема газа, а \mathbf{c} — как относительную скорость его молекул. В статистической физике мы будем интерпретировать \mathbf{u} как локальную скорость макроскопического движения среды, а \mathbf{c} — как скорость хаотического теплого движения молекул. При этом равновесное распределение принимает вид

$$f_0 = \exp \left[a - \frac{mc^2}{2T} \right]. \quad (92.16)$$

Заметим, что согласно последней формуле равновесное распределение молекул по (тепловым) скоростям всегда является сферически симметричным в пространстве скоростей, так как f_0 зависит только от c^2 .

Задача.

Рассмотреть локальное равновесие в потенциальном поле

$$u(r) = u_0 + \alpha_i x_i + \alpha_{ik} x_i x_k + \alpha_{ikl} x_i x_k x_l,$$

где хотя бы некоторые α_{ikl} отличны от нуля. Используя уравнения (92.9), (92.10), показать, что в таком поле $\beta = 0$, $\omega = 0$, $u_{tr} = 0$, $u = 0$, $a = \text{const} - \beta u(r)$, и локальное распределение (92.6) вырождается в равновесное распределение Максвелла – Больцмана.

У к а з а н и е. Удобно исключить выражение $a - \beta \frac{mu^2}{2}$ из уравнений (92.9), (92.10) и приравнять нулю коэффициенты при членах $\sim x_i x_k$, x_i и x_i^0 в получающемся уравнении.

§ 93*. Кинетическое уравнение для плазмы

В § 89 мы рассматривали кинетическое уравнение для плазмы в приближении самосогласованного поля без учета столкновений между частицами. В этом параграфе мы перейдем к рассмотрению эффектов, вызванных столкновениями между частицами, и в результате преобразования интеграла столкновений в уравнении Больцмана мы получим кинетическое уравнение для плазмы (Ландау [44]).

Благодаря дальнедействующему характеру кулоновских сил взаимодействия в плазме доминируют далекие „столкновения“ с малыми углами рассеяния и передачами импульса. Это проявляется, в частности, в расходимости полного сечения рассеяния в кулоновском поле. Будем считать плазму состоящей из m сортов частиц (электроны и различные ионы) и введем парциальные функции распределения $f_\alpha(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, t)$, подчиняющиеся системе уравнений Больцмана. Далее в этом параграфе будем полагать вторым аргументом f_α импульс \mathbf{p}_α , а не скорость \mathbf{v}_α :

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}_\alpha} + F_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{p}_\alpha} = \sum_\beta J_{\alpha\beta}, \quad (93.1)$$

где интегралы столкновений $J_{\alpha\beta}$ мы выберем согласно (85.9) в форме

$$J_{\alpha\beta} = \int \int \int P(\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{p}_\beta | \tilde{\mathbf{p}}_\alpha, \tilde{\mathbf{p}}_\beta) (\tilde{f}_\alpha \tilde{f}_\beta - f_\alpha f_\beta) d^3 p_\beta d^3 \tilde{p}_\alpha d^3 \tilde{p}_\beta. \quad (93.2)$$

Введем обозначения $\tilde{\mathbf{p}}_\alpha = \mathbf{p}_\alpha + \Delta_\alpha$, $\tilde{\mathbf{p}}_\beta = \mathbf{p}_\beta + \Delta_\beta$, причем, вследствие сохранения импульса, $\Delta_\beta = -\Delta_\alpha$; представим функцию четырех векторных аргументов $P(\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{p}_\beta | \tilde{\mathbf{p}}_\alpha, \tilde{\mathbf{p}}_\beta)$ как функцию полусуммы и разности начальных и конечных импульсов $P'(\mathbf{p}_\alpha + \frac{1}{2} \Delta_\alpha, \mathbf{p}_\beta + \frac{1}{2} \Delta_\beta, \Delta_\alpha, \Delta_\beta)$. Вследствие свойств симметрии функция P является четной функцией двух последних аргументов.

Поскольку основной вклад в интеграл $J_{\alpha\beta}$ вносят столкновения с малыми передачами импульса, разложим преобразованное подынтегральное выражение (93.2) в ряд по степеням Δ_α и Δ_β . Ясно, что функцию P' следует при этом раскладывать только по слагаемым $\Delta_\alpha/2$ и $\Delta_\beta/2$, входящим в два первых аргумента.

Члены нулевого порядка по $\Delta_\alpha, \Delta_\beta$ при этом взаимно уничтожаются, а член первого порядка, равный

$$\iiint P' \left(f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial p_\beta} \Delta_\beta + f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_\alpha} \Delta_\alpha \right) d^3 p_\beta d^3 \Delta_\alpha d^3 \Delta_\beta,$$

обращается в нуль вследствие четности функции P' по двум последним аргументам. Члены второго порядка по $\Delta_\alpha, \Delta_\beta$ равны

$$\begin{aligned} & \iiint d^3 p_\beta d^3 \Delta_\alpha d^3 \Delta_\beta \left\{ \left[\frac{\Delta_{ai} \Delta_{ak}}{2} f_\beta(\mathbf{p}_\beta) \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial p_{ai} \partial p_{ak}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \Delta_{ai} \Delta_{\beta k} \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_{ai}} \frac{\partial f_\beta}{\partial p_{\beta k}} + \frac{\Delta_{\beta i} \Delta_{\beta k}}{2} f_\alpha(\mathbf{p}_\alpha) \frac{\partial^2 f_\beta}{\partial p_{\beta i} \partial p_{\beta k}} \right] P' + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\Delta_{ai} \frac{\partial P'}{\partial p_{ai}} + \Delta_{\beta i} \frac{\partial P'}{\partial p_{\beta k}} \right) \left(\Delta_{ak} f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_{ak}} + \Delta_{\beta k} f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial p_{\beta k}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (93.3)$$

Преобразуем слагаемые, содержащие $\partial P'/\partial p_{\beta k}$, с помощью интегрирования по частям и учтем, что поверхностные интегралы в \mathbf{p}_β -пространстве исчезают, так как на бесконечно удаленной поверхности функция $f_\beta(\mathbf{p}_\beta)$ равна нулю. Получаем для интеграла $J_{\alpha\beta}$ выражение

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta} = & \iiint d^3 p_\beta d^3 \Delta_\alpha d^3 \Delta_\beta \left\{ P' \left[\frac{\Delta_{ai} \Delta_{ak}}{2} f_\beta \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial p_{ai} \partial p_{ak}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\Delta_{ai} \Delta_{\beta k}}{2} \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_{ai}} \frac{\partial f_\beta}{\partial p_{\beta k}} \right] + \frac{\partial P'}{\partial p_{ai}} \left[\frac{\Delta_{ai} \Delta_{ak}}{2} f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_{ak}} + \frac{\Delta_{ai} \Delta_{\beta k}}{2} f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial p_{\beta k}} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (93.4)$$

Отсюда видно, что правую часть (93.1) можно записать в виде дивергенции в пространстве импульсов $\partial j_{ai}/\partial p_{ai}$, где плотность потока j_{ai} выражается формулой

$$\begin{aligned} j_{ai} = & \sum_{\beta} \frac{1}{2} \iiint d^3 p_\beta d^3 \Delta_\alpha d^3 \Delta_\beta \times \\ & \times \left[\Delta_{ai} \Delta_{ak} f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_{ak}} + \Delta_{ai} \Delta_{\beta k} f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial p_{\beta k}} \right] P'. \end{aligned} \quad (93.5)$$

Вернемся теперь к прежнему обозначению $P' = P(\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{p}_\beta | \tilde{\mathbf{p}}_\alpha, \tilde{\mathbf{p}}_\beta)$ и вспомним (см. §85), что функция P содержит четыре δ -функции, обеспечивающие выполнение законов сохранения энергии и импульса. Выполняя, так же как и в § 85, четыре интегрирования, заменяя $\Delta_\beta = -\Delta_\alpha$ и выражая функцию $\Pi(\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{p}_\beta | \tilde{\mathbf{p}}_\alpha, \tilde{\mathbf{p}}_\beta)$ через эффективное сечение рассеяния $d\sigma_{\alpha\beta}(q_{\alpha\beta}, \theta)$, получим для j_{ai} выражение

$$j_{ai} = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \int d^3 p_{\beta} \left(f_{\alpha} \frac{\partial f_{\beta}}{\partial p_{\beta k}} - f_{\beta} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial p_{\alpha k}} \right) q_{\alpha\beta} \int \Delta_{\alpha i} \Delta_{\alpha k} d\sigma_{\alpha\beta}; \quad (93.6)$$

здесь $q_{\alpha\beta}$ — относительная скорость частиц α и β .

До сих пор мы не пользовались тем фактом, что взаимодействие частиц α и β является кулоновским. Переходя к вычислению $\int \Delta_{\alpha i} \Delta_{\alpha k} d\sigma_{\alpha\beta}$, напомним предварительно некоторые сведения относительно кулоновских столкновений.

Пусть $q_{\alpha\beta}$ и $\tilde{q}_{\alpha\beta}$ — относительные скорости частиц α и β до и после взаимодействия, $q_{\alpha\beta} = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\beta$ и $\tilde{q}_{\alpha\beta} = \tilde{\mathbf{v}}_\alpha - \tilde{\mathbf{v}}_\beta$. Вследствие сохранения энергии

$$\mu_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^2 / 2 = \mu_{\alpha\beta} \tilde{q}_{\alpha\beta}^2 / 2,$$

где приведенная масса

$$\mu_{\alpha\beta} = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta),$$

имеем $\tilde{q}_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta}$. Введем единичный вектор \mathbf{n} , делящий пополам угол между асимптотами траектории в системе центра масс (рис. 112). Тогда $q_{\alpha\beta} - \tilde{q}_{\alpha\beta} = 2\mathbf{n}(nq_{\alpha\beta})$, откуда с помощью закона сохранения импульса находим

$$\Delta_\beta = -\Delta_\alpha = \mu_{\alpha\beta}(q_{\alpha\beta} - \tilde{q}_{\alpha\beta}) = 2\mu_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta} \mathbf{n} \cos \psi. \quad (93.7)$$

Имеем, кроме того, для кулоновских столкновений соотношение между углом ψ и прицельным параметром ρ (см., например, [6])

$$\rho = \frac{e_\alpha e_\beta}{\mu_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^2} \operatorname{tg} \psi. \quad (93.8)$$

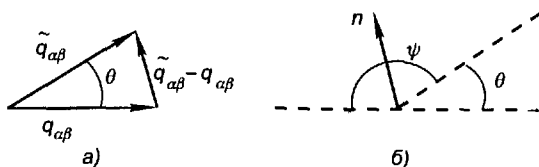


Рис. 112

Подставим в интеграл $\Lambda_{ik} = \int \Delta_{ai} \Delta_{ak} d\sigma_{\alpha\beta}$ выражение (93.7):

$$\Lambda_{ik} = 4\mu_{\alpha\beta}^2 q_{\alpha\beta}^2 \int n_i n_k \cos^2 \psi d\sigma_{\alpha\beta} \quad (93.9)$$

и выберем полярную ось вдоль вектора $q_{\alpha\beta}$, а угол φ будем отсчитывать от произвольной прямой, перпендикулярной $q_{\alpha\beta}$. Тогда проекциями вектора n на направление вектора $q_{\alpha\beta}$ и два к нему перпендикулярных направления будут величины $\cos \psi$, $\sin \psi \cos \varphi$ и $\sin \psi \sin \varphi$. Дифференциальное сечение представим в виде $d\sigma_{\alpha\beta} = \rho d\rho d\varphi$. Тогда для Λ_{ik} получим выражение

$$\Lambda_{ik} = 4\mu_{\alpha\beta}^2 q_{\alpha\beta}^2 \int \cos^2 \psi \rho d\rho \int_0^{2\pi} n_i n_k d\varphi.$$

Подставляя проекции n_i , нетрудно усмотреть, что все недиагональные компоненты Λ_{ik} обращаются в нуль, а две диагональные компоненты, соответствующие направлениям, перпендикулярным $q_{\alpha\beta}$, одинаковы

$$\int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \pi$$

и равны ($i = 2, 3$)

$$\Lambda_{ii} = 4\pi \mu_{\alpha\beta}^2 q_{\alpha\beta}^2 \int \sin^2 \psi \cos^2 \psi \rho d\rho.$$

Выражая $\sin \psi$ и $\cos \psi$ через ρ с помощью (93.8), находим

$$\Lambda_{ii} = 4\pi \frac{\mu_{\alpha\beta}^4 q_{\alpha\beta}^6}{e_{\alpha}^2 e_{\beta}^2} \int \frac{\rho^3 d\rho}{\left(1 + \frac{\mu_{\alpha\beta}^2 q_{\alpha\beta}^4}{e_{\alpha}^2 e_{\beta}^2} \rho^2\right)^2}. \quad (93.10)$$

Интеграл, входящий в это выражение, логарифмически расходится при больших ρ , что говорит о проявлении дальнедействующего характера кулоновских сил. Естественно поэтому ввести обрезание этого интеграла на расстояниях порядка дебаевского радиуса экранирования $r_D = [T / 4\pi \sum_{\alpha} n_{\alpha} e_{\alpha}^2]^{1/2}$. Так как основной вклад в интеграл вносят

большие прицельные расстояния, то с точностью до логарифмически больших членов мы пренебрежем в знаменателе интеграла (93.10) единицей и введем в качестве нижнего предела интегрирования $\rho \sim \sim |e_{\alpha} e_{\beta} / \mu_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^2| \sim |e_{\alpha} e_{\beta} / T|$, а в качестве верхнего предела — $\rho \sim r_D$.

При этом для Λ_{ii} получается выражение

$$\Lambda_{ii} = 4\pi \frac{e_\alpha^2 e_\beta^2}{q_{\alpha\beta}^2} \ln \frac{r_D T}{|e_\alpha e_\beta|}. \quad (93.11)$$

Величина $L = \ln r_D T / |e_\alpha e_\beta|$ называется *кулоновским логарифмом*. Она мало чувствительна к небольшим изменениям нижнего и верхнего предела и имеет в типичных случаях довольно большие численные значения ($L \sim 10-50$). Диагональная компонента Λ_{11} пропорциональна сходящемуся интегралу по ρ :

$$\int \frac{\rho \, d\rho}{(1 + \mu_{\alpha\beta}^2 q_{\alpha\beta}^4 \rho^2 / e_\alpha^2 e_\beta^2)},$$

и в нашем приближении должна считаться равной нулю. Таким образом, в выбранной системе координат для Λ_{ik} имеем выражение

$$\Lambda_{ik} = 4\pi e_\alpha^2 e_\beta^2 L \frac{q_{\alpha\beta}^2 \delta_{ik} - q_{\alpha\beta i} q_{\alpha\beta k}}{q_{\alpha\beta}^4}. \quad (93.12)$$

Действительно, это выражение обращается в нуль при $i \neq k$, так как хотя бы одна проекция $q_{\alpha\beta i}$ равна нулю; оно равно нулю при $i = k = 1$, так как $q_{\alpha\beta 1} = q_{\alpha\beta}$, и оно равно $4\pi e_\alpha^2 e_\beta^2 / q_{\alpha\beta}^2$ при $i = k = 2$ или $i = k = 3$. В силу тензорного характера Λ_{ik} выражение (93.12) остается верным и в любой другой координатной системе.

Таким образом, для плотности тока в пространстве импульсов получаем выражение

$$j_{ai} = \sum_\beta 2\pi e_\alpha^2 e_\beta^2 L \int d^3 p_\beta \left(f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial p_{\beta k}} - f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial p_{\alpha k}} \right) \frac{q_{\alpha\beta}^2 \delta_{ik} - q_{\alpha\beta i} q_{\alpha\beta k}}{q_{\alpha\beta}^3}. \quad (93.13)$$

В качестве иллюстрации применения уравнения Ландау мы рассмотрим задачу о передаче энергии от электронов к ионам.

Будем индексом α обозначать величины, относящиеся к электронам, а индексом β — к ионам. Пусть и электроны, и ионы описываются равновесными максвелловскими функциями распределения, но с разными температурами T_α и T . Будем считать при этом, что все сорта ионов имеют одну температуру, так как передача энергии от одного иона к другому, благодаря сравнимой величине их масс, происходит гораздо быстрее, чем передача энергии от электронов к ионам,

$$f_\alpha = n_\alpha (2\pi m_\alpha T_\alpha)^{-3/2} \exp \left[-\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha T_\alpha} \right], \quad (93.14)$$

$$f_{\beta} = n_{\beta} (2\pi m_{\beta} T)^{-3/2} \exp \left[-\frac{p_{\beta}^2}{2m_{\beta} T} \right].$$

В выражении (93.13) для плотности тока останутся только члены с $\beta \neq \alpha$, так как для одинаковых частиц максвелловская функция распределения обращает интеграл столкновений в нуль.

Учитывая, что

$$\partial f_{\alpha} / \partial p_{\alpha i} = -p_{\alpha i} f_{\alpha} / m_{\alpha} T_{\alpha}, \quad \partial f_{\beta} / \partial p_{\beta k} = -p_{\beta k} f_{\beta} / m_{\beta} T,$$

получим для $j_{\alpha i}$ выражение

$$j_{\alpha i} = \sum'_{\beta} 2\pi e_{\alpha}^2 e_{\beta}^2 L \int d^3 p_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \left(\frac{v_{\alpha k}}{T_{\alpha}} - \frac{v_{\beta k}}{T} \right) \frac{q_{\alpha\beta}^2 \delta_{ik} - q_{\alpha\beta i} q_{\alpha\beta k}}{q_{\alpha\beta}^3} \quad (93.15)$$

(штрих над знаком суммы означает, что слагаемое с $\beta = \alpha$ отсутствует).

Преобразуя слагаемое $v_{\beta k} / T = v_{\alpha k} / T - q_{\alpha\beta k} / T$ и учитывая, что $q_{\alpha\beta k} (q_{\alpha\beta}^2 \delta_{ik} - q_{\alpha\beta i} q_{\alpha\beta k}) = 0$, можно записать (93.15) также в виде

$$j_{\alpha i} = \sum'_{\beta} 2\pi e_{\alpha}^2 e_{\beta}^2 L \int d^3 p_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) v_{\alpha k} \frac{q_{\alpha\beta}^2 \delta_{ik} - q_{\alpha\beta i} q_{\alpha\beta k}}{q_{\alpha\beta}^3}. \quad (93.16)$$

Будем далее считать скорости электронов $v_{\alpha i}$ во много раз превышающими скорости ионов, причем, благодаря малости отношения масс m_{α} / m_{β} , это условие обычно хорошо выполняется, даже если электронная температура T_{α} на порядок выше ионной температуры T . Тогда в выражении (93.16) можно с хорошей точностью заменить $q_{\alpha\beta}$ на v_{α} :

$$j_{\alpha i} = \sum'_{\beta} 2\pi e_{\alpha}^2 e_{\beta}^2 L \int d^3 p_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) v_{\alpha k} \frac{v_{\alpha}^2 \delta_{ik} - v_{\alpha i} v_{\alpha k}}{v_{\alpha}^3}. \quad (93.17)$$

Изменение числа ионов с импульсами $p_{\beta i}$ за единицу времени есть $\partial j_{\beta i} / \partial p_{\beta i}$, а изменение энергии равно

$$\int \frac{p_{\beta}^2}{2m_{\beta}} \frac{\partial j_{\beta i}}{\partial p_{\beta i}} d^3 p_{\beta} = - \int v_{\beta i} j_{\beta i} d^3 p_{\beta}.$$

Вследствие этого для изменения кинетической энергии электронов получаем уравнение

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_{\alpha} T_{\alpha} \right) = \sum_{\beta}' 2\pi e_{\alpha}^2 e_{\beta}^2 L \iint d^3 p_{\alpha} d^3 p_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \times \quad (93.18)$$

$$\times v_{\beta i} v_{\alpha k} \frac{v_{\alpha}^2 \delta_{ik} - v_{\alpha i} v_{\alpha k}}{v_{\alpha}^3}.$$

Выполняя в (93.18) интегрирование по углам, находим

$$\int \frac{v_{\alpha}^2 v_{\beta}^2 - (v_{\alpha}, v_{\beta})^2}{v_{\alpha}^3} d\Omega_{\alpha} = 2\pi \frac{v_{\beta}^2}{v_{\alpha}} \int_{-1}^1 (1 - \zeta^2) d\zeta = \frac{8\pi}{3} \frac{v_{\beta}^2}{v_{\alpha}},$$

после чего интеграл по импульсам в правой части (93.18) принимает вид

$$\frac{8\pi}{3} \int d^3 p_{\beta} f_{\beta} \frac{p_{\beta}^2}{m_{\beta}^2} \int_0^{\infty} dp_{\alpha} \frac{f_{\alpha} m_{\alpha}}{p_{\alpha}}.$$

Вычисляя интегралы в этом выражении, получаем окончательно уравнение

$$\frac{dT_{\alpha}}{dt} = -\nu(T_{\alpha} - T),$$

где

$$\nu = \frac{8\sqrt{2\pi}}{3} \frac{m_{\alpha}^{1/2} e_{\alpha}^2 L}{T_{\alpha}^{3/2}} \sum_{\beta}' \frac{n_{\beta} e_{\beta}^2}{m_{\beta}}.$$

Задача.

Найти поток энергии, переносимый ионами в плазме, находящейся в сильном магнитном поле H в направлении градиента температуры $\nabla T(\mathbf{r})$. Ларморова частота $\Omega_{\beta} = e_{\beta} H / m_{\beta} c$ велика по сравнению с характерной частотой соударений; кроме того, считаем $\nabla T(\mathbf{r}) \perp H$.

От в е т. В первом приближении по H^{-1} поток энергии перпендикулярен ∇T и равен

$$S^{(1)} = \frac{5n_{\beta} T}{2m_{\beta} \Omega_{\beta}} \left[\frac{H}{H}, \nabla T \right],$$

во втором приближении

$$S^{(2)} = -\chi |\nabla T|, \quad \text{где } \chi = \frac{8\sqrt{\pi} c^2 L n_{\beta}^2 e_{\beta}^2 m_{\beta}^{1/2}}{T^{1/2} H^2};$$

теплопроводность плазмы резко убывает в направлении, перпендикулярном H .

§ 94. Уравнения газовой динамики

Перейдем теперь к рассмотрению гидродинамической стадии эволюции неравновесной системы, считая, что состояние газа с хорошей точностью описывается несколькими первыми моментами функции распределения, и покажем, каким образом кинетическое уравнение Больцмана позволяет весьма общим образом получить уравнения классической газовой динамики. Мы будем исходить из формул, полученных нами в § 91:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho \bar{v}_k) = 0, \quad (94.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{v}_i) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{\rho v_i v_k}) = \rho w_i = F_i, \quad (94.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\overline{\rho v^2}}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\overline{\rho v^2 v_k}}{2} \right) = \rho \bar{v}_k w_k = \bar{v}_k F_k, \quad (94.3)$$

описывающих изменение плотности газа, плотности импульса и плотности энергии. Воспользуемся разложением скорости молекулы на локальную скорость потока u_i и хаотичную тепловую скорость c_i , введенным в § 92, и вычислим плотность потоков массы, импульса и энергии, входящих в эти уравнения. Имеем

$$\overline{\rho v_i} = \rho u_i, \quad (94.4)$$

$$\overline{\rho v_i v_k} = \rho u_i u_k + \overline{\rho c_i c_k}, \quad (94.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\rho v^2 v_i}}{2} &= \frac{\rho}{2} \overline{(u^2 + c^2 + 2u_k c_k)(u_i + c_i)} = \\ &= \frac{\rho}{2} (u^2 + \overline{c^2}) u_i + \frac{\rho}{2} (\overline{c^2 c_i} + 2u_k \overline{c_i c_k}). \end{aligned} \quad (94.6)$$

Введем обозначения

$$\overline{\rho c_i c_k} = P \delta_{ik} - \Pi_{ik}, \quad (94.7)$$

$$\frac{1}{2} \overline{\rho c^2 c_i} = L_i, \quad (94.8)$$

где P — давление, а смысл величин Π_{ik}, L_i будет установлен в дальнейшем. Так как в равновесном состоянии функция распределения f_0 зависит только от c^2 , находим в силу нечетности подинтегральной функции

$$\overline{\rho c^2 c_i} = \int f_0(c^2) c^2 c_i d^3 c = 0$$

и согласно известной формуле элементарной кинетической теории газов $P = \overline{\rho c^2} / 3$

$$\overline{\rho c_i c_k} = \frac{1}{3} \overline{\rho c^2} \delta_{ik} = P \delta_{ik}.$$

Вследствие этого в равновесном состоянии тензор Π_{ik} и вектор L_i обращаются в нуль. Заметим, что, по определению, тензор Π_{ik} симметричен $\Pi_{ki} = \Pi_{ik}$; тогда из (94.7) получаем

$$\rho \tilde{U} + \frac{\overline{\rho c^2}}{2} = \frac{3}{2} P - \frac{1}{2} \Pi, \quad (94.9)$$

$$\Pi = \text{sp } \Pi_{ik} = \Pi_{ii}, \quad (94.10)$$

где $\rho \tilde{U}$ — внутренняя энергия единицы объема. С учетом обозначений (94.7) и (94.8) формулы (94.5) и (94.6) дают

$$\overline{\rho v_i v_k} = \rho u_i u_k + P \delta_{ik} - \Pi_{ik}, \quad (94.11)$$

$$\frac{\overline{\rho v^2}}{2} = \frac{\rho u^2}{2} + \rho \bar{U}, \quad (94.12)$$

$$\frac{\overline{\rho v^2 v_i}}{2} = \frac{\rho u^2 u_i}{2} + P u_i + \rho \tilde{U} u_i + L_i - \Pi_{ik} u_k. \quad (94.13)$$

Уравнения (94.1), (94.2), (94.3) принимают теперь вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0, \quad (94.14)$$

$$\frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_i u_k) = F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k}, \quad (94.15)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\rho \frac{u^2 u_i}{2} \right) \right\} + \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\rho \tilde{U}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho \tilde{U} u_k) \right\} = \\ = F_k u_k - \frac{\partial}{\partial x_i} (L_i - \Pi_{ik} u_k) - \frac{\partial}{\partial x_i} (P u_i). \quad (94.16)$$

Первое из этих уравнений представляет собой хорошо известное уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения вещества (массы).

Уравнение непрерывности открывает возможность важного преобразования. Пусть имеется некоторая величина A , зависящая от координат и времени. Вычислим ее полную производную по времени, избра-

жающую полное изменение величины A со временем, как вследствие изменения A в данной точке пространства $\partial A / \partial t$, так и вследствие изменения с течением времени координат:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} u_i.$$

Преобразуем это соотношение, умножив предварительно обе части на ρ , следующим образом:

$$\rho \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} u_i \right) = \frac{\partial}{\partial t} (A\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i} (A\rho u_i) - A \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) \right).$$

Так как последнее слагаемое в правой части тождественно равно нулю вследствие уравнения непрерывности, имеем

$$\rho \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} u_i \right) = \frac{\partial}{\partial t} (A\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i} (A\rho u_i). \quad (94.17)$$

Заметим, что этот прием, базирующийся на законе сохранения вещества, чрезвычайно напоминает возможность вынесения или внесения массы под знак производной по времени $m \frac{d...}{dt} = \frac{d}{dt} (m...)$ в уравнениях механики Ньютона, основанную на постоянстве массы. Вследствие (94.17) уравнение (94.15) может быть записано в виде

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k}. \quad (94.18)$$

Уравнение (94.15) представляет собой запись второго закона Ньютона для единицы объема газа. Проинтегрируем обе части этого уравнения по некоторому фиксированному объему V и воспользуемся теоремой Гаусса. Получим

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\iiint \rho u_i d^3 r \right) + \oint \rho u_i u_k d\sigma = \\ & = \iiint \bar{F}_i d^3 r + \oint (\Pi_{ik} - P\delta_{ik}) d\sigma_k. \end{aligned} \quad (94.19)$$

В левой части этого выражения стоит изменение импульса в объеме V за единицу времени, происходящее как вследствие изменения импульса в фиксированной точке (первое слагаемое), так и вследствие движения частиц газа (второе слагаемое — поток импульса через границу объема V).

Выражение, стоящее в правой части (94.19), представляет собой сумму всех сил, действующих на выделенный объем. Эти силы складываются из внешней объемной силы F_i (например, гравитационная

сила) и поверхностной силы $(\Pi_{ik} - P\delta_{ik}) d\sigma_m$. В равновесном состоянии $\Pi_{ik} = 0$, и поверхностная сила перпендикулярна площадке $d\sigma$ и равна $-P d\sigma$.

В неравновесном состоянии на элемент площади $d\sigma$ действует дополнительно сила $dF_i = \Pi_{ik} d\sigma_k$, имеющая касательные проекции (слагаемые с $i \neq k$). Эти проекции изображают, очевидно, силу вязкого трения. Для того чтобы их явно выделить, удобно представить тензор Π_{ik} в виде суммы двух слагаемых —

$$\Pi_{ik} = \Pi'_{ik} + \Pi''_{ik}, \quad (94.20)$$

где Π'_{ik} — бесследная часть тензора вязкости:

$$\Pi'_{ik} = M_{ik} - \frac{1}{3} M\delta_{ik}, \quad \text{Sp } \Pi'_{ik} = \Pi'_{ii} = 0, \quad M = \text{Sp } M_{ik} = M_{ii}; \quad (94.21)$$

а Π''_{ik} — диагональная его часть,

$$\Pi''_{ik} = N\delta_{ik}. \quad (94.22)$$

Сила, обусловленная диагональной частью Π''_{ik} ,

$$dF'_i = \Pi''_{ik} d\sigma_k = N d\sigma_i,$$

ортогональна к площадке $d\sigma$ и не имеет касательных составляющих. Бесследная часть Π'_{ik} приводит как к появлению дополнительного неравновесного давления

$$dF'_i n_i = \Pi'_{ik} n_i d\sigma_k = \left(M_{ik} - \frac{1}{3} M\delta_{ik} \right) n_i d\sigma_k,$$

так и к возникновению касательных к площадке сил — собственно вязкого трения.

Обратим теперь внимание читателя на фундаментальный недостаток системы макроскопических уравнений (94.14) — (94.16), заключающийся в том, что эта система незамкнута — число уравнений этой системы меньше числа неизвестных. Действительно, уже первое уравнение этой системы содержит четыре неизвестных — плотность ρ и три проекции скорости u_i . Добавление второго векторного уравнения (94.15) только ухудшает ситуацию, так как число уравнений возрастет до четырех, а к числу неизвестных добавляются шесть независимых компонент тензора Π_{ik} и равновесное давление P , и мы получаем четыре уравнения с одиннадцатью неизвестными. Очевидно, что добавление к системе скалярного уравнения (94.16) ведет к тем же последствиям, так как к числу неизвестных добавляются три проекции вектора теплопроводности L_i . Мы могли бы составить уравнения типа (94.14) — (94.16) и для более высоких моментов скорости, выбрав в качестве функции $\psi(r, v, t)$ в (94.6) или (94.20) произведение трех,

четырёх и т. д. проекций скорости $v_i v_k v_l$, $v_i v_k v_l v_m$ и т. д. Ясно, однако, что при этом в правой части соответствующих уравнений появились бы новые неизвестные тензоры с числом компонент, превышающим число добавляемых уравнений.

Один из возможных выходов из этой ситуации заключается в использовании интуитивных феноменологических соотношений, связывающих потоки различных физических величин с градиентами параметров системы. Например, если для газа, не подверженного действию внешних сил, ввести согласующееся с опытом предположение о том, что макроскопические потоки в нем возникают при наличии градиента плотности и скорость потока u_i пропорциональна этому градиенту — закон Фика

$$\rho u_k = -D \frac{\partial \rho}{\partial x_k}, \quad (94.23)$$

где D — коэффициент диффузии, то уравнение (94.14) принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x_k} \right),$$

или, если считать D не зависящим от координат,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho. \quad (94.24)$$

Уравнение (94.24) — *уравнение диффузии* — содержит уже только одну неизвестную функцию $\rho(r, t)$. Таким образом, уравнение (94.14) может быть сделано замкнутым, если постулировать закон Фика и ввести феноменологический коэффициент диффузии. Ниже мы покажем, что и система уравнений (94.15) и (94.16) может быть сделана замкнутой, если постулировать феноменологические законы для вязкости и теплопроводности и ввести соответствующие коэффициенты. Важно, однако, подчеркнуть, что такой метод „замыкания“ системы макроскопических уравнений представляет собой лишь кажущееся решение задачи. По существу, пользуясь этим приемом, мы лишь переносим трудность в другое место, так как возникает проблема доказательства уравнений переноса и нахождения коэффициентов переноса.

Это может быть сделано только с помощью решения микроскопических уравнений, например с помощью решения кинетического уравнения Больцмана. Мы обратимся к этой задаче в следующем параграфе, здесь же ограничимся разъяснением следующего вопроса. Могло бы показаться, что если решено уравнение Больцмана и найдена функция распределения $f(r, v, t)$, то в уравнениях газовой динамики (94.14) — (94.16) вообще нет нужды, так как все моменты функции

распределения ρ , ρu_i , $\rho u_i^2/2$ и т. д. могут быть вычислены непосредственно по их определениям.

Фактически, однако, дело обстоит не так просто, поскольку приближенные решения уравнения Больцмана сами могут зависеть от газодинамических переменных ρ , u_i и др. Например, если мы находим функцию распределения вблизи от локального равновесия (как мы увидим в следующем параграфе, обычно так и обстоит дело), то в нулевом приближении функция распределения имеет вид

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m(v_i - u_i)^2}{2T} \right] \quad (94.25)$$

(см. § 92) и зависит от плотности n , скорости потока u и температуры T .

Вернемся теперь к проблеме „замыкания“ уравнений (94.15) и (94.16). Для того чтобы сделать „замкнутыми“ эти уравнения, следует постулировать феноменологическое выражение для тензора Π_{ik} . В равновесном состоянии $\Pi_{ik} = 0$ и уравнение (94.15) представляет собой известное уравнение Эйлера

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_i u_k) + \frac{\partial P}{\partial x_i} = F_i \quad (94.26)$$

для сжимаемого газа, если в качестве второго уравнения мы присоединяем к нему уравнение непрерывности в общей форме, или для несжимаемой жидкости, если мы полагаем $\rho = \text{const}$, $\partial u_i / \partial x_i = 0$ (условие несжимаемости). В дальнейшем мы для краткости везде говорим о газе, хотя все полученные уравнения описывают в некотором приближении и движение жидкостей.

В неравновесном состоянии необходимо учитывать силы вязкого трения. В первом приближении компоненты тензора Π_{ik} должны быть пропорциональны компонентам градиента проекций скорости, так как вязкое трение соседних слоев возникает в том случае, если скорости направленного движения в этих слоях различны. Учитывая условие симметрии тензора Π_{ik} и разбивая вновь тензор Π_{ik} на бесследную и диагональную части, имеем

$$\Pi'_{ik} = \alpha \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ik} \right), \quad (94.27)$$

$$\Pi''_{ik} = \eta \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ik}, \quad (94.28)$$

где величины α и η называются *сдвиговым* и *объемным коэффициентом вязкости* соответственно и зависят от свойств газа. В этом при-

ближении уравнение (94.15) запишется для вязкого сжимаемого газа в виде

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) + \frac{\partial P}{\partial x_i} - \alpha \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} - \left(\eta + \frac{1}{3}\alpha\right) \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_k} = F_i, \quad (94.29)$$

а для вязкой и несжимаемой жидкости в виде

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} + \frac{\partial P}{\partial x_i} - \alpha \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} = F_i. \quad (94.30)$$

Уравнения (94.29) и (94.30) называются уравнениями *Навье – Стокса*.

Таким образом, мы пришли к важнейшему выводу: в термодинамически равновесном состоянии все газы являются невязкими. Считать газ сжимаемым или несжимаемым мы можем в зависимости от того, можно ли полагать в данной конкретной задаче величину $\partial u_i / \partial x_i$ равной нулю или нет. Наоборот, в неравновесном состоянии все газы являются вязкими, причем отличие от нуля тензора Π_{ik} приводит к двум следствиям: к появлению добавочного неравновесного давления и к появлению сил вязкого трения, определяемых бесследной частью тензора Π'_{ik} .

Обратимся теперь к уравнению (94.16). Нетрудно видеть, что оно описывает изменение энергии с течением времени. Интегрируя обе части по некоторому фиксированному объему и пользуясь теоремой Гаусса, получим

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\iiint \left(\frac{\rho u^2}{2} + \rho \tilde{U} \right) d^3 r \right) + \oint \left(\frac{\rho u^2}{2} + \rho \tilde{U} \right) u_k d\sigma_k = \\ & = \iiint F_i u_i d^3 r + \oint (\Pi_{ik} - P \delta_{ik}) u_k d\sigma_i - \oint L_i d\sigma_i. \end{aligned} \quad (94.31)$$

В левой части этого уравнения стоит полное изменение энергии, заключенной в объеме V , за единицу времени. Эта энергия состоит из двух частей — кинетическая энергия $\rho u^2/2$ и внутренняя энергия $\rho \tilde{U}$. Первое слагаемое в правой части представляет собой работу внешних объемных сил, а второе — работу поверхностных сил, включающую работу сил давления (равновесного P и неравновесного $\Pi = \text{sp } \Pi_{ik}$) и работу сил вязкого трения; последнее слагаемое по своей математической структуре есть поток вектора L_k через граничную поверхность. Оно обуславливает изменение энергии в объеме V даже в отсутствие внешних сил и сил вязкого трения. Таким образом, можно интерпретировать это слагаемое как поток тепла, втекающий или вытекающий через границу объема V за единицу времени вследствие теплопроводности, а сам вектор L_k — как вектор плотности потока тепла.

Для того чтобы сделать „замкнутым“ уравнение (94.16), следует постулировать феноменологическое выражение для вектора L_k . Такое замыкающее выражение может быть сформулировано на основе следующих соображений.

Теплопроводность, как мы видели, существует только в неравновесном состоянии. Это согласуется с эмпирическими фактами — для существования потока тепла необходимо существование градиента температуры. В первом приближении компоненты вектора должны быть пропорциональны проекциям вектора градиента температуры

$$L_k = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (94.32)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств жидкости. Уравнение (94.32) представляет собой формулировку закона Фурье для теплопроводности.

Уравнение (94.31) можно также записать в таком виде, чтобы в правой части остались, кроме внешней силы, только величины Π_{ik} и L_i , обращающиеся в нуль в равновесном состоянии. Переноса $\iint P u_i d\sigma_i$ в левую часть, получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\iiint \left(\frac{\rho u^2}{2} + \rho \tilde{U} \right) d^3 r \right) + \iint \left(\frac{\rho u^2}{2} + \rho \tilde{U} + P \right) u_i d\sigma_i = \\ = \iiint F_i u_i d^3 r + \iint \Pi_{ik} u_k d\sigma_i - \iint L_i d\sigma_i. \end{aligned} \quad (94.33)$$

Обратим внимание на то, что второе слагаемое в левой части содержит поток энтропии в единице объема.

Уравнение (94.15) позволяет вывести закон изменения кинетической энергии единицы объема жидкости. Умножим обе части этого уравнения на u_i :

$$u_i \left[\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} + \frac{\partial P}{\partial x_i} \right] = F_i u_i + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k} u_i. \quad (94.34)$$

Преобразуем два первых слагаемых левой части этого уравнения, пользуясь формулой (94.17):

$$\begin{aligned} u_i \left[\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} \right] &= \frac{\partial(\rho u^2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 u_i)}{\partial x_i} - \rho u_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) = \\ &= \frac{\partial(\rho u^2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 u_i)}{\partial x_i} - u_i \left(\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} \right). \end{aligned}$$

Отсюда находим

$$u_i \left(\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial(\rho u^2 / 2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 u_i / 2)}{\partial x_i}$$

и, подставляя в (94.34), получаем уравнение

$$\frac{\partial(\rho u^2 / 2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 u_i / 2)}{\partial x_i} = F_i u_i + u_i \frac{\partial}{\partial x_k} (\Pi_{ik} - P \delta_{ik}). \quad (94.35)$$

Заметим, что согласно уравнению (94.14) слагаемое $-F_i u_i$ представляет собой плотность источника потенциальной энергии и уравнение (94.35) можно записать также в виде

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (E u_i) = u_i \frac{\partial}{\partial x_k} (\Pi_{ik} - P \delta_{ik}), \quad (94.36)$$

где E — сумма кинетической и потенциальной энергии единицы объема.

В правой части уравнения (94.35), описывающего изменение плотности кинетической энергии жидкости, фигурирует уже только работа объемных и поверхностных сил. После интегрирования по объему мы находим

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\iiint \frac{\rho u^2}{2} d^3 r \right) + \iint \frac{\rho u^2}{2} u_k d\sigma_k = \\ & = \iiint F_i u_i d^3 r + \iint (\Pi_{ik} - P \delta_{ik}) u_i d\sigma_k. \end{aligned} \quad (94.37)$$

Исключим теперь из уравнений (94.35) и (94.16) слагаемые, содержащие механическую энергию жидкости, и выведем уравнение, описывающее изменение внутренней энергии $\rho \tilde{U}$. Вычитая (94.35) из (94.16), получим

$$\frac{\partial(\rho \tilde{U})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \tilde{U} u_k)}{\partial x_k} = - \frac{\partial L_k}{\partial x_k} + (\Pi_{ik} - P \delta_{ik}) \frac{\partial u_k}{\partial x_i}. \quad (94.38)$$

Уравнение (94.38) для несжимаемой среды ($\rho = \text{const}$, $\tilde{U} = C_V T$) в отсутствие потоков ($u_i = 0$) позволяет получить уравнение теплопроводности

$$\rho C_V \frac{\partial T}{\partial t} = - \nabla L, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \nabla^2 T \left(a^2 = \frac{\kappa}{\rho C_V} \right). \quad (94.39)$$

Интегрируя уравнение (94.38) по объему, имеем

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\iiint \rho \tilde{U} d^3 r \right) + \iint \rho \tilde{U} u_i d\sigma_i = \\ & = - \iint L_i d\sigma_i - \iiint P \frac{\partial u_i}{\partial x_i} d^3 r + \iiint \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} d^3 r. \end{aligned}$$

Последнее уравнение показывает, что причинами изменения внутренней энергии в объеме V являются помимо конвекционного потока энергии через границу (второе слагаемое левой части) наличие потока тепла (первое слагаемое в правой части), работа сил давления (второе слагаемое в правой части) и работа вязких сил (третье слагаемое). Вязкость всегда приводит к уменьшению механической и увеличению внутренней энергии, поэтому величина $\Pi_{ik}(\partial u_i / \partial x_k)$ должна быть положительной или равной нулю в равновесном состоянии. Используя формулы (94.27), (94.28), находим

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} &= \alpha \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \left(\eta - \frac{2}{3} \alpha \right) \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = \\ &= \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\eta - \frac{2}{3} \alpha \right) \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right)^2. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в этом выражении неотрицательно, если $\alpha \geq 0$, а второе — если $\eta \geq 2\alpha/3$. Таким образом, условие неотрицательности выражения $\Pi_{ik}(\partial u_i / \partial x_k)$ накладывает известные ограничения на α и η .

Получим, наконец, чисто термодинамическим путем уравнение, описывающее изменение энтропии. Введем для этого *гипотезу локального равновесия*. Мы будем считать, что хотя состояние системы в целом неравновесно, ее можно подразделить на столь малые объемы, каждый из которых тем не менее макроскопичен, что в каждом таком объеме состояние равновесно и только значения параметров, описывающих состояние (температура, плотность, давление, энтропия и т. д.), медленно меняются во времени и от точки к точке.

Это позволяет нам написать для дифференциала локальной энтропии единицы массы жидкости обычное термодинамическое выражение

$$d\tilde{S} = \frac{d\tilde{U}}{T} + \frac{P d\tilde{V}}{T} = \frac{d\tilde{U}}{T} - \frac{P}{T} \frac{d\rho}{\rho^2}. \quad (94.40)$$

Возможность такого описания обусловлена тем, что, как мы увидим ниже (формула (94.43)), мощность источников энтропии, нарушающих справедливость соотношения (94.40), квадратична по градиентам, вследствие чего в первом приближении продуцированием энтропии можно пренебречь. Отсюда имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} &= \frac{1}{T} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} - \frac{P}{T\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial t}, \\ u_k \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x_k} &= \frac{u_k}{T} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial x_k} - \frac{Pu_k}{T\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial x_k}. \end{aligned}$$

Складывая эти соотношения, умножая полученное равенство на ρ и пользуясь формулой (94.17), получим

$$\frac{\partial(\rho\tilde{S})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\tilde{S}u_k)}{\partial x_k} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(\rho\tilde{U})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\tilde{U}u_k)}{\partial x_k} \right] - \frac{P}{T\rho} \left(\frac{\partial\rho}{\partial t} + u_k \frac{\partial\rho}{\partial x_k} \right). \quad (94.41)$$

Преобразуем первое слагаемое в правой части с помощью уравнения (94.38), а второе — с помощью уравнения непрерывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho\tilde{S})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\tilde{S}u_k)}{\partial x_k} &= \frac{1}{T} \left[-\frac{\partial L_k}{\partial x_k} + (\Pi_{ik} - P\delta_{ik}) \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right] + \frac{P}{T} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} = \\ &= \frac{1}{T} \left(\Pi_{ik} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{\partial L_k}{\partial x_k} \right). \end{aligned} \quad (94.42)$$

Выражение, стоящее в правой части, есть плотность источников энтропии, и мы видим, что она отлична от нуля только в неравновесном состоянии, когда существуют теплопроводность и вязкость. Проинтегрируем обе части (94.42) по объему

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int \int \int \rho\tilde{S} d^3r \right) &= - \int \int \int \rho\tilde{S}u_k d\sigma_k - \int \int \int \frac{L_k d\sigma_k}{T} + \\ &+ \int \int \int \frac{1}{T} \left[\frac{\alpha}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\eta - \frac{2}{3}\alpha \right) \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right)^2 \right] d^3r. \end{aligned} \quad (94.43)$$

Мы видим, что изменение энтропии объема жидкости V складывается из трех частей. Первое слагаемое в правой части представляет собой конвекционный поток энтропии, возникающий вследствие переноса энтропии вместе с массой жидкости. Второе слагаемое является следствием теплопроводности и представляет собой поток энтропии, связанный с потоком тепла в соответствии с формулой $d\tilde{S} = \frac{\partial Q}{T}$. Этот поток в зависимости от направления вектора L_i , т. е. в зависимости от направления градиента температуры, может быть и положительным, и отрицательным, так же как и конвекционный поток энтропии. Наконец, третье слагаемое описывает возникновение энтропии, вследствие процесса вязкого трения, и является неотрицательным в согласии с законом возрастания энтропии. Мы видим, что это слагаемое пропорционально квадратам градиентов скоростей, что оправдывает сделанное в (94.40) допущение квазиравновесности процесса.

Таким образом, в замкнутой системе, в которой отсутствует и конвективный поток энтропии, и поток тепла (массонепроницаемые и теплонепроницаемые стенки), энтропия возрастает вследствие необратимых процессов вязкого трения. Если система равновесна, то и второе и

третье слагаемое правой части (94.43) равно нулю, и энтропия может только перетекать вместе с жидкостью из одних точек в другие. В частности, при непроницаемых стенках энтропия объема V жидкости остается постоянной.

Полученные нами в этом параграфе уравнения газовой динамики содержат максимальную информацию о макроскопическом движении газа, которую можно извлечь из кинетического уравнения Больцмана, не решая его. При этом в уравнениях появляются три феноменологических коэффициента вязкости α и η и коэффициент теплопроводности κ , зависимость которых от температуры и давления остается неизвестной.

Считая отклонения состояния движущегося газа от равновесного малыми, можно найти приближенные решения уравнения Больцмана и получить обоснование феноменологических уравнений переноса (94.27), (94.28), (94.32), а также вычислить коэффициенты переноса.

§ 95*. Методы решения уравнения Больцмана

Существует несколько методов приближенного решения уравнений Больцмана. Все они связаны с весьма громоздкими и длинными вычислениями и не могут быть подробно изложены в этой книге. Ниже мы же изложим упрощенный вариант одного из этих методов, а именно *метод Энскога – Чепмена*, и наметим принципиальный ход рассуждений в другом методе, называемом *моментным методом Града*. За более детальными изложениями этих расчетов мы отсылаем читателя к специальным монографиям [40, 41, 45].

Рассмотрим неравновесное состояние газа по прошествии времени, большего по сравнению с временем первоначальной хаотизации, и допустим, что в каждой точке сосуда с газом установилось состояние, близкое к локально равновесному состоянию f_0 (формула (92.6)):

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m(v_i - u_i)^2}{2T} \right]. \quad (95.1)$$

Мы будем считать, однако, что t мало по сравнению с временем макроскопической релаксации T^* , так что полное равновесие, при котором функция распределения становится максвелл-больцмановской, не установилось. Будем искать решение уравнения Больцмана в виде

$$f = f_0 [1 + \varepsilon \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)], \quad (95.2)$$

считая $\varepsilon \ll 1$, а само уравнение Больцмана запишем следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + \frac{F_k}{m} \frac{\partial f}{\partial v_k} = \frac{1}{\varepsilon} J(f); \tag{95.3}$$

в этом и состоит приближение Энскога – Чепмена.

Введение большого безразмерного параметра ε^{-1} в правой части (95.3) означает, что мы считаем столкновения частыми, в силу чего состояние газа и является близким к локально равновесному. Подставляя (95.2) в (95.3), получим в нулевом порядке по ε уравнение $J(f_0) = 0$, которое удовлетворяется автоматически (см. § 92), а в первом порядке по ε :

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + v_k \frac{\partial f_0}{\partial x_k} + \frac{F_k}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_k} = \iint f_0 f_0' [\tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}' - \varphi - \varphi'] q \, d\sigma \, d^3v'. \tag{95.4}$$

Чтобы избежать весьма громоздких вычислений и продемонстрировать лишь принципиальную сторону расчета, введем при решении уравнения (95.4) ряд упрощающих предположений. Будем считать газ изотермическим ($T = \text{const}$), несжимаемым ($\partial u_i / \partial x_i = 0$), внешние силы отсутствующими ($F_i = 0$) и давление постоянным ($\partial P / \partial x_i = 0$). Вычислим в этих предположениях левую часть (95.4), используя выражение (95.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + v_k \frac{\partial f_0}{\partial x_k} &= \frac{m}{T} (v_k - u_k) \left[\frac{\partial u_k}{\partial t} + v_i \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right] f_0 = \\ &= \frac{m}{T} (v_k - u_k)(v_i - u_i) \frac{\partial u_i}{\partial x_k} f_0. \end{aligned} \tag{95.5}$$

Мы воспользовались тем, что в нулевом приближении по ε справедливо уравнение Эйлера (94.26), которое при $F_i = 0$, $\rho = \text{const}$, $P = \text{const}$ и $\partial u_k / \partial x_k = 0$ имеет вид $\partial u_i / \partial t = -u_k \partial u_i / \partial x_k$. Симметризуя (95.5), вводя относительные скорости $c_i = v_i - u_i$ и пользуясь условием несжимаемости, запишем правую часть (95.5) в виде*

$$f_0 \frac{m}{2T} \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) = f_0 \frac{m \tilde{\Pi}_{ik}}{2T\alpha} \left(c_i c_k - \frac{c^2 \delta_{ik}}{3} \right).$$

Интегральное уравнение (95.4) запишется следующим образом:

* Обратим внимание читателя на то, что мы не пользуемся феноменологическим выражением тензора вязкости (94.27), а лишь вводим обозначение $\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) = \frac{\tilde{\Pi}_{ik}}{\alpha}$. Ниже будет показано, что $\tilde{\Pi}_{ik}$ пропорциональны Π_{ik} , и найден коэффициент вязкости.

$$\frac{m}{2T} \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) \frac{\bar{\Pi}_{ik}}{\alpha} f_0 = \int \int f_0 f'_0 (\tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}' - \varphi - \varphi') q d\sigma d^3 v'. \quad (95.6)$$

Из структуры уравнения (95.6) ясно, что функции φ должны представляться в виде произведения $\psi_{ik}(\mathbf{v})$ на множитель $\bar{\Pi}_{ik}/\alpha$, не зависящий от скоростей:

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\bar{\Pi}_{ik}}{\alpha} \psi_{ik}(\mathbf{v}). \quad (95.7)$$

Подставляя (95.7) в (95.6), находим уравнение для $\psi_{ik}(\mathbf{v})$:

$$\frac{m}{2T} \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) f_0 = \int \int f_0 f'_0 (\tilde{\psi}_{ik} + \tilde{\psi}'_{ik} - \psi_{ik} - \psi'_{ik}) q d\sigma d^3 v'.$$

Перейдем в правой части этого уравнения к интегрированию по $d^3 c'$, считая ψ, q и f_0 функциями от c_i . Получим

$$\begin{aligned} \frac{m}{2T} \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) f_0 = \\ = \int \int f_0 f'_0 (\tilde{\psi}_{ik} + \tilde{\psi}'_{ik} - \psi_{ik} - \psi'_{ik}) q d\sigma d^3 c'. \end{aligned} \quad (95.8)$$

Неоднородное интегральное уравнение (95.8) имеет решения только в том случае, если его левая часть (неоднородность) ортогональна к решениям однородного уравнения. Этими решениями являются (см. § 91) аддитивные интегралы $\psi = 1$, $\psi = c_i$ и $\psi = c^2$. Мы предоставляем читателю убедиться (см. задачи к этому параграфу) в том, что левая часть (95.8) после умножения на 1, c_i , c^2 и интегрирования по c_i обращается в нуль.

Из вида уравнения (95.8) напрашивается естественная мысль искать решение в виде

$$\psi_{ik}(c) = D \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right), \quad (95.9)$$

считая D не зависящим от c_i . Для нахождения этой константы умножим обе части уравнения (95.8) на $c_i c_k$ и проинтегрируем обе части по $d^3 c$. Интегрирование левой части выполняется элементарно и дает

$$\begin{aligned} \frac{m}{2T} \int c_i c_k \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) f_0 d^3 c &= \frac{m}{3T} \int c^4 f_0 d^3 c = \\ &= \frac{4\pi n}{3(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{m}{T} \right)^{5/2} \int_0^\infty e^{-mc^2/2T} c^6 dc = \frac{5nT}{m}. \end{aligned} \quad (95.10)$$

Несколько сложнее интегрирование правой части. Подставляя значения f_0 и f'_0 из (95.1) и функции ψ_{ik} (95.9) и заменяя $q = |c - c'|$, получим выражение

$$\begin{aligned}
 & n^2 \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^3 D \int \int \int \exp \left[- \frac{m(c^2 + c'^2)}{2T} \right] c_i c_k [\tilde{c}_i \tilde{c}_k + \tilde{c}'_i \tilde{c}'_k - \\
 & \quad - c_i c_k - c'_i c'_k] |c - c'| d\sigma d^3 c d^3 c' = \\
 & \quad (95.11) \\
 & = n^2 \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^3 D \int \int \int \exp \left[- \frac{m(c^2 + c'^2)}{2T} \right] [(c, \tilde{c})^2 + (c, \tilde{c}')^2 - \\
 & \quad - c^4 - (c, c')^2] |c - c'| d\sigma d^3 c d^3 c'.
 \end{aligned}$$

Слагаемые, содержащие δ_{ik} , уничтожаются, так как $c^2 + c'^2 = \tilde{c}^2 + \tilde{c}'^2$. Исключая \tilde{c}' с помощью соотношения $\tilde{c}' = c + c' - \tilde{c}$, представим выражение в квадратных скобках в (95.11) в виде $2(c, \tilde{c} - c') \times \times (c, \tilde{c} - c)$. Интеграл в (95.11) становится равным

$$\begin{aligned}
 & 2 \int \int \int \exp \left[- \frac{m(c^2 + c'^2)}{2T} \right] |c - c'| (c, \tilde{c} - c') \times \\
 & \quad (95.12) \\
 & \quad \times (c, \tilde{c} - c) d\sigma d^3 c d^3 c'
 \end{aligned}$$

и может быть вычислен путем перехода к переменным центра инерции молекул $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ согласно формулам

$$c = \frac{\bar{\alpha} + \bar{\beta}}{2}, \quad c' = \frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}}{2}, \quad \tilde{c} = \frac{\bar{\alpha} + \bar{\beta}\bar{v}}{2}, \quad \tilde{c}' = \frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}\bar{v}}{2}, \quad (95.13)$$

где \bar{v} — единичный вектор $(\tilde{c} - \tilde{c}') / |\tilde{c} - \tilde{c}'|$. Якобиан преобразования (95.13) равен $1/8$, и $d^3 c d^3 c' = d^3 \alpha d^3 \beta / 8$. Интеграл (95.12) принимает вид

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{64} \int \int \int \exp \left[- \frac{m(\alpha^2 + \beta^2)}{4T} \right] \beta(\bar{\alpha} + \bar{\beta}, \bar{\beta}\bar{v} - \bar{\beta})(\bar{\alpha} + \bar{\beta}, \bar{\beta}\bar{v} + \\
 & \quad + \bar{\beta}) d\sigma d^3 \alpha d^3 \beta = \frac{1}{64} \int \int \int \exp \left[- \frac{m(\alpha^2 + \beta^2)}{4T} \right] \times \\
 & \quad \times \beta[\beta^2(\bar{\alpha} + \bar{\beta}, \bar{v})^2 - (\bar{\alpha} + \bar{\beta}, \bar{\beta})^2] d\sigma d^3 \alpha d^3 \beta.
 \end{aligned} \quad (95.14)$$

Введем сферические координаты $\theta_\alpha, \varphi_\alpha, \theta_\beta, \varphi_\beta$ векторов $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$, выбирая направление вектора \bar{v} за полярную ось. Мы предоставим читателю выполнить интегрирование по $\theta_\alpha, \varphi_\alpha, \theta_\beta, \varphi_\beta$ и показать, что выражение (95.14) оказывается равным

$$- \frac{\pi}{12} \int_0^\infty e^{-m\alpha^2/4T} \alpha^2 d\alpha \int_0^\infty e^{-m\beta^2/4T} \beta^7 d\beta \int d\sigma. \quad (95.15)$$

Для дальнейшего преобразования (95.15) надо задаться определенным выражением $d\sigma$, зависящим от закона взаимодействия частиц. Будем исходить из модели твердых шаров радиуса a , не взаимодействующих на расстояниях $r > 2a$. Для этой модели $d\sigma = a^2 \sin \theta d\theta dp$, где θ — угол рассеяния. Выполняя интегрирования по θ , получим для (95.11) значение $-2^6 \sqrt{\pi} a^2 n^2 (T/m)^{5/2} D$. Приравнявая его согласно (95.10) величине $5 Tn/m$, получим

$$D = - \frac{5}{2^6 \sqrt{\pi} a^2 n} \left(\frac{m}{T} \right)^{3/2}. \quad (95.16)$$

Таким образом, в первом приближении функция распределения равна

$$f = f_0 \left[1 - \frac{5}{2^6 \sqrt{\pi} a^2 n} \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) \frac{\tilde{\Pi}_{ik}}{\alpha} \right]. \quad (95.17)$$

Согласно определению (94.7) для тензора Π_{ik} имеем выражение

$$\Pi_{lm} = P \delta_{lm} - m \int c_l c_m f d^3 c.$$

Здесь учтено, что вследствие несжимаемости жидкости ($\Pi''_{ik} = 0$) $\Pi'_{ik} = \Pi_{ik}$, $\Pi_{ii} = 0$. Подставляя (95.17) и учитывая, что $\int c_l c_m f_0 d^3 c = P \delta_{lm}$, находим

$$\Pi_{lm} = \frac{5(m/T)^{3/2} m \tilde{\Pi}_{ik}}{2^6 \sqrt{\pi} a^2 \alpha} \int c_l c_m \left(c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik} \right) f_0 d^3 c \quad (95.18)$$

(по повторяющимся индексам предполагается суммирование). Выполним в (95.18) интегрирование по углам и учтем легко доказываемые соотношения

$$\int c_l c_m d\Omega = \frac{4\pi}{3} c^2 \delta_{lm},$$

$$\int c_l c_m c_i c_k d\Omega = \frac{4\pi}{15} c^4 [\delta_{lm} \delta_{ik} + \delta_{li} \delta_{km} + \delta_{lk} \delta_{im}].$$

Выполняя в (95.18) также интегрирование по c , убеждаемся в том, что величины Π_{ik} и $\tilde{\Pi}_{ik}$ пропорциональны друг другу. Таким образом, эмпирический закон вязкости (94.27) выведен из уравнения Больцмана, и, приравнявая Π_{ik} и $\tilde{\Pi}_{ik}$, мы получим из (95.18) выражение для коэффициента вязкости

$$\alpha = \frac{5}{2^6 \sqrt{\pi}} \frac{(mT)^{1/2}}{a^2}. \quad (95.19)$$

Аналогичным образом, для газа с градиентом температуры может быть вычислен коэффициент теплопроводности, который для газа твердых сфер оказывается равным

$$\kappa = \frac{75}{2^8 \sqrt{\pi} a^2} \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2}. \quad (95.20)$$

Заметим, что отношение κ / α оказывается не зависящим от температуры и равным

$$\frac{\kappa}{\alpha} = \frac{15}{4m} = \frac{5}{2} c_V, \quad (95.21)$$

где $c_V = 3/2m$ — удельная теплоемкость одноатомного газа.

Формулы (95.19) — (95.21) лишь качественно согласуются с опытом, что неудивительно ввиду большого числа упрощений, сделанных при их выводе.

Другой весьма эффективный метод интегрирования уравнения Больцмана называется методом моментов (метод Града). Как мы уже упоминали, моментами функции распределения называются интегралы вида

$$M_{i_1, i_2, \dots, i_n}^{(n)} = \int f c_{i_1} c_{i_2} \dots c_{i_n} d^3c.$$

Первые моменты связаны с макроскопическими характеристиками газа, а именно из (94.7), (94.8) имеем

$$\begin{aligned} M^{(0)} &= \int f d^3c = n, \quad M_i^{(1)} = n \bar{c}_i = 0, \\ M_{ik}^{(2)} &= \overline{nc_i c_k} = \frac{1}{m} (P \delta_{ik} - \Pi_{ik}), \quad M_{ikk}^{(3)} = \overline{nc_i c^2} = \frac{2}{m} L_i. \end{aligned} \quad (95.22)$$

Основная идея метода моментов заключается в том, что решение уравнения Больцмана отыскивается в виде ряда по полиномам Эрмита — Чебышева. Эти полиномы удобно записать в виде

$$H_{i_1, i_2, \dots, i_n}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{f_0} \frac{\partial^n f_0}{\partial c_{i_1} \partial c_{i_2} \dots \partial c_{i_n}}, \quad (95.23)$$

где f_0 — локальное распределение Максвелла (95.1). Они удовлетворяют условиям ортогональности с весом f_0 :

$$\int d^3c f_0 H^{(n)} H^{(m)} = 0 \quad (m \neq n). \quad (95.24)$$

Приведем значения нескольких первых полиномов Эрмита

$$H_i^{(1)} = \left(\frac{m}{T} \right)^{1/2} c_i, \quad H_{ik}^{(2)} = \frac{m}{T} c_i c_k - \delta_{ik},$$

$$H_{ikl}^{(3)} = \left(\frac{m}{T}\right)^{3/2} c_i c_k c_l - \left(\frac{m}{T}\right)^{1/2} [c_i \delta_{kl} + c_k \delta_{li} + c_l \delta_{ik}]. \quad (95.25)$$

Функцию распределения будем искать в виде

$$f = f_0 [1 + a_i H_i^{(1)} + a_{ik} H_{ik}^{(2)} + a_{ikl} H_{ikl}^{(3)} + \dots]. \quad (95.26)$$

Используя условия ортогональности (95.24), можно найти коэффициенты ряда (95.26) и показать, что они выражаются через моменты $M^{(n)}$. Так, например, для первых коэффициентов легко получить выражения

$$a_i = \int f_0 H_i^{(1)} d^3 c = 0, \quad (95.27)$$

$$a_{ik} = \int f_0 H_{ik}^{(2)} d^3 c = \int f_0 \left(\frac{m}{T} c_i c_k - \delta_{ik}\right) d^3 c = \frac{m}{T} M_{ik}^{(2)} - M^{(0)} \delta_{ik},$$

.....

Подставляя разложение (95.26) в уравнение Больцмана, умножая обе части на полиномы Эрмита $H^{(m)}$ и интегрируя по $d^3 c$, получим систему дифференциальных уравнений первого порядка, вообще говоря, бесконечную для коэффициентов a_{i_1, i_2, \dots, i_n} , а следовательно, для моментов M_{i_1, i_2, \dots, i_n} . Точное решение этой системы было бы эквивалентно точному решению кинетического уравнения Больцмана.

Так как для реалистических моделей взаимодействия такое точное решение невозможно, прибегают к обрыву разложения (95.26) на конечном числе членов, ограничиваясь учетом в этом разложении тех моментов, которые непосредственно имеют физический смысл. Такими моментами являются $M^{(0)} = n$, $M_i^{(1)} = u_i$ (мы имеем в виду $\int v_i f d^3 v$), $M_{ik}^{(2)}$ и $M_{ikk}^{(3)}$, связанные согласно формулам (95.22) с тензором вязкости Π_{ik} и вектором потока тепла L_i . Коэффициенты при более высоких моментах полагаются равными нулю. Такое приближение называется *тринадцатимоментным* по числу компонент $M^{(0)}$, $M_i^{(1)}$, $M_{ik}^{(2)}$, $M_{ikk}^{(3)}$. В этом приближении система дифференциальных уравнений для моментов становится конечной и может быть с той или иной степенью точности решена (см., например, [16, 41, 45]).

Во многих практически важных задачах, не требующих, однако, большой точности, пользуются так называемым *приближением времени релаксации*. Рассмотрим вначале пространственно однородный газ в отсутствие внешних сил. Кинетическое уравнение записывается в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = J(f) = \int \int (\tilde{f} \tilde{f}' - f f') q \, d\sigma \, d^3 v'. \quad (95.28)$$

Будем искать решение, близкое к локально равновесному, в виде

$$f = f_0(1 + \varphi), \quad |\varphi| \ll 1. \quad (95.29)$$

Пренебрегая малыми величинами второго порядка по φ , получим уравнение

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \hat{R}\varphi = \int \int f'_0(\tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}' - \varphi - \varphi') q \, d\sigma \, d^3v'. \quad (95.30)$$

Установим некоторые свойства оператора \hat{R} . Пусть величины $\lambda_i = -\tau_i^{-1}$ — собственные значения этого оператора, а $\psi_i(v)$ — собственные функции

$$\hat{R}\psi_i(v) = \lambda_i\psi_i(v). \quad (95.31)$$

Спектр собственных значений содержит пятикратно вырожденное значение $\lambda_0 = 0$ ($\tau \rightarrow -\infty$), соответствующее пяти инвариантам столкновений $\psi_0^{(0)} = \text{const}$, $\psi_0^{(i)} = v_i$ ($i = 1, 2, 3$), $\psi_0^{(4)} = v^2$. Покажем, что остальные собственные значения λ_i отрицательны ($\tau_i > 0$). Умножая левую и правую части (95.31) на $f_0\psi_i$ и интегрируя по v , получим

$$\lambda_i = \frac{\int f_0\psi_i\hat{R}\psi_i \, d^3v}{\int f_0\psi_i^2 \, d^3v} = \frac{\Lambda(\psi_i)}{\int f_0\psi_i^2 \, d^3v}.$$

Преобразуем числитель этого выражения, пользуясь свойствами симметрии оператора \hat{R} , следующими из определения (95.30). Имеем

$$\begin{aligned} \Lambda(\psi_i) &= \Lambda(\psi'_i) = -\Lambda(\tilde{\psi}_i) = -\Lambda(\tilde{\psi}'_i) = \\ &= \frac{1}{4} [\Lambda(\psi_i) + \Lambda(\psi'_i) - \Lambda(\tilde{\psi}_i) - \Lambda(\tilde{\psi}'_i)], \end{aligned}$$

откуда следует

$$\lambda_i = -\frac{\int \int \int f_0 f'_0 (\psi_i + \psi'_i - \tilde{\psi}_i - \tilde{\psi}'_i)^2 q \, d\sigma \, d^3v \, d^3v'}{\int f_0 \psi_i^2 \, d^3v} \leq 0.$$

Легко убедиться в том, что функции ψ_i , принадлежащие разным собственным значениям, ортогональны друг другу с весом f_0 .

Умножая обе части (95.31) на $f_0\psi_j$, интегрируя и меняя обозначения $i \rightleftharpoons j$, находим

$$\int f_0\psi_j\hat{R}\psi_i \, d^3v = \lambda_i \int f_0\psi_j\psi_i \, d^3v,$$

$$\int f_0\psi_i\hat{R}\psi_j \, d^3v = \lambda_j \int f_0\psi_i\psi_j \, d^3v,$$

откуда

$$(\lambda_i - \lambda_j) \int f_0 \psi_i \psi_j d^3v = \int f_0 [\psi_j \hat{R} \psi_i - \psi_i \hat{R} \psi_j] d^3v = 0,$$

$$\int f_0 \psi_i \psi_j d^3v = 0 \text{ при } \lambda_i \neq \lambda_j.$$

Так как оператор \hat{R} сферически симметричен в пространстве скоростей, его собственные функции имеют вид

$$\psi_{nlm}(v, \theta, \alpha) = R_{nl}(v) Y_{lm}(\theta, \alpha).$$

Здесь v, θ, α — сферические координаты в пространстве скоростей, $Y_{lm}(\theta, \alpha)$ — шаровые функции. Отсюда следует, что собственные значения λ_{nlm} по крайней мере $(2l + 1)$ -кратно вырождены. Допустим, что оператор \hat{R} имеет только дискретный спектр и функции ψ_i образуют полный набор. Несмотря на большое правдоподобие, оба эти утверждения, по-видимому, строго не доказаны.

Будем искать решение уравнения (95.30) в виде ряда $\varphi = \sum_i c_i(t) \times \psi_i(v)$. Подставляя в (95.30), умножая на $f_0 \psi_j$ и интегрируя, получим с учетом (95.31) $dc_j/dt = \lambda_j c_j = -c_j/\tau_j$, откуда $c_j(t) = c_j^{(0)} e^{-t/\tau_j}$ и

$$\varphi = \sum_i c_i^{(0)} \psi_i(v) e^{-t/\tau_i}. \quad (95.32)$$

Величины τ_i представляют собой набор времен релаксации, а коэффициенты $c_i^{(0)}$ находятся из начальных условий. При $c_i^{(0)} = \delta_{ik}$ имеем $\varphi(t) = c_k^{(0)} \psi_k(v) e^{-t/\tau_k}$. Если существует максимальное время релаксации τ и $\tau_i \ll t \leq \tau$, то

$$\varphi(t) \approx c_\tau \psi_\tau(v) e^{-t/\tau}.$$

В обоих случаях эффективным является одно время релаксации, и функция $f(t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (95.33)$$

Часто, однако, хотя и без строгих обоснований, эту форму уравнения Больцмана применяют и при наличии неоднородности и внешних сил, записывая уравнение в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + \frac{F_k}{m} \frac{\partial f}{\partial v_k} = -\frac{f - f_0}{\tau}; \quad (95.34)$$

в этом состоит τ -приближение, или приближение времени релаксации.

Эту форму уравнения Больцмана можно обосновать более строго в том случае, если столкновениями молекул газа друг с другом можно пренебречь, а эволюция состояния определяется столкновениями с частицами другого сорта, значительно более тяжелыми, чем молекулы газа. Такими частицами могут быть молекулы или атомы примеси, имеющейся в газе, ионы кристаллической решетки, если речь идет об электронном газе в металле, и т. д.

В этом случае выражение для плотности вероятности перехода молекулы газа из состояния со скоростью \mathbf{v} в состояние со скоростью \mathbf{v}' равно (см. (68.52))

$$\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')f(\mathbf{v})(1 \pm f(\mathbf{v}')), \quad (95.35)$$

где верхний знак относится к системе бозонов, нижний — к системе фермионов. Величина $\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ имеет размерность обратного времени и зависит от деталей механизма взаимодействия частиц газа с тяжелыми частицами. Плотность вероятности обратного перехода имеет вид

$$\sigma(\mathbf{v}', \mathbf{v})f(\mathbf{v}') [1 \pm f(\mathbf{v})]. \quad (95.36)$$

Сделаем допущение, что столкновения частиц газа с тяжелыми частицами в силу большой массы последних являются упругими, т. е. происходят без передачи энергии, так что $v' = v$. Тогда в силу принципа детального равновесия $\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ является симметричной функцией своих аргументов. Действительно, в равновесном состоянии, когда $f(\mathbf{v}) = f_0(\mathbf{v})$, выражения (95.35), (95.36) должны равняться друг другу, откуда следует

$$\sigma(\mathbf{v}', \mathbf{v}) = \sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}').$$

Интеграл столкновений получим, вычитая (95.35) из (95.36) и интегрируя по всем направлениям \mathbf{v}' :

$$J = \int \sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}') [f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{v})] d\Omega.$$

Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + \frac{F_k}{m} \frac{\partial f}{\partial v_k} = J$$

и становится линейным.

Пусть изотропия газа нарушена тем, что вдоль оси Oz направлено внешнее поле или имеются градиенты температуры, плотности или скорости направленного движения газа. В равновесном состоянии функция распределения f_0 будет в этом случае функцией z и абсолютной величины скорости v . Неравновесная функция распределения остается симметричной функцией проекций скорости ξ и η , но, очевидно, может зависеть от ζ . Таким образом, f будет функцией аргументов

z, v, ζ . Для небольших отклонений от равновесного состояния естественно искать f в виде

$$f = f_0 + \zeta f_1(z, v).$$

Подставляя это выражение в интеграл столкновений, получим

$$J = f_1(z, v) \int \sigma(v, \theta) (\zeta' - \zeta) d\Omega,$$

где θ — угол между векторами \mathbf{v} и \mathbf{v}' . Ясно, что $\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ зависит только от модуля v и угла θ . Обозначим через α угол между вектором \mathbf{v} и осью z и через φ — угол между плоскостями (vOz) и (vOv') . Тогда имеем

$$\zeta = v \cos \alpha, \quad \zeta' = v(\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \varphi)$$

и, интегрируя по φ от 0 до 2π и по θ от 0 до π , получим

$$J = -\zeta f_1(z, v) \int_0^\pi \sigma(v, \theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta.$$

В этом выражении интеграл имеет размерность, обратную размерности времени. Обозначив его τ^{-1} , получим кинетическое уравнение в форме (95.34).

Задачи.

1. Доказать, что левая часть (95.8) обращается в нуль после умножения на $\psi = 1, c_i, c^2$ и интегрирования по d^3c .

2. Найти коэффициенты теплопроводности и сдвиговой вязкости для стационарного состояния максвелл-болцмановского газа в τ -приближении, считая градиенты температуры и скорости не зависящими от координат и время релаксации — постоянным.

$$\text{О т в е т. } \kappa = \frac{5nT\tau}{2m} = \frac{5P\tau}{2m}, \quad \alpha = nT\tau = P\tau.$$

3. Найти в τ -приближении коэффициенты теплопроводности и электропроводности электронного газа в металле, считая f_0 квазиравновесной фермиевской функцией $f_0 = [e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1]^{-1}$, где $T = T(z)$ и $\mu = \mu(T(z))$.

У к а з а н и е. В задачах 2 и 3 в левой части уравнения Больцмана в первом приближении по $(f - f_0)/f_0$ следует заменить f на f_0 , так как градиент $\partial f / \partial x_i$ и силы F_i при малых нарушениях равновесия считаются малыми.

§ 96. Проблема необратимости макроскопических процессов

В этом параграфе мы рассмотрим вопрос о необратимом характере процессов релаксации в макроскопических системах. Как мы уже неоднократно отмечали (§ 82), законы, определяющие ход микропроцессов во времени, как в классической, так и в квантовой механике инвариантны по отношению к изменению знака времени. Это значит, что

все микропроцессы принципиально обратимы, т. е. при надлежащем изменении условий (в классической механике это означает изменение направления начальных скоростей) любой микропроцесс может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, проходя через одни и те же промежуточные состояния.

Возникает вопрос: каким образом статистическая физика, основанная на обратимых во времени законах микропроцессов, может приводить к необратимым законам макроскопических процессов, в частности, к описанию процессов релаксации и к закону возрастания энтропии в замкнутых системах. В особенно отчетливой форме этот вопрос был поставлен в связи с так называемой *теоремой возврата* (Пуанкаре, Цермело), согласно которой за достаточно большое время фазовая траектория в Γ -пространстве, изображающая поведение системы, вернется в область, сколь угодно близкую к некоторой начальной точке этой траектории.

Доказательство этой теоремы, основанное на свойстве несжимаемости газа изображающих точек — теореме Лиувилля, — почти очевидно. Будем рассматривать такие макроскопические системы, для которых гиперповерхности постоянной энергии в Γ -пространстве замкнуты и фазовый объем состояний с энергией, не превышающей E , конечен и равен $\Gamma(E)$. Для реальных физических систем это условие практически всегда выполняется. Выделим внутри $\Gamma(E)$ малый элемент фазового объема $\gamma \ll \Gamma(E)$ и допустим, что за единицу времени из этого объема „вытекают“ изображающие точки, причем некая конечная доля этих точек u_γ никогда не возвращается в объем γ . При этом мы немедленно приходим к противоречию, так как за достаточно большое время t фазовый объем, занимаемый этими точками $u_\gamma t$, станет больше $\Gamma(E) - \gamma$, что невозможно вследствие несжимаемости газа изображающих точек. Следовательно, все фазовые траектории, исходящие в начальный момент из объема γ (за исключением, может быть, части траекторий, начальные точки которых образуют множество меры нуль), с течением времени должны снова и снова возвращаться в объем γ , и макропроцессы так же, как и микропроцессы, казались бы, должны быть строго обратимыми.

Действительно, как мы уже упоминали в § 86, уравнение Лиувилля, эквивалентное уравнениям классической механики для системы N материальных точек, строго обратимо, т. е. если $F_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ есть решение этого уравнения:

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \hat{L}_N F_N = 0, \quad (96.1)$$

то и $F_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, -t)$ также представляет собой решение при соответствующим образом измененных начальных условиях: $F_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0) \rightarrow F_N(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, 0)$. Точно так же и цепочка уравнений Боголюбова, стро-

го эквивалентная уравнению Лиувилля, описывает только обратимые процессы. Необратимость макроскопических процессов возникает только на более поздних этапах в результате введения некоторых (не любых, как мы увидим ниже!) приближенных методов обрыва этой цепочки.

Таким образом, эволюция состояния макроскопической системы, абстрактно говоря, столь же обратима, как и микроскопические процессы. В частности, любое неравновесное макроскопическое состояние рано или поздно должно повториться, как бы ни было велико отклонение от равновесия. Рассмотрим два примера.

1. В сосуде, разделенном перегородкой на две одинаковые части, газ первоначально находится в одной половине. Мы удаляем перегородку и наблюдаем расширение газа в пустоту — релаксация в координатном пространстве.

2. В холодный газ впускается пучок „горячих“ молекул, имеющих почти одинаковые скорости v . Спустя некоторое время благодаря соударениям газ „максвеллизуется“, и установится равновесное распределение молекул по скоростям.

В соответствии с теоремой Пуанкаре — Цермело мы можем утверждать, что спустя некоторое время первоначальное неравновесное состояние должно повторяться со сколь угодно большой точностью, т. е. в первом примере газ должен вновь собраться в одну половину сосуда, а во втором примере должен снова сформироваться пучок молекул со скоростью v .

Однако такая абстрактно теоретическая концепция, связанная с теоремой возврата, имеет для больших флуктуаций лишь весьма отдаленную связь с реальной действительностью, так как времена возврата для столь сильных отклонений от равновесия, как в двух рассмотренных выше примерах, оказываются невообразимо большими — во много раз большими не только возраста Земли, но и возраста окружающей нас части Вселенной.

Грубую оценку времени возврата можно получить следующим образом. Пусть в объеме V находится N молекул газа. Будем понимать под возвратом повторение начального состояния каждой молекулы с точностью до Δv по скорости, Δx по координате. Этой точности соответствует объем $\Delta\Gamma$ фазового пространства газа, равный $\Delta\Gamma = [\Delta v \Delta x]^{3N}$, в то время как всему набору состояний газа с фиксированной энергией

$$E = \frac{3}{2} NT = \sum_i \frac{mv_i^2}{2}$$

соответствует объем

$$\Gamma \approx C_{3N} \left(\sum_i v_i^2 \right)^{3N/2} V^N = C_{3N} \left(\frac{3NT}{m} \right)^{3N/2} V^N,$$

где $C_{3N} \approx (2\pi e / 3N)^{3N/2}$ (см. „Математическое приложение“, п. XIII, формула (XIII.10)). Прежде чем вернуться с заданной точностью в исходное положение, изображающая точка должна пройти число состояний, равное по порядку величины $\Gamma/\Delta\Gamma$. Так как время свободного пробега молекулы τ имеет порядок $\tau \sim 1/d^2 n \bar{v} \sim \sqrt{m/T} / d^2 n$ (d — диаметр молекулы), то для времени возврата τ_r получим оценку

$$\begin{aligned} \tau_r &\sim \tau \frac{\Gamma}{\Delta\Gamma} \sim \tau \left(\frac{V}{\Delta x^3} \right)^N \left(\frac{3NT}{m\Delta v^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{3N/2} \sim \\ &\sim \tau \left(\frac{V}{\Delta x^3} \right)^N \left(\frac{T}{m\Delta v^2} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (96.2)$$

Определим теперь возврат к первоначальному состоянию крайне „либерально“, задав Δx равным 10% межчастичного расстояния $\Delta x = 10^{-1}(V/N)^{1/3}$ и Δv равным 10% средней скорости $\Delta v = 10^{-1}(T/m)^{1/2}$. Ситуация почти не изменилась бы, если бы мы заменили 10% на 50% или даже на 90%. Формула (96.2) дает тогда

$$\tau_r \sim \tau (10N)^N (10^2)^{3N/2} \sim \tau N^N.$$

Для 1 см³ газа при нормальных условиях τ_r настолько велико, что его отношение к времени свободного пробега ($\tau \sim 10^{-6}$ с), к секунде, к году и к времени жизни окружающей нас части Вселенной ($\sim 5 \cdot 10^9$ лет) с логарифмической точностью одинаково и составляет $\sim 10^{2 \cdot 10^{19}}$ *

Таким образом, абстрактно теоретическая обратимость сочетается с практической необратимостью макроскопических процессов, если речь идет о сколько-нибудь существенных отклонениях от термодинамического равновесия. Эта практическая необратимость макроскопических процессов проявляется в отсутствии симметрии по отношению к отражению во времени (замена t на $-t$) некоторых кинетических уравнений, например, уравнения Больцмана. Указанное свойство следует уже из того факта, что уравнение Больцмана описывает процессы, идущие только с возрастанием энтропии, но не с ее убыванием. Можно показать, что таким же свойством обладает и уравнение Фоккера — Планка. Тем более это относится к уравнениям газовой динамики, при выводе которых используются феноменологические (необратимые) законы диффузии, теплопроводности, вязкости. Так, например, из уравнения диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (96.3)$$

* Как говорят, это дало повод Л. Больцману ответить на критику Цермело его концепции необратимости макропроцессов лаконичной фразой: „Sie müssen zu lange warten“ („Вам придется слишком долго ждать“).

следует, что плотность n растет со временем в тех точках пространства, где $\nabla^2 n > 0$, а убывает в тех точках, где $\nabla^2 n < 0$. Легко видеть, что это приводит к выравниванию плотности газа (рис. 113). Обратные процессы с возрастанием градиента плотности и образованием „сгустков“ и „разрежений“ газа уравнением (96.3) не описываются.

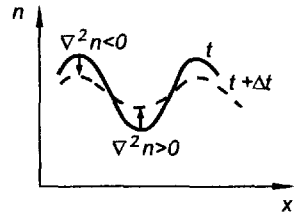


Рис. 113

Возникает естественный вопрос: на каком этапе преобразований исходной обратимой системы уравнений Боголюбова или эквивалентного ему уравнения Лиувилля возникает необратимость уравнений?

Ответ заключается в следующем: так как уравнения механики обратимы, то необратимость возникает тогда, когда уравнения механики мы дополняем чуждыми самой механике вероятностными гипотезами. В случае уравнений Фоккера – Планка такой гипотезой является предположение о марковском характере процесса (уравнение Смолуховского). В выводе уравнения Больцмана из цепочки уравнений Боголюбова роль такой гипотезы выполняет условие ослабления корреляций (87.17), приводящее к появлению асимметрии по отношению к отражению времени и т. д. Введение подобных гипотез теснейшим образом связано с ролью взаимодействия между частицами (в частности, с ролью столкновений). Оно является фактором, вызывающим направленную эволюцию состояния, которое описывается функцией распределения. Не случайно поэтому, что в кинетических уравнениях, при выводе которых взаимодействием частиц, в частности столкновениями, мы пренебрегаем, необратимость не возникает. Примерами подобных уравнений являются уравнение самосогласованного поля (§ 89) и уравнение свободно-молекулярного течения (§ 88), обратимость которых без труда обнаруживается.

К оценке роли взаимодействия между частицами в эволюции состояния можно подойти и с несколько иной точки зрения. Важнейшей характеристикой равновесного состояния замкнутой системы является равновероятность любых равновеликих площадей на гиперповерхности постоянной энергии. Именно этим свойством мы руководствовались при выводе микроскопического распределения Гиббса в § 61. Для системы, погруженной в термостат, аналогичное утверждение заключается в равновероятности любых равновеликих фазовых объемов, заключенных в тонком энергетическом слое, толщина которого определяется флуктуацией энергии. Справедливость всех равновесных распределений статистической физики (канонического, большого канонического и т. д.) основана на этом фундаментальном свойстве. Между тем в произвольном неравновесном состоянии такая равновероятность равновеликих фазовых объемов отсутствует. Например, в рассмотрен-

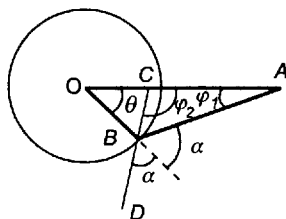


Рис. 114

ных выше примерах 1 и 2 в начальном состоянии изображающие точки заполняют лишь часть координатного пространства (пример 1) или импульсного пространства (пример 2).

Очевидно, взаимодействие частиц друг с другом и с термостатом должно быть таким, чтобы вызвать в ходе дальнейшей эволюции состояния перемешивание, т. е. переход от неравномерного распределения изображающих точек по энергетическому слою к равномер-

ному. С необходимостью такого перемешивания мы сталкиваемся уже в традиционных задачах теории вероятностей, например, для того чтобы вероятность вытаскивания любой карты из колоды была одинаковой, колода должна быть предварительно перетасована.

Необходимость перемешивания в задачах статистической физики была с большой глубиной подчеркнута в работах Н. С. Крылова [46]. В частности, в этой работе было показано, что, рассматривая процесс „размешивания“, мы получаем возможность естественным образом ввести и оценить время релаксации как тот промежуток времени, в течение которого достигается равномерное растекание изображающих точек по гиперповерхности постоянной энергии или по энергетическому слою. Мы лишены возможности в этой книге сколько-нибудь детально рассматривать содержание работы Н. С. Крылова и ограничимся, следуя [46], иллюстрацией его идей на примере идеального газа.

Будем считать молекулы твердыми шариками радиуса r_0 и рассмотрим столкновение двух молекул в системе отсчета, в которой вторая молекула неподвижна (рис. 114).

На рисунке O — центр неподвижной молекулы, OB — ее радиус, A — центр движущейся молекулы, AB и BD задают направления движения молекулы A до и после столкновения (масштаб на рис. 114 не выдержан, так как $\lambda \gg r_0$). Найдем, как связаны углы φ_1 и φ_2 , образованные направлениями скоростей молекулы до и после удара с линией центров OA , считая, что путь AB , пройденный молекулой A до столкновения, равен длине свободного пробега λ . Из треугольника AOB находим по теореме синусов

$$\frac{\sin \varphi_1}{r_0} = \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (96.4)$$

Имеем, далее, равенства $2\alpha = \varphi_1 + \varphi_2$ и $\alpha = \theta + \varphi_1$ (2α и α — внешние углы треугольников ACB и AOB соответственно), откуда получаем $\theta = (\varphi_2 - \varphi_1) / 2$. Подставляя в (96.4), находим

$$\varphi_2 = \varphi_1 + 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{r_0} \sin \varphi_1 \right), \quad (96.5)$$

откуда

$$\frac{d\varphi_2}{d\varphi_1} = 1 + \frac{2\lambda \cos \varphi_1 / r_0}{\cos ((\varphi_2 - \varphi_1) / 2)}. \quad (96.6)$$

Так как для разреженных газов λ / r_0 — большой параметр, а усредненное значение множителя $2 \cos \varphi_1 / \cos [(\varphi_2 - \varphi_1) / 2]$ порядка единицы, мы можем заключить отсюда, что за время одного столкновения неопределенность линейного угла, задающего направление импульса молекулы, возрастает по порядку величины в λ / r_0 раз. Так как при столкновении изменяются импульсы двух молекул, то изменение телесного угла, определяющего направление вектора $3N$ -мерного импульса, пропорционально $(\lambda / r_0)^2$. За время $\tau = \lambda / \bar{v}$ все N молекул газа испытают в среднем по одному столкновению, и спустя время t мы получим

$$\Delta \Omega_N = \Delta \Omega_N^{(0)} \left(\frac{\lambda}{r_0} \right)^{2Nt/\tau}. \quad (96.7)$$

Таким образом, телесный угол, задающий неопределенность $3N$ -мерного импульса, растет со временем по экспоненциальному закону. Фазовые траектории, исходившие первоначально из малой области фазового пространства, точнее говоря, из малой площади гиперповерхности постоянной энергии, очень быстро удаляются друг от друга и заполняют приблизительно равномерно всю эту гиперповерхность. Согласно теореме Лиувилля при этом сохраняется первоначальный фазовый объем. При этом гиперповерхность постоянной энергии окажется сначала грубо, а затем все более мелко изрезанной фазовыми траекториями. За некоторое характерное для релаксации время, весьма малое по сравнению с временем возврата по Пуанкаре (см. ниже), вероятности нахождения изображающей точки в равных участках этой гиперповерхности станут одинаковыми.

Мы можем определить время релаксации по импульсам, или время „размешивания“ в пространстве импульсов, как время, за которое изображающие точки „растянутся“ по всей сфере постоянной энергии в пространстве импульсов, т. е. телесный угол $\Delta \Omega_N$ станет по порядку величины равным полному телесному углу $\Omega_{3N} = (2\pi e / 3N)^{3N/2}$ (см. (XIII.13)).

Для времени релаксации получим выражение

$$t_{\text{рел}} = \frac{\tau}{2N \ln (\lambda / r_0)} \ln \frac{\Omega_{3N}}{\Delta \Omega_N^{(0)}}. \quad (96.8)$$

Для того чтобы оценить величину $\Delta \Omega_N^{(0)}$, рассмотрим $3N$ -мерную сферу с радиусом P в пространстве импульсов, где $P^2 = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 \approx Np^2$ и p^2 — средний квадрат импульса одной частицы.

Отношение $\Delta\Omega_N^{(0)}/\Omega_{3N}$ равно отношению площади области начальной неопределенности импульса $\Delta S_N^{(0)}$ к полной площади $3N$ -мерной сферы S_{3N} . Имеем для $\Delta S_N^{(0)}$, представляющей собой $(3N-1)$ -мерное многообразие с линейными размерами Δp , выражение $\Delta S_N^{(0)} \sim \Delta P^{3N-1}$, а для S_{3N} выражение $S_{3N} = (2\pi e/3N)^{3N/2} P^{3N-1}$ (см. „Математическое приложение“, (XIII.12)). Подставляя эти выражения в (96.8), находим с точностью до членов $\sim N^{-1}$

$$t_{\text{рел}} = \frac{3\tau/2}{\ln(\lambda/r_0)} \ln \left[\frac{(2\pi e/3)^{1/2} p}{\Delta p} \right]. \quad (96.9)$$

Минимальное значение Δp , допускаемое соотношениями неопределенностей, имеет порядок величины h/L , где L — линейный размер сосуда. Поэтому аргумент логарифма в числителе (96.9) для водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении в кубе с ребром ~ 1 см имеет порядок величины 10^9 . Аргумент логарифма в знаменателе при тех же условиях имеет порядок величины $1/nr_0^3 \sim 10^3$, и мы находим для времени релаксации по импульсам оценку $t_{\text{рел}} \sim (3-5)\tau$. Заметим, что формула (96.9), благодаря логарифмической зависимости от Δp , малочувствительна к величине начальной неопределенности импульса, т. е. не только малые; но и большие флуктуации импульса „сглаживаются“ после небольшого числа столкновений.

Аналогичным образом концепция размешивания позволяет дать и оценку времени релаксации по координатам. Очевидно, оно должно определяться как то время, за которое неопределенность координаты станет порядка размера сосуда (размешивание в координатном пространстве),

$$\Delta x = \Delta x^{(0)} + \Delta v_x^{(0)} t = L. \quad (96.10)$$

Используя соотношение неопределенностей $\Delta v_x^{(0)} \geq h/m\Delta x^{(0)}$, получаем

$$\Delta x = \Delta x^{(0)} + \frac{ht}{m\Delta x^{(0)}} = L, \\ t = \frac{m\Delta x^{(0)}}{h} (L - \Delta x^{(0)}). \quad (96.11)$$

Отыскивая максимум выражения (96.11), получим $\Delta x_{\text{max}}^{(0)} = L/2$ и

$$t_{\text{max}} = mL^2/4h, \quad (96.12)$$

что в рассмотренных выше условиях приводит к значениям времени релаксации порядка (10^2-10^3) с. Ясно, что в этом вычислении речь

идет об оценке максимального времени релаксации, совместимого с соотношениями неопределенностей, и реальные времена релаксации на много порядков меньше, чем (96.12). Например, если $\lambda > L$ и в начальном состоянии газ „термализован“, т. е. скорости распределены по Максвеллу, то $\Delta v^{(0)} \sim (T/m)^{1/2}$ и из (96.10) получается оценка

$$t \sim L \sqrt{\frac{m}{T}},$$

что приводит в тех же условиях к значениям времени релаксации порядка 10^{-5} с. Условия „размешивания“, как было показано в [46], выполняются для широкого класса макроскопических систем, охватывающего практически любые, встречающиеся в статистической физике, системы.

Таким образом, эволюция во времени начального неравновесного состояния происходит следующим образом. За время релаксации достигается „размешивание“ изображающих точек в энергетическом слое Γ -пространства и происходит „необратимый“ процесс с возрастанием энтропии системы. В ходе дальнейшей эволюции системы в течение промежутков времени, во много раз превышающих время релаксации, система в согласии с теоремой возврата будет вновь приходить в неравновесные состояния, и наблюдатель будет фиксировать процессы, идущие с убыванием энтропии. Для больших флуктуаций времена возврата оказываются при этом крайне большими, на много порядков превышающими возможное время наблюдения. По отношению к таким флуктуациям эволюция оказывается практически необратимой. Если же речь идет о малых флуктуациях, то они могут повторяться часто, и тем чаще, чем меньше масштаб флуктуации. Тогда за время наблюдения процессы, идущие с убыванием энтропии, будут наблюдаться столь же часто, как и процессы возрастания энтропии (рис. 115), а картина эволюции становится обратимой. Для ясного понимания причин этого двоякого характера картины эволюции состояния системы — необратимого при малых временах наблюдения и обратимого при больших — полезно привести еще следующую наглядную интерпретацию.

В энергетическом слое $E, E + dE$ с толщиной порядка флуктуации энергии равновесные (наиболее вероятные) состояния занимают подавляющую долю фазового объема, причем чем более крупные флуктуации мы считаем допустимыми в равновесном состоянии, т. е. чем грубее мы определяем понятие равновесного состояния, тем большая доля фазового объема

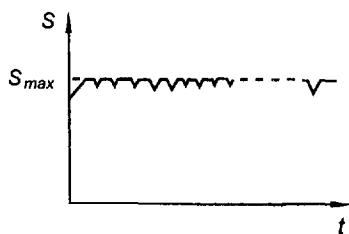


Рис. 115

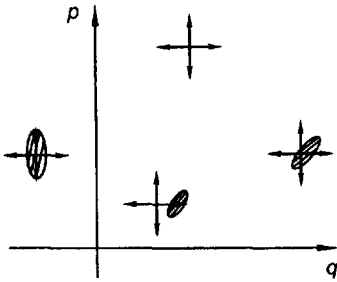


Рис. 116

приходится на равновесное макроскопическое состояние (см. задачу 2 к этому параграфу).

На рис. 116 изображена двумерная наглядная картина состояний системы, на которой неравновесные области изображены заштрихованными участками и образуют лишь малые „островки“ во всем объеме $\Delta\Gamma(E)$. Микропроцессы в системе обратимы, т. е. смещения изображающей точки в прямом и обратном направлениях одинаково вероятны (см. рис. 116). Одна-

ко, благодаря тому, что неравновесные состояния занимают на этом рисунке только „малые островки“, изображающая точка, находившаяся в начальный момент на одном из таких „островков“, в последующие моменты времени с подавляющей вероятностью из него выйдет и перейдет в равновесную область. Наоборот, точка, находившаяся при $t = 0$ в равновесной области, с вероятностью, близкой к единице, останется в этой области и в последующие моменты времени. Это, естественно, не противоречит тому, что за большие промежутки времени фазовая траектория, исходящая из какого-либо неравновесного островка, вновь в него вернется в соответствии с теоремой возврата. Мы опять приходим к тому, что эволюция является практически необратимой при малых временах наблюдения или при учете только крупных флуктуаций и становится обратимой при больших временах наблюдения или по отношению к малым флуктуациям.

Рассмотрим в заключение этого параграфа концепцию, получившую название *теории тепловой смерти Вселенной*. Если считать, что законы статистической физики применимы не только к любой конечной системе, но и ко всей Вселенной в целом, то за время своего существования Вселенная должна была бы перейти в состояние термодинамического равновесия с однородным распределением плотности, температуры и химического состава, нарушаемым лишь флуктуациями. Однако астрономические наблюдения, которые к настоящему времени охватывают огромные области Вселенной ($\sim 10^{10}$ световых лет, или 10^{23} км), показывают, что термодинамическое равновесие во всей доступной наблюдению области отсутствует, и состояние Вселенной характеризуется наличием колоссальных градиентов плотности, температуры и химического состава — звезды и межзвездная среда. Больцман выдвинул гипотезу, согласно которой это наблюдаемое состояние Вселенной представляет собой гигантскую флуктуацию. Однако флуктуационная гипотеза наталкивается на то возражение, что вероятность столь огромной флуктуации ничтожно мала, и с гораздо большей вероятностью должна была бы наблюдаться флуктуация, на-

пример, в масштабах Солнечной системы, которая уже с избытком обеспечила бы условия существования наблюдателей такой флуктуации — разумной жизни.

Вопрос, поставленный перед наукой фактом отсутствия термодинамического равновесия в наблюдаемой части Вселенной, не может считаться в настоящее время разрешенным, и мы изложим только одну попытку его решения.

Эта гипотеза, объясняющая, почему во Вселенной не устанавливается состояние термодинамического равновесия, была предложена И. Р. Плоткиным [47] и заключается в следующем. Микросостояния Вселенной и любой ее бесконечной части образуют бесконечное *счетное* множество, так как каждое микросостояние мы можем задавать как ячейку μ -пространства и произвольным образом пронумеровать эти ячейки. Ниже будет показано, что множество всех микросостояний системы, задаваемых числами заполнения N_1, N_2, \dots ячеек μ -пространства, также бесконечно, но имеет *мощность континуума*, т. е. эквивалентно непрерывному множеству всех вещественных чисел произвольного интервала a, b .

Благодаря конечности скоростей системы она находится в каждом микросостоянии конечное время. Отсюда следует, что даже за бесконечное время существования Вселенная не может пройти через все мыслимые состояния; более того, она может побывать лишь в ничтожной доле всех возможных состояний. Отсюда следует, что нельзя говорить о более или менее вероятных состояниях Вселенной, так как эти состояния не повторяются и понятие термодинамического равновесия как наиболее вероятного состояния Вселенной лишено смысла. Эволюция Вселенной не является направленным, поступательным процессом, а представляет собой скорее беспорядочную смену одних состояний другими.

Перейдем к доказательству того, что множество всех микросостояний бесконечной системы имеет мощность континуума. Рассмотрим такие отображения натурального ряда чисел на 0 и 1, которые содержат бесконечное множество нулей и единиц. Например,

$$\begin{aligned} 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots \\ 1, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 0, \dots \end{aligned} \tag{96.13}$$

Множество всех таких отображений имеет мощность континуума вследствие того, что любую десятичную дробь из интервала 0, 1 можно записать в двоичной системе исчисления (см. [48]). Сопоставим каждому элементу этого множества или каждому отображению распределение частиц по состояниям по следующему закону. В первом состоянии находятся те частицы, номера которых в отображении (96.13) сопоставлены первым N_1 нулям (например, если $N_1 = 4$, то эти

частицы имеют номера 2, 3, 6, 7). Во втором состоянии находятся те частицы, номера которых сопоставлены первым N_2 единицам (например, если $N_2 = 3$, то эти частицы имеют номера 1, 4, 5). В третьем состоянии находятся частицы, номера которых сопоставлены следующим N_3 нулям, и т. д. Зададимся определенной последовательностью чисел N_i . Тогда каждому отображению вида (96.13) соответствует одно и только одно распределение частиц по состояниям и, наоборот, каждому заданному распределению частиц по состояниям соответствует одно и только одно отображение вида (96.13). Следовательно, между двумя этими множествами — множеством распределений частиц по состояниям с заданными N_i и множеством отображений вида (96.13) — существует однозначное соответствие, причем оба эти множества имеют мощность континуума.

Задачи.

1. Показать с помощью одномерного уравнения Фоккера – Планка, что энтропия замкнутой системы, определяемая формулой $S = - \int f \ln f d^3 v d^3 r$, может только возрастать или оставаться постоянной.

2. Фазовое пространство идеального одноатомного газа разбито на ячейки с фазовым объемом γ_i ($i = 1, 2, \dots, n$; $n \gg 1$). Состояние с числами заполнения N_i имеет фазовый объем $\Gamma(N_i) = N! \prod_{i=1}^n (\gamma_i^{N_i} / N_i!)$ (сравните с § 36); а) найти при фиксиро-

ванном числе частиц и энергии $\left(\prod_i N_i = N, \sum_i N_i \varepsilon_i = U \right)$ состояние с максимальным фазовым объемом $\Gamma(N_i^{(m)}) = \max$; б) показать, что фазовый объем состояний с числами заполнения, отличающимися от наиболее вероятных $N_i^{(m)}$, уменьшается по экспоненциальному закону Гаусса с ростом отклонений.

Отв е т. а) $N_i^{(m)} = \text{const } \gamma_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ — распределение Максвелла – Больцмана;

$$\text{б) } \frac{\Gamma(N_i^{(m)} + \Delta N_i)}{\Gamma(N_i^{(m)})} = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta N_i}{N_i^{(m)}} \right)^2 N \right], \text{ например, при } \Delta N_i = 10^{-6} N_i^{(m)} \text{ и}$$

$N \approx 10^{19}$ имеем для этого соотношения значение $e^{-\frac{1}{2} \cdot 10^7} \sim 10^{-2 \cdot 10^6}$.

§ 97*. Матрица плотности и ее изменение со временем. Метод Кубо

Кроме методов решения задач кинетики, рассмотренных в предыдущих параграфах, развит весьма плодотворный квантовомеханический метод, основанный на использовании так называемой *матрицы плотности*.

Представим себе макроскопическую подсистему, являющуюся частью полной системы (подсистема + среда). С точки зрения квантовой механики описание подсистемы с помощью волновой функции, зависящей от координат всех частиц системы $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$, было бы возможно, если бы наблюдатель мог произвести измерение полного набора механических величин, описывающих микросостояние подсистемы. Для макроскопических подсистем такое измерение практически невозможно. Более того, если бы такое измерение в момент времени $t = 0$ и было произведено, то волновая функция $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t = 0)$ не могла бы быть продолжена во времени, ибо благодаря наличию взаимодействия между частицами подсистемы и среды имеет смысл только волновая функция полной системы.

В связи с этим состояние макроскопической подсистемы должно описываться не в терминах волновой функции, а с помощью другого математического аппарата — аппарата матрицы плотности. Пусть $\psi^{(i)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ — набор мгновенных „волновых“ функций подсистемы, в которых подсистема могла бы находиться, если бы взаимодействие со средой в данный момент времени отсутствовало (символом (i) здесь обозначен набор квантовых чисел, определяющих мгновенное состояние подсистемы). Если бы взаимодействие оставалось выключенным и в дальнейшем, подсистема имела бы стационарную волновую функцию $\psi^{(i)}$. В этом случае принято говорить о чистом состоянии. В реальном же случае подсистемы, взаимодействующей со средой, мы можем лишь указать для каждого из чистых состояний статистические веса P_i , с которыми они входят в истинное состояние подсистемы, называемое в этом случае смешанным.

Следует, однако, подчеркнуть, что коэффициенты P_i приписываются при этом не волновым функциям $\psi^{(i)}$, а их билинейным комбинациям, так как комбинация $\sum_i P_i \psi^{(i)}$ в силу принципа суперпозиции опять

представляла бы собой волновую функцию и соответствовала бы чистому состоянию. Например, плотность вероятности определенной конфигурации системы, которая в чистом состоянии равна $|\psi^{(i)}|^2$, в смешанном состоянии принимается равной

$$\rho = \sum_i P_i |\psi^{(i)}|^2, \quad \sum_i P_i = 1, \quad (97.1)$$

а среднее значение физической величины L равно

$$\langle L \rangle = \sum_i P_i \bar{L}_i = \sum_i P_i \int \psi^{(i)*} \hat{L} \psi^{(i)} d^3 r_i, \quad (97.2)$$

где $\langle L \rangle$ обозначает среднее значение величины в смешанном состоянии, а \bar{L}_i — среднее значение ее в i -м чистом состоянии.

Пусть ψ_n — некоторый полный набор ортонормированных функций, например набор собственных функций произвольного эрмитова оператора \hat{M} . Тогда в \hat{M} -представлении для \bar{L}_i имеем выражение

$$\bar{L}_i = \sum_{n,m} a_n^{(i)*} a_m^{(i)} L_{nm},$$

где $a_n^{(i)}$ — коэффициенты разложения $\psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)} \psi_n$, а L_{nm} — матричные элементы оператора \hat{L} , т. е. $L_{nm} = \int \psi_n^* \hat{L} \psi_m d^3r$. Отсюда для $\langle L \rangle$ находим

$$\langle L \rangle = \sum_{i,n,m} P_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} L_{nm}. \quad (97.3)$$

Введем матрицу $\hat{\rho}$ с элементами ρ_{mn} :

$$\rho_{mn} = \sum_i P_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)}, \quad (97.4)$$

которую мы будем называть *матрицей плотности*. Тогда выражение (97.3) для $\langle L \rangle$ примет вид

$$\langle L \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} L_{nm} = \sum_m (\hat{\rho} \hat{L})_{mm} = \text{sp}(\hat{\rho} \hat{L}). \quad (97.5)$$

Таким образом, зная матрицу плотности, можно найти среднее значение любой физической величины, и поэтому матрица плотности полностью характеризует смешанные состояния.

Элементы матрицы плотности подчинены определенным соотношениям. Из определения (97.4) следует эрмитовость матрицы $\hat{\rho}$:

$$\rho_{nm} = \rho_{mn}^*. \quad (97.6)$$

Далее, выбрав в качестве оператора \hat{L} единичный оператор $L_{nm} = \delta_{nm}$, мы должны получить среднее значение, равное единице, откуда следует

$$\text{sp} \hat{\rho} = 1. \quad (97.7)$$

Это условие имеет простой физический смысл. Величина $\rho_{nn} = \sum_i P_i |a_n^{(i)}|^2$ дает вероятность того, что подсистема находится в состоянии с волновой функцией ψ_n . Поэтому $\sum_n \rho_{nn} = \text{sp} \hat{\rho}$ есть вероятность того, что подсистема находится в каком-либо из состояний полного набора ψ_n .

Заметим, что след матрицы инвариантен по отношению к унитарным преобразованиям, и поэтому условие (97.7) и формула (97.5) остаются неизменными в любом представлении. Число строк и столбцов матрицы плотности зависит от того, сколько независимых состояний ψ_n используется для характеристики чистого состояния. Например, для системы спиновых моментов $s = 1/2$ возможны только два состояния с различными значениями проекции спина на избранное направление — ψ_\uparrow и ψ_\downarrow , и матрица плотности является двухрядной.

Заметим далее, что описание с помощью матрицы плотности возможно и в том случае, когда рассматриваемая система изолирована от окружающей среды и находится в чистом состоянии. Более того, если речь идет о макроскопической системе, знание волновой функции чистого состояния фактически недостижимо, поскольку практически невозможно измерение полного набора величин, описывающих состояние системы. Кроме того, оно и не нужно, поскольку нас интересует макроскопическое состояние системы, характеризуемое средними значениями. Знание же матрицы плотности требует значительно меньшей информации и дает адекватное термодинамическое описание поведения макроскопической системы в терминах средних значений.

Укажем на наличие простого критерия, позволяющего по матрице плотности судить о том, является ли состояние системы чистым или смешанным. В случае чистого состояния $P_i = \delta_{ik}$, и, следовательно, из (97.4) находим $\rho_{mn} = a_n^* a_m$, откуда

$$(\rho^2)_{mn} = \sum_l \rho_{ml} \rho_{ln} = \sum_l a_l^* a_m a_n^* a_l = a_n^* a_m = \rho_{mn} \quad \text{или} \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}.$$

В случае же смешанного состояния подобного соотношения не существует.

Выведем уравнение движения для матрицы плотности в случае отсутствия взаимодействия с окружающей средой. Имеем согласно (97.4)

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_i P_i \left[\frac{\partial a_n^{(i)*}}{\partial t} a_m^{(i)} + a_n^{(i)*} \frac{\partial a_m^{(i)}}{\partial t} \right]. \quad (97.8)$$

Из разложения $\psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)} \psi_n$ и уравнения Шредингера $i\hbar \partial \psi^{(i)} / \partial t = \hat{H} \psi^{(i)}$ находим

$$i\hbar \frac{\partial a_n^{(i)}}{\partial t} = \sum_l H_{nl} a_l^{(i)}, \quad (97.9)$$

где H_{nl} — матричный элемент гамильтониана подсистемы без учета взаимодействия со средой, $H_{nl} = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_l d^3 r$. Подставляя (97.9) в (97.8), получаем

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = H_{ml} \rho_{ln} - H_{nl}^* \rho_{ml} = H_{ml} \rho_{ln} - \rho_{ml} H_{ln} = (H\rho - \rho H)_{mn}$$

(мы воспользовались эрмитовостью оператора \hat{H}). Следовательно, изменение матрицы плотности $\hat{\rho}$ с течением времени описывается уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (97.10)$$

Таким образом, в стационарном состоянии замкнутой системы матрица плотности коммутирует с гамильтонианом этой системы.

Мы обнаружили в параграфах, посвященных кинетике явлений в плотных газах, что кинетические уравнения, описывающие изменение функций распределения, удается получить только в некоторых предельных случаях, далеко не исчерпывающих многообразие возможных физических условий. Кубо предложил метод решения задач кинетики без использования кинетических уравнений, связанный с непосредственным использованием уравнения для матрицы плотности.

Решим задачу об изменении матрицы плотности макроскопической системы под действием внешнего возмущающего поля. Пусть гамильтониан системы равен $\hat{H} + \hat{u}$, где \hat{u} — внешнее поле, которое в дальнейшем будет рассматриваться как возмущение.

Будем считать систему с гамильтонианом $\hat{H} + \hat{u}$ не вполне изолированной от внешней среды. Воздействие внешней среды проявляется в том, что система, предоставленная самой себе (внешнее поле выключено), релаксирует, приближается к равновесному состоянию с равновесной матрицей плотности $\hat{\rho}_0$ ($[\hat{\rho}_0, \hat{H}] = 0$) с характерным временем релаксации τ .

Запишем уравнение для матрицы плотности в виде

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{u}] + \frac{i\hbar (\hat{\rho} - \hat{\rho}_0)}{\tau} = 0, \quad (97.11)$$

где последний член описывает процесс релаксации в результате взаимодействия со средой. В конце расчета мы устраним этот член, устремив τ к бесконечности, и будем считать систему вновь изолированной. Таким образом, введение члена $i\hbar (\hat{\rho} - \hat{\rho}_0) / \tau$ приобретает смысл формального приема, обеспечивающего сходимость интегралов, фигурирующих в теории на промежуточных этапах.

Преобразуем уравнение (97.11) в интегральное, вводя понятие гейзенберговского образа. Гейзенберговским образом произвольного оператора \hat{A} называется оператор \hat{A} , определяемый формулой

$$\hat{A} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (97.12)$$

Очевидно, имеет место и обратное соотношение

$$\hat{A} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (97.13)$$

Заметим, что если \hat{A} коммутирует с гамильтонианом \hat{H} , то $\hat{A} = \hat{A}$. Для матрицы плотности имеем

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} + i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

и, подставляя в уравнение (97.11), получим

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{\hat{\rho} - \hat{\rho}_0}{\tau} + \frac{[\hat{\rho}, \hat{U}]}{i\hbar} = 0.$$

Так как равновесная матрица плотности не зависит от времени, мы можем записать это уравнение в виде

$$\frac{\partial(\hat{\rho} - \hat{\rho}_0)}{\partial t} + \frac{\hat{\rho} - \hat{\rho}_0}{\tau} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{U}]. \quad (97.14)$$

Будем формально рассматривать правую часть как неоднородность. Тогда решение уравнения первого порядка для $\hat{\rho} - \hat{\rho}_0$, удовлетворяющее начальному условию $\hat{\rho} = \hat{\rho}_0$ при $t \rightarrow -\infty$, имеет вид

$$\hat{\rho} - \hat{\rho}_0 = \frac{i}{\hbar} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t e^{\xi/\tau} \left[\hat{\rho}(\xi), \hat{U}(\xi) \right] d\xi. \quad (97.15)$$

Возвращаясь с помощью соотношения (97.13) от гейзенберговских образов к операторам $\hat{\rho}$ и $\hat{\rho}_0$, получим

$$\hat{\rho} - \hat{\rho}_0 = \frac{i}{\hbar} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t e^{\xi/\tau} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\xi-t)} [\hat{\rho}(\xi), \hat{U}(\xi)] e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\xi-t)} d\xi. \quad (97.16)$$

Переходя от ξ к переменной $\eta = t - \xi$, имеем

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\eta}{\tau}} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta} [\hat{\rho}(t-\eta), \hat{U}(t-\eta)] e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta} d\eta. \quad (97.17)$$

Итак, мы нашли интегральное уравнение для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$. Решая его методом итераций и ограничиваясь первым прибли-

жением, получим для добавки первого порядка малости к матрице плотности

$$\hat{\rho}_1(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\eta}{\tau}} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \eta} [\hat{\rho}_0, \hat{u}(t-\eta)] e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} \eta} d\eta. \quad (97.18)$$

Это соотношение называется *формулой Кубо*.

В качестве примера применения формулы Кубо рассмотрим задачу о нахождении тензора проводимости вещества. Пусть возмущение представляет собой однородное электрическое поле, меняющееся со временем по гармоническому закону

$$\hat{u}(t) = - \sum_j q \mathcal{E} r^{(j)} e^{i\omega t} = - \sum_j q \mathcal{E}_\alpha x_\alpha^{(j)} e^{i\omega t}$$

(по индексу $\alpha = 1, 2, 3$ подразумевается суммирование, j — номер частицы). Тогда согласно (97.18) имеем

$$\hat{\rho}_1(t) = - \frac{iq}{\hbar} e^{i\omega t} \mathcal{E}_\alpha \int_0^{\infty} e^{-\frac{\eta}{\tau}} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \eta} \sum_j [\hat{\rho}_0, \hat{x}_\alpha^{(j)}] e^{-i\omega \eta + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \eta} d\eta. \quad (97.19)$$

Найдем среднее значение вектора плотности тока в системе заряженных частиц с зарядом q и массой m :

$$\langle j_\alpha \rangle = \sum_j q \langle v_\alpha^{(j)} \rangle = \frac{q}{m} \sum_j \langle p_\alpha^{(j)} \rangle = \frac{q}{m} \sum_j \text{sp}(\hat{\rho} \hat{p}_\alpha^{(j)}) = \frac{q}{m} \sum_j \text{sp}(\hat{\rho}_1 \hat{p}_\alpha^{(j)}).$$

Мы воспользовались формулой (97.5), а также тем, что в равновесном состоянии без поля ток отсутствует: $\sum_j \text{sp}(\hat{\rho}_0 \hat{p}_\alpha^{(j)}) = 0$. Согласно

(97.19) находим

$$\langle j_\alpha \rangle = \sigma_{\alpha\beta} \mathcal{E}_\beta e^{i\omega t},$$

где тензор проводимости $\sigma_{\alpha\beta}$ равен

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int_0^{\infty} e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k,j} \text{sp} \left\{ \hat{p}_\alpha^{(k)} \left[\hat{\rho}_0, e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \eta} \hat{x}_\beta^{(j)} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} \eta} \right] \right\} d\eta.$$

Отсюда получим для $\sigma_{\alpha\beta}$ эквивалентное выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int_0^{\infty} e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k,j} \text{sp} \left\{ \hat{p}_\alpha^{(k)} \left[\hat{\rho}_0, \hat{x}_\beta^{(j)} \right] \right\} d\eta,$$

которое основано на возможности циклической перестановки операторов под знаком sp и на коммутативности операторов $\hat{\rho}_0$ и H .

Может, наконец, оказаться удобным сделать преобразование

$$\begin{aligned} \text{sp} \left\{ \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{\rho}_0 \hat{x}_\beta^{(j)} - \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{x}_\beta^{(j)} \hat{\rho}_0 \right\} &= \text{sp} \left(\hat{x}_\beta^{(j)} \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{\rho}_0 - \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{x}_\beta^{(j)} \hat{\rho}_0 \right) = \\ &= \text{sp} \left\{ [\hat{x}_\beta^{(j)}, \hat{p}_\alpha^{(k)}] \hat{\rho}_0 \right\}, \end{aligned}$$

так что тензор проводимости может быть записан также в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k,j} \text{sp} \left\{ [\hat{x}_\beta^{(j)}, \hat{p}_\alpha^{(k)}] \hat{\rho}_0 \right\} d\eta.$$

В простейшем случае газа невзаимодействующих частиц

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{p}^{(j)2}}{2m}, \quad \hat{p}_\alpha^{(k)} = \hat{p}_\alpha^{(k)}.$$

Тогда, учитывая, что $[\hat{x}_\beta^{(j)}, \hat{p}_\alpha^{(k)}] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{kj}$, получим для тензора проводимости изотропное выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{nq^2}{m} \delta_{\alpha\beta} \int_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} d\eta = \frac{nq^2}{m(i\omega + 1/\tau)} \delta_{\alpha\beta}$$

(n — число электронов в единице объема). Положив $\tau \rightarrow \infty$, находим

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}, \quad \sigma = \frac{nq^2}{i\omega m}.$$

Поскольку проводимость входит вместе с диэлектрической проницаемостью в комплексную диэлектрическую проницаемость в комбинации $\epsilon + 4\pi\sigma / i\omega$, этот результат приводит к тому, что вклад электронов в диэлектрическую проницаемость равен

$$\Delta\epsilon = -4\pi nq^2 / m\omega^2.$$

Глава X. ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В последующих заключительных параграфах книги мы будем рассматривать неравновесные состояния с феноменологической точки зрения, лишь изредка прибегая к микроскопическим соображениям. Возникающая при таком подходе неравновесная термодинамика достигла довольно существенного прогресса, который лишь в малой степени может быть отражен в этой книге (см. [49, 50]).

§ 98. Уравнения баланса массы, импульса, энергии, энтропии

В этом параграфе мы займемся обобщением уравнений, полученных в § 94 и определяющих изменения массы, импульса, механической энергии, внутренней энергии и энтропии (уравнения баланса). Мы обобщим указанные уравнения в двух отношениях.

Уравнение баланса для аддитивной физической величины A с плотностью ρa , где a — величина A , отнесенная к единице массы, мы будем записывать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho a) = -\nabla J'_a + \sigma_a. \quad (98.1)$$

Величина A может быть скаляром или составляющей вектора или тензора, а вектор J'_a представляет собой плотность потока величины A . После интегрирования (98.1) по объему и применения теоремы Гаусса слагаемое $-\nabla J'_a$ перейдет в поверхностный интеграл $-\oint J'_a d\sigma$, определяющий „количество“ величины A , вытекающей или втекающей за единицу времени через границу выбранного фиксированного объема, а σ_a представляет собой плотность источника величины A , причем $\iiint \sigma_a d^3r$ — количество A , возникшее или исчезнувшее за единицу времени в объеме V . Следует особенно подчеркнуть, что поток J'_a не сводится в общем случае к конвективному потоку $\rho a u$, т. е. к переносу

величины A с потоком вещества, а содержит, как мы увидим далее на конкретных примерах, члены другой природы (диффузионный поток, тепловой поток, вязкий поток и т. д.).

Мы будем поэтому в дальнейшем писать уравнение (98.1) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho a) = -\nabla(\rho a u + J_a) + \sigma_a, \quad (98.2)$$

понимая под J_a неконвективную часть потока. Ясно, что разделение правой части (98.2) на поток и источник является неоднозначным: мы можем слагаемое $-\nabla J_a$ или часть его включить либо в поток, либо в плотность источника σ_a . Поэтому в каждом конкретном случае запись уравнения баланса (98.2) требует привлечения дополнительных физических соображений.

Наряду с записью уравнения баланса для величины A в форме (98.2) мы будем пользоваться другой — субстанциональной формой записи этого уравнения. Введем для этой цели наряду с локальной производной по времени $\partial/\partial t$ субстанциональную (полную) производную по времени

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_k \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla. \quad (98.3)$$

Используя формулу (98.3) и уравнение непрерывности $\partial\rho/\partial t = -\nabla\rho u$, запишем уравнение баланса в форме

$$\rho \frac{da}{dt} = -\nabla J_a + \sigma_a. \quad (98.4)$$

В дальнейшем изложении мы будем записывать уравнения баланса конкретных физических величин (массы, импульса, энергии и др.) параллельно в двух формах (98.2) и (98.4).

Второе обобщение уравнений баланса, которое мы введем, заключается в том, что мы будем считать газ состоящим из m химических компонентов с парциальными плотностями ρ_α , $\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha$ — полная

плотность газа. Будем предполагать, что компоненты смеси участвуют в R химических реакциях со стехиометрическими коэффициентами (см. § 31) $\nu_\alpha^{(j)}$ ($j = 1, 2, \dots, R$; $\alpha = 1, 2, \dots, m$). Эти реакции мы будем записывать, как и в § 31, в виде $\sum_{\alpha=1}^m \nu_\alpha^{(j)} A_\alpha = 0$. Так как в каждой реак-

ции масса сохраняется, то имеет место равенство

$$\sum_{\alpha=1}^m \nu_\alpha^{(j)} M_\alpha = 0, \quad (98.5)$$

где M_α — молярная масса α -го компонента. Уравнение непрерывности для плотности ρ_α мы получим, если дополним уравнение (94.14) членом, описывающим изменение массы вследствие реакции

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -\nabla(\rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha) + \sum_{j=1}^R \nu_\alpha^{(j)} M_\alpha J_j, \quad (98.6)$$

где J_j — скорость j -й реакции, т. е. число актов реакции, отнесенное к единице объема и единице времени, а \mathbf{u}_α — локальная (средняя) скорость α -го компонента.

Введем локальную скорость центра масс $\mathbf{u} = \sum_{\alpha=1}^m \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha / \rho$ и локальные скорости диффузии каждого компонента $\mathbf{w}_\alpha = \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}$, а также диффузионные потоки $\mathbf{I}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha$, удовлетворяющие условию $\sum_{\alpha=1}^m \mathbf{I}_\alpha = 0$.

Суммируя уравнения (98.6) по всем компонентам, получим вследствие (98.5) для полной плотности обычное уравнение непрерывности $\partial \rho / \partial t = -\nabla(\rho \mathbf{u})$.

Таким образом, для плотностей ρ и ρ_α существуют только конвективные потоки $\rho \mathbf{u}$ и $\rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha$. Источники существуют только для парциальных плотностей $\sigma_{M_\alpha} = \sum_{j=1}^R \nu_\alpha^{(j)} M_\alpha J_j$, а источник полной плотности σ_M равен нулю.

Переходя к полной производной по времени с помощью уравнения (98.3), легко записать (98.6) также в субстанциональной форме

$$\frac{d\rho_\alpha}{dt} = -\rho_\alpha \nabla \mathbf{u} - \nabla \mathbf{I}_\alpha + \sum_{j=1}^R \nu_\alpha^{(j)} M_\alpha J_j. \quad (98.7)$$

Рассмотрим, далее, уравнение (94.15), описывающее изменение полного импульса единицы объема $\rho \mathbf{u}$. Единственное изменение, которое следует произвести в этом уравнении, если мы не интересуемся изменениями парциальных импульсов компонентов, заключается в замене F_i на $\sum_{\alpha=1}^m \rho_\alpha F_{\alpha i}$, где $F_{\alpha i}$ — сила, действующая на единицу массы α -го

компонента. Получаем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) = -\frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_i u_k + P \delta_{ik} - \Pi_{ik}) + \sum_{\alpha=1}^m \rho_\alpha F_{\alpha i}. \quad (98.8)$$

Естественная интерпретация соотношения (98.8) заключается в том, что помимо конвективного потока импульса с проекциями $\rho u_i u_k$ существует „вязкий“ поток импульса $P\delta_{ik} - \Pi_{ik}$, связанный не с упорядоченным движением газа (конвекцией), а с хаотическим тепловым движением. Это движение приводит также к втеканию и вытеканию импульса через границы объема V и характеризуется значениями тензора $P\delta_{ik} - \Pi_{ik}$ на границе объема V . Источником полного импульса является полная внешняя сила $\sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha}$.

Пользуясь соотношением (98.4), запишем уравнение баланса импульса также в субстанциональной форме

$$\rho \frac{du_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_k} (P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) + \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha i}. \quad (98.9)$$

Уравнение (94.35) для баланса кинетической энергии мы запишем в несколько измененном виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) = & - \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{\rho u^2 u_k}{2} + (P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) u_i \right] + \\ & + (P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha} u. \end{aligned} \quad (98.10)$$

Такая форма записи уравнения баланса кинетической энергии основана на физической гипотезе о том, что помимо конвективного потока $\rho u^2 \mathbf{u} / 2$ на границе объема существует „вязкий“ поток кинетической энергии с проекциями $(P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) u_i$, а источниками кинетической энергии помимо работы внешних сил $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} F_{\alpha} \mathbf{u}$ являются работы сил

давления и вязкого трения (второй член в правой части (98.10)). Субстанциональная форма уравнения (98.10) имеет вид

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{u^2}{2} \right) = & - \frac{\partial}{\partial x_k} [(P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) u_i] + \\ & + (P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha} u. \end{aligned} \quad (98.11)$$

Еще более существенные изменения претерпевает уравнение баланса потенциальной энергии. Из формулы $\rho\psi = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \psi_{\alpha}$ (ψ_{α} — по-

тенциальная энергия α -го компонента, отнесенная к единице массы) имеем, используя (98.6):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) = \sum_{\alpha=1}^m \psi_{\alpha} \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^m \psi_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_{\alpha} u_{\alpha i}) + \\ + \sum_{j,\alpha} v_{\alpha}^{(j)} \psi_{\alpha} M_{\alpha} J_j. \end{aligned} \quad (98.12)$$

Последний член этого уравнения в практически интересных случаях обращается в нуль, так как $\sum_{\alpha} v_{\alpha}^{(j)} \psi_{\alpha} M_{\alpha} = 0$ — при химических реак-

циях масса, заряд и другие параметры, от которых может зависеть потенциальная энергия, сохраняются. Первое слагаемое правой части уравнения (98.12), пользуясь формулой $F_{\alpha i} = -\partial\psi_{\alpha}/\partial x_i$ и выделяя конвективный поток $\rho\psi\mathbf{u}$, преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^m \psi_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_{\alpha} u_{\alpha i}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\alpha=1}^m \psi_{\alpha} \rho_{\alpha} u_{\alpha i} \right) + \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha i} u_{\alpha i} = \\ = \nabla \left(\rho\psi\mathbf{u} + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} \psi_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha} \mathbf{u} + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} F_{\alpha}. \end{aligned}$$

После этого уравнение (98.12) приобретает вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) = -\nabla \left(\rho\psi\mathbf{u} + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} \psi_{\alpha} \right) - \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha} \mathbf{u} - \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} F_{\alpha}. \quad (98.13)$$

Из (98.13) следует, что поток потенциальной энергии содержит кроме конвективного слагаемого $\rho\psi\mathbf{u}$ диффузионный поток $\sum_{\alpha} I_{\alpha} \psi_{\alpha}$, а плот-

ность источника потенциальной энергии кроме работы внешних сил над центром масс $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} F_{\alpha} \mathbf{u}$ включает работу диффузии $\sum_{\alpha} I_{\alpha} F_{\alpha}$.

Субстанциональная форма записи уравнения (98.13) выглядит следующим образом:

$$\rho \frac{d\psi}{dt} = -\nabla \left(\sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} \psi_{\alpha} \right) - \sum_{\alpha=1}^m \rho_{\alpha} F_{\alpha} \mathbf{u} - \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} F_{\alpha}. \quad (98.14)$$

Для баланса полной механической энергии единицы объема $\rho E = \rho(u^2/2 + \psi)$ получим, суммируя (98.10) и (98.13):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho E) = & -\frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ [(\rho E + P)\delta_{ik} - \Pi_{ik}]u_i + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha k}\psi_{\alpha} \right\} + \\ & + (P\delta_{ik} - \Pi_{ik})\frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha}F_{\alpha}, \end{aligned} \quad (98.15)$$

или в субстанциональной форме

$$\begin{aligned} \rho \frac{dE}{dt} = & -\frac{\partial}{\partial x_k} \left[(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})u_i + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha k}\psi_{\alpha} \right] + \\ & + (P\delta_{ik} - \Pi_{ik})\frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha}F_{\alpha}. \end{aligned} \quad (98.16)$$

Запишем теперь уравнение баланса для плотности внутренней энергии $\rho\tilde{U}$, определив ее как третью составляющую полной плотности энергии

$$\rho E_t = \rho \frac{u^2}{2} + \rho\psi + \rho\tilde{U} = \rho(E + \tilde{U}).$$

Так как полная энергия не имеет источников, то уравнение баланса для E_t имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E_t) = -\nabla(\rho E_t \mathbf{u} + \mathbf{J}_{E_t}), \quad (98.17)$$

где неконвективный поток \mathbf{J}_{E_t} равен

$$\mathbf{J}_{E_t} = (P\delta_{ik} - \Pi_{ik})u_k + \sum_{\alpha=1}^m \psi_{\alpha} I_{\alpha i} + L_i \quad (98.18)$$

и состоит из „вязкого“ потока, диффузионного потока потенциальной энергии и теплового потока (первое, второе и третье слагаемые правой части (98.18) соответственно). Это выражение можно рассматривать как феноменологическое определение теплового потока L_i . Вычитая выражение (98.15) из (98.17) и учитывая (98.18), получим уравнение баланса для внутренней энергии

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\tilde{U}) = -\nabla(\rho\tilde{U}\mathbf{u} + \mathbf{L}) - (P\delta_{ik} - \Pi_{ik})\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha}F_{\alpha}. \quad (98.19)$$

Таким образом, кроме конвективного потока внутренней энергии $\rho\tilde{U}\mathbf{u}$ существует перенос энергии в форме тепла — тепловой поток \mathbf{L} ,

а плотность источников внутренней энергии помимо работы вязких сил и сил давления содержит диффузионное слагаемое $\sum_{\alpha} I_{\alpha} F_{\alpha}$. Для однокомпонентного газа последнее слагаемое в (98.19) исчезает, и мы возвращаемся к уравнению (94.38). Мы уже отмечали, что разделение правой части уравнения баланса на „поток“ и „источник“ неоднозначно. В частности, в уравнении (98.19) мы могли бы второе слагаемое правой части преобразовать следующим образом:

$$-(P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = -\frac{\partial}{\partial x_k} [(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})u_i] + u_i \frac{\partial}{\partial x_k} (P\delta_{ik} - \Pi_{ik})$$

и включить слагаемое $(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})u_i$ в неконвективный поток. То, что мы этого не делаем и пишем уравнение баланса в форме (98.19), мотивируется естественной физической гипотезой, согласно которой сила вязкого трения и силы давления обуславливают перенос механической энергии упорядоченного движения газа, а не перенос энергии хаотического теплового движения. Субстанциональная форма уравнения (98.19):

$$\rho \frac{d\tilde{U}}{dt} = -\nabla L - (P\delta_{ik} - \Pi_{ik}) \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^m I_{\alpha} F_{\alpha}. \quad (98.20)$$

Перейдем, наконец, к нахождению уравнения баланса энтропии. Мы будем при этом руководствоваться сформулированным в § 94 предположением о существовании локального равновесия. Согласно этому предположению локальная молярная энтропия определяется выражением

$$d\tilde{S} = \frac{d\tilde{U} + P d\tilde{V} - \sum_{\alpha=1}^m \mu_{\alpha} dN_{\alpha}}{T}, \quad (98.21)$$

где N_{α} — молярная доля и μ_{α} — химический потенциал α -го компонента.

Допустим, что выражение остается справедливым вдоль траектории центра масс малого объема газа. Умножая обе части уравнения (98.21) на ρ , заменяя $\tilde{V} = \rho^{-1}$ и переходя к субстанциональной производной по времени, получим

$$\rho \frac{d\tilde{S}}{dt} = T^{-1} \left[\rho \frac{d\tilde{U}}{dt} - P\rho^{-1} \frac{d\rho}{dt} - \rho \sum_{\alpha=1}^m \mu_{\alpha} \frac{dN_{\alpha}}{dt} \right]. \quad (98.22)$$

Используем для преобразования уравнения (98.22) формулу (98.20), субстанциональную форму уравнения непрерывности $d\rho/dt = -\rho \nabla u$,

замену $\rho_\alpha = \rho N_\alpha$ и соотношение (98.7). В результате простых преобразований получим

$$\rho \frac{d\tilde{S}}{dt} = T^{-1} \left[-\nabla L + \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^m I_\alpha F_\alpha + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha=1}^m \mu_\alpha \nabla I_\alpha - \sum_{j=1}^R A_j J_j \right], \quad (98.23)$$

где величина

$$A_j = \sum_{\alpha=1}^m \nu_\alpha^{(j)} M_\alpha \mu_\alpha \quad (98.24)$$

называется *химическим сродством* j -й реакции. Легко видеть, что величины A_j обращаются в нуль в состоянии термодинамического равновесия. Пользуясь формулой (98.3), преобразуем (98.23) также и к локальной форме

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \tilde{S}) = -\nabla \left(\rho \tilde{S} \mathbf{u} + \frac{L - \sum_{\alpha=1}^m \mu_\alpha I_\alpha}{T} \right) + L \nabla (T^{-1}) - \\ - T^{-1} \sum_{\alpha=1}^m I_\alpha \left[T \nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) - F_\alpha \right] + T^{-1} \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - T^{-1} \sum_{j=1}^R A_j J_j. \quad (98.25)$$

Интерпретация уравнения (98.25) очевидна: помимо конвективного потока энтропии $\rho \tilde{S} \mathbf{u}$ существуют тепловой поток L/T и диффузионный поток $-\sum_{\alpha} \mu_\alpha I_\alpha / T$, а плотность источников энтропии определяется формулой

$$\sigma_S = L \nabla (T^{-1}) - \sum_{\alpha=1}^m I_\alpha \left[\nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) - \frac{F_\alpha}{T} \right] + \\ + T^{-1} \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \sum_{j=1}^R \frac{A_j J_j}{T}, \quad (98.26)$$

и, следовательно, производство энтропии в газе вызывается четырьмя видами необратимых процессов — теплопроводностью, обусловлен-

ной существованием градиента температуры (слагаемое $L\nabla(T^{-1})$), диффузией, вызванной наличием как внешних сил, так и градиентов химических потенциалов и температуры (второе слагаемое в формуле (98.26)), вязкостью, вызванной наличием градиентов скорости (слагаемое $T^{-1}\Pi_{ik} \partial u_i / \partial x_k$), химическими реакциями.

Выражение (98.26) билинейно: в каждое слагаемое входит множитель типа потока (тепловой поток L , диффузионный поток I_α , поток импульса или тензор вязкости Π_{ik} и скорость химической реакции J_j) и множитель, пропорциональный градиенту некоторой величины — температуры, химического потенциала, потенциальной энергии (сила F_α), скорости. Химическое сродство в последнем слагаемом формулы (98.26) связано согласно (98.24) с изменением химического потенциала и, следовательно, тоже есть величина типа градиента в пространстве плотностей ρ_α .

Мы будем в дальнейшем обозначать первые множители типа потока символами $Y^{(i)}$ и называть *потоками*, а вторые множители — символами $X^{(i)}$ и называть *термодинамическими силами*, сопряженными потокам $Y^{(i)}$. Формула для плотности источника энтропии, которую мы будем в дальнейшем часто называть в соответствии с установившейся терминологией *производством энтропии*, запишется тогда в следующем весьма общем виде:

$$\sigma_S = \sum_i Y^{(i)} X^{(i)}, \quad (98.27)$$

где суммирование ведется по всем необратимым процессам, протекающим в системе.

Обратим внимание на то, что потоки $Y^{(i)}$ и сопряженные им термодинамические силы $X^{(i)}$, связанные с разными неравновесными процессами, могут иметь разные тензорные размерности. Так для теплопроводности $Y^{(q)} = L$ и $X^{(q)} = \nabla(T^{-1})$ представляют собой векторы. В случае диффузии $Y_\alpha^{(d)} = -I_\alpha$ и $X_\alpha^{(d)} = \nabla\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right) - \frac{F_\alpha}{T}$ также являются векторами. В случае химических реакций имеем $Y_j^{(ch)} = -A_j$ и $X_j^{(ch)} = J_j/T$, и потоки и силы являются скалярами. Наконец, для вязких процессов $Y_{ik}^{(v)} = \Pi_{ik}$ и $X_{ik}^{(v)} = \frac{1}{T} \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$, потоки и силы являются тензорами второго ранга. Строго говоря, слагаемые (98.26), связанные с вязкостью, следует разбивать на тензорные и скалярные, выделяя из тензора Π_{ik} и тензора $\partial u_i / \partial x_k$ бесследные скалярные члены, обусловленные объемной вязкостью (см. § 94, формула (94.20)). Мы не будем, однако, рассматривать эту несколько более громоздкую форму теории (см. [49]), положив для простоты объемный коэффициент вязкости η рав-

ным нулю. Ясно, что в силу инвариантности σ_S по отношению к вращениям поток и сопряженная ему термодинамическая сила должны иметь одну и ту же тензорную размерность, что мы и видели на вышеприведенных примерах.

Выражение (98.27) имеет весьма общий характер: оно справедливо не только для жидкостей и газов, но и для анизотропных кристаллов — в этом случае отсутствуют слагаемые, соответствующие вязкости. С другой стороны, при наличии внешних полей выражение (98.27) может содержать помимо четырех ранее упомянутых слагаемых — теплопроводности, диффузии, вязкого трения, химических реакций еще слагаемые, пропорциональные градиенту поля. Например, в задаче об электропроводности в σ_S войдет (см. следующий параграф) слагаемое, пропорциональное произведению плотности тока на напряженность электрического поля.

§ 99. Малые отклонения от равновесия.

Принцип Онсагера

Рассмотрим в этом параграфе необратимые процессы при малых отклонениях от равновесного состояния. Так как в равновесном состоянии и потоки $Y^{(i)}$, и термодинамические силы $X^{(i)}$ равны нулю, естественно допустить, что вблизи состояния равновесия между потоками и силами существуют линейные зависимости

$$Y^{(i)} = \sum_k L_{ik} X^{(k)}. \quad (99.1)$$

Коэффициенты L_{ik} называются *феноменологическими* или *кинетическими коэффициентами*, а сами соотношения (99.1) — *феноменологическими уравнениями*. Диагональные коэффициенты в уравнении (99.1) называются собственными и описывают „обычные“ явления переноса. Допустим, что матрица L_{ik} диагональна, $L_{ik} = L_i \delta_{ik}$, тогда соотношение (99.1) принимает вид $Y^{(i)} = L_i X^{(i)}$ и совпадает с известными эмпирическими законами переноса. Наличие в системе градиента $X^{(i)}$ вызывает основной процесс переноса и характеризующий его поток $Y^{(i)}$, пропорциональный величине градиента.

Так, например, существование градиента температуры порождает в качестве основного процесса переноса теплопроводность — перенос тепла, пропорциональный ∇T (закон Фурье), существование градиента плотности вызывает диффузию — перенос массы, пропорциональный $\nabla \rho$ (закон Фика), существование градиента электрического потенциала (напряженности поля) порождает электрический ток — перенос заряда, пропорциональный $\nabla \varphi = -\mathcal{E}$ (закон Ома) и т. д.

Однако наряду с этими „основными“ процессами переноса существуют и „побочные“ процессы, неразрывно связанные с „основными“.

Так, например, перенос заряда под действием электрического поля (движение ионов в электролите или электронов в металле) может вызвать одновременно и перенос их кинетической энергии (тепла) и массы (диффузия), причем эти „сопряженные“ процессы переноса тоже в первом приближении пропорциональны $\nabla\varphi$. Наоборот, перенос массы под действием градиента плотности или перенос тепла под действием градиента температуры могут вызвать, если речь идет о системе заряженных частиц, одновременно и перенос заряда, и возникновение электродвижущей силы, пропорциональной в этих двух случаях градиенту плотности $\nabla\rho$ и градиенту температуры ∇T . При наличии градиента температуры помимо переноса тепла может происходить и перенос массы (термодиффузия) и т. д. Такие „побочные“ или „перекрестные“ процессы характеризуются недиагональными коэффициентами L_{ik} — коэффициентами взаимности. Часть коэффициентов L_{ik} может оказаться тождественно равной нулю вследствие свойств симметрии рассматриваемой системы. Это значит, что в общем случае компоненты потоков зависят не от всех компонентов термодинамических сил. Это утверждение называется *принципом симметрии Кюри*.

В частности, для изотропной системы — жидкости, газа в отсутствие внешнего поля — линейно связанными друг с другом могут быть только потоки и силы одинаковой тензорной размерности (см. [51]). Наоборот, коэффициенты взаимности L_{ik} , связывающие поток одной размерности с термодинамической силой другой размерности, тождественно равны нулю. Следовательно, матрица L_{ik} при надлежащей нумерации индексов является в этом случае квазидиагональной, состоящей из „блоков“, связывающих скалярные потоки со скалярными силами, векторные потоки с векторными силами и т. д.

В частности, в изотропной системе скалярные скорости химических реакций могут быть функциями только от химического сродства (но всех реакций, возможных в системе!). Коэффициенты теплопроводности по разным направлениям, образующие вектор теплового потока, могут зависеть не только от проекций вектора $\nabla(T^{-1})$, но и от проекций векторов $\nabla(\mu_\alpha/T)$, F_α/T , а при наличии электрического поля также от проекций $\nabla\varphi = -\mathcal{E}$ (термоэлектрические явления). Точно так же и проекции диффузионных потоков I_α могут зависеть кроме проекций „своей“ термодинамической силы также от проекций $\nabla(T^{-1})$ (термодиффузия) и от проекций напряженности поля, а проекции вектора плотности электрического тока, кроме $\nabla\varphi$, в общем случае зависят от $\nabla(\mu_\alpha/T)$ (электрохимический эффект в электролитах) и от $\nabla(T^{-1})$ (эффект Томсона). Формула для производства энтропии (98.27) с учетом (99.1) приобретает вид

$$\sigma_S = \sum_{i,k} L_{ik} X^{(i)} X^{(k)}. \quad (99.2)$$

Производство энтропии является однородной квадратичной функцией термодинамических сил. Требование неотрицательности $\sigma_S \geq 0$ накладывает некоторые ограничения на коэффициенты L_{ik} . Как известно, эти ограничения заключаются в том, что диагональные коэффициенты должны быть неотрицательными

$$L_{ii} \geq 0, \quad (99.3)$$

а недиагональные коэффициенты должны удовлетворять неравенствам

$$L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2. \quad (99.4)$$

Вследствие квазидиагональности матрицы L_{ik} , выражение для производства энтропии (99.2) разбивается на сумму независимых слагаемых, соответствующих скалярным, векторным и тензорным силам, и условие неотрицательности σ_S может быть записано для каждого из этих слагаемых в отдельности.

Докажем теперь важное свойство коэффициентов L_{ik} , называемое *соотношениями взаимности Онсагера*. Оно заключается в том, что матрица коэффициентов L_{ik} симметрична, $L_{ik} = L_{ki}$ (с некоторыми оговорками, которые будут сформулированы ниже). Для доказательства соотношений Онсагера уже недостаточно соображений феноменологической термодинамики и следует прибегнуть к микроскопической теории. Основная гипотеза, на которой базируется теория Онсагера, заключается в том, что макроскопическое слабо неравновесное состояние системы можно рассматривать с помощью методов статистической физики, рассматривая его как крупную флуктуацию. Иначе говоря, по гипотезе Онсагера градиенты температуры, плотности, проекций скорости и т. д., созданные в неравновесной макроскопической системе внешними воздействиями, подчиняются тем же статистическим законам, что и градиенты, возникающие благодаря флуктуации.

Будем характеризовать замкнутую систему набором параметров a_i , равных нулю в равновесном состоянии. Следует подчеркнуть, что параметры a_i являются не истинно микроскопическими величинами, а „полумикроскопическими“ или „полумакроскопическими“. Это значит, что они представляют собой значения некоторых микроскопических параметров, усредненных по мелким частым флуктуациям (тонкая линия на рис. 117), и их изменение по времени характеризует поведение крупных флуктуаций (жирная линия на рис. 117). Так как в состоянии равновесия энтропия системы максимальна, то вблизи от равновесия имеем равенство

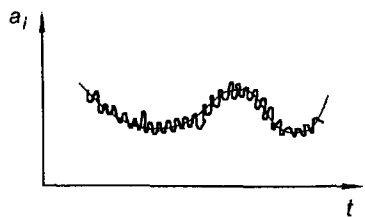


Рис. 117

$$\Delta S = - \sum_{i, k} \beta_{ik} a_i a_k, \quad (99.5)$$

где неотрицательно определенная матрица коэффициентов β_{ik} может быть выбрана симметричной $\beta_{ik} = \beta_{ki}$. С другой стороны, вблизи от состояния равновесия скорость изменения параметров \dot{a}_i также должна быть малой величиной, так как в состоянии равновесия \dot{a}_i принимают постоянные (нулевые) значения и обращаются в нуль.

Допустим, что вблизи от равновесия скорости \dot{a}_i являются малыми первого порядка по \dot{a}_i :

$$\dot{a}_i = - \sum_k \alpha_{ik} a_k. \quad (99.6)$$

Считая энтропию функцией параметров a_i , находим для производной по времени dS/dt , которая для замкнутой системы совпадает с плотностью источника энтропии (производством энтропии) σ_S , выражение

$$\sigma_S = \frac{dS}{dt} = \sum_i \dot{a}_i \frac{\partial S}{\partial a_i}. \quad (99.7)$$

Дальнейшее доказательство основано на том, что первый множитель в правой части (99.7) отождествляется с потоком, а второй — с сопряженной ему термодинамической силой:

$$Y^{(i)} = \dot{a}_i, \quad X^{(i)} = \frac{\partial S}{\partial a_i}. \quad (99.8)$$

Фактически определение потока как производной по времени величины a_i не всегда возможно. Можно, однако, показать (см. [51]), что свойство кинетических коэффициентов L_{ik} , которое мы хотим доказать, справедливо и при иных определениях потоков и термодинамических сил, т. е. всегда можно перейти от одной системы потоков и сил $Y^{(i)}, X^{(i)}$ к другой $\tilde{Y}^{(i)}$ и $\tilde{X}^{(i)}$, сохраняя инвариантной сумму $\sum_i X^{(i)} Y^{(i)}$.

Найдем связь между потоками и силами. Из соотношений (99.5) и (99.8) имеем

$$X^{(i)} = \frac{\partial S}{\partial a_i} = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial a_i} = - \sum_k \beta_{ik} a_k,$$

откуда, вводя обратную матрицу β_{jl}^{-1} , получим $a_j = - \sum_l \beta_{jl}^{-1} X^{(l)}$.

Подставляя это выражение в (99.6), находим

$$Y^{(i)} = \dot{a}_i = - \sum_j \alpha_{ij} a_j = \sum_{j,k} \alpha_{ij} \beta_{jk}^{-1} X^{(k)}$$

и, следовательно, для кинетических коэффициентов L_{ik} получаем

$$L_{ik} = \sum_j \alpha_{ij} \beta_{jk}^{-1}.$$

Будем исходить из уравнения

$$Y^{(i)} = \dot{a}_i = \sum_k L_{ik} X^{(k)} = \sum_k L_{ik} \frac{\partial S}{\partial a_k} \quad (99.9)$$

и для доказательства симметрии коэффициентов L_{ik} рассмотрим произведение $a_i(t) a_k(t + \tau)$, где τ — промежуток времени, малый по сравнению с характерным временем изменения a_k (временем повторения крупных флуктуаций). Тогда с достаточной точностью имеем

$$a_k(t + \tau) = a_k(t) + \tau \dot{a}_k = a_k(t) + \tau \sum_l L_{kl} \frac{\partial S}{\partial a_l}. \quad (99.10)$$

Задание значения $a_k(t)$ не определяет однозначно состояния системы в момент времени $t + \tau$, так как существует еще ряд параметров $a_l(t)$ ($l \neq k$), и тем более не определяет значение $a_k(t + \tau)$, так как при заданном $a_k(t)$ возможен ряд процессов, ведущих к разным значениям $a_k(t + \tau)$.

Найдем среднее значение выражения $a_i(t) a_k(t + \tau)$:

$$\overline{a_i(t) a_k(t + \tau)} = \overline{a_i(t) a_k(t)} + \tau \sum_l \overline{L_{kl} a_i(t) \frac{\partial S}{\partial a_l}}.$$

Воспользуемся выражением плотности вероятности флуктуации $\rho = Ae^S$. Имеем отсюда

$$\overline{a_i(t) \frac{\partial S}{\partial a_l}} = A \int a_i(t) \frac{\partial S}{\partial a_l} e^S d\Gamma = A \int a_i(t) \frac{\partial}{\partial a_l} (e^S) d\Gamma.$$

Проинтегрируем это выражение по частям и воспользуемся тем, что вероятность Ae^S отклонения от равновесия очень быстро снижается с ростом этого отклонения, так что внеинтегральный член может считаться равным нулю. Вследствие этого получим

$$\overline{a_i(t) \frac{\partial S}{\partial a_l}} = - A \int e^S \frac{\partial a_i}{\partial a_l} d\Gamma = - \delta_{il},$$

так как $\partial a_i / \partial a_l = \delta_{il}$ и $A \int e^S d\Gamma = 1$ в силу условия нормировки. Итак, мы имеем

$$\overline{a_i(t) a_k(t + \tau)} = \overline{a_i(t) a_k(t)} - \tau L_{ki}.$$

Совершенно аналогично мы можем получить соотношение

$$\overline{a_k(t) a_i(t + \tau)} = \overline{a_k(t) a_i(t)} - \tau L_{ik}.$$

Если параметры a_i , a_k таковы, что они не меняются при изменении знака всех скоростей, то в силу симметрии уравнений механики по отношению к операции отражения времени безразлично, какую из величин a_i , a_k мы берем в более ранний, а какую в более поздний момент времени, и, следовательно,

$$\overline{a_k(t) a_i(t + \tau)} = \overline{a_i(t) a_k(t + \tau)}.$$

Отсюда следует

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (99.11)$$

Это соотношение справедливо и в том случае, если обе величины a_i и a_k пропорциональны первой (или, вообще, нечетной) степени скорости и меняют знак при отражении времени. Если же при этом только одна из величин a_i или a_k меняет знак, то

$$L_{ik} = -L_{ki}. \quad (99.12)$$

Наконец, следует отметить, что при наличии магнитного поля H уравнения движения симметричны по отношению к изменению знака времени только при одновременном изменении знака напряженности магнитного поля H и принцип симметрии кинетических коэффициентов запишется при этом в виде

$$L_{ik}(H) = \pm L_{ki}(-H). \quad (99.13)$$

§ 100. Следствия соотношений Онсагера. Теорема о минимуме производства энтропии для стационарных состояний. Примеры

Важным частным случаем неравновесных процессов являются стационарные процессы, при которых граничные условия, наложенные на систему, не позволяют ей достичь равновесного состояния. Так, например, в системе, благодаря внешним воздействиям, может поддерживаться постоянный перепад температур, давлений, концентраций ее компонентов, постоянная разность потенциалов и т. д.

В таких стационарных состояниях производство энтропии, в противоположность равновесным состояниям, не исчезает. Можно, однако, доказать важную теорему, гласящую, что в стационарных слабо неравновесных состояниях полное производство энтропии минимально.

Мы ограничимся иллюстрацией этой теоремы на простейших примерах. Рассмотрим в качестве первого примера однородную изотропную систему, на границах которой поддерживается постоянный перепад температур (вязкие процессы будем считать отсутствующими). Тогда феноменологическое уравнение (99.1) приобретает простейший вид

$$\mathbf{L} = L_{qq} \nabla(T^{-1}), \quad (100.1)$$

а формула (98.27) для производства энтропии будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma_S = \mathbf{L} \nabla(T^{-1}) = L_{qq} (\nabla(T^{-1}))^2. \quad (100.2)$$

Коэффициент L_{qq} связан с коэффициентом теплопроводности κ очевидным соотношением $\kappa = L_{qq} / T^2$, которое следует из формулы (100.1) и определения коэффициента теплопроводности $\mathbf{L} = -\kappa \nabla T$, и для слабо неравновесной системы может считаться не зависящим от координат.

Полное производство энтропии P_S равно объемному интегралу от плотности источника σ_S :

$$P_S = \int \sigma_S d^3r = L_{qq} \int d^3r (\nabla(T^{-1}))^2. \quad (100.3)$$

Найдем условия минимальности функционала (100.3), полагая, что значения температуры на границах объема заданы и вариации δT на границах равны нулю. Уравнения Эйлера для этой экстремальной задачи имеют вид

$$\nabla^2(T^{-1}) = L_{qq}^{-1} \nabla \mathbf{L} = 0.$$

Так как температура, кроме того, удовлетворяет уравнению $\rho c \partial T / \partial t = -\nabla \mathbf{L}$, мы приходим к выводу, что состояние с минимальным производством энтропии является стационарным, $\partial T / \partial t = 0$.

Нетрудно также показать, что стационарное состояние является устойчивым по отношению к малым флуктуациям температуры. Дифференцируя выражение (100.3) по t и применяя теорему Гаусса, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_S}{\partial t} &= 2L_{qq} \int d^3r \nabla(T^{-1}) \cdot \frac{\partial}{\partial t} [\nabla(T^{-1})] = 2 \int d^3r \mathbf{L} \nabla \left(\frac{\partial}{\partial t} (T^{-1}) \right) = \\ &= 2 \oint d\sigma \mathbf{L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (T^{-1}) + 2 \int d^3r \frac{\nabla \mathbf{L} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}{T^2} = -2\rho c \int d^3r \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2}{T^2} \leq 0; \end{aligned}$$

поверхностный интеграл, возникающий при применении теоремы Гаусса по частям, равен нулю, так как температура на стенках постоянна. Таким образом, при локальных флуктуациях температуры производство энтропии убывает и стремится к минимуму.

Второй пример, который мы рассмотрим, — это система, в которой имеются два потока $Y^{(1)}$ и $Y^{(2)}$ одинаковой тензорной размерности и две сопряженные к ним термодинамические силы $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$.

Для удельного производства энтропии имеем выражение

$$\sigma_S = Y^{(1)} X^{(1)} + Y^{(2)} X^{(2)}, \quad (100.4)$$

а феноменологические уравнения запишутся в виде

$$Y^{(1)} = L_{11} X^{(1)} + L_{12} X^{(2)}, \quad (100.5)$$

$$Y^{(2)} = L_{12} X^{(1)} + L_{22} X^{(2)}, \quad L_{21} = L_{12}.$$

Подставляя (100.5) в (100.4), получим

$$\sigma_S = L_{11} X^{(1)2} + 2L_{12} X^{(1)} X^{(2)} + L_{22} X^{(2)2}. \quad (100.6)$$

Дифференцируя это выражение по $X^{(2)}$ при постоянном $X^{(1)}$, находим

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \sigma_S}{\partial X^{(2)}} \right)_{X^{(1)}} = L_{12} X^{(1)} + L_{22} X^{(2)} = Y^{(2)} = 0 \quad (100.7)$$

и, аналогично,

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \sigma_S}{\partial X^{(1)}} \right)_{X^{(2)}} = L_{11} X^{(1)} + L_{12} X^{(2)} = Y^{(1)} = 0. \quad (100.8)$$

Обоим уравнениям (100.7) и (100.8) удовлетворяют при отличном от нуля определителе $L_{12}^2 - L_{11}L_{22}$ только значения $X^{(1)} = 0$, $X^{(2)} = 0$. Это значит, что минимальное значение производства энтропии, равное нулю, достигается только в равновесном состоянии, причем условие минимальности нулевого значения σ_S или неотрицательности (100.6) предполагает дополнительно выполнение неравенства $L_{12}^2 - L_{11}L_{22} \leq 0$. Однако если одна из термодинамических сил, например $X^{(2)}$, фиксирована, то минимальность σ_S эквивалентна, как видно из (100.8), равенству нулю потока $Y^{(1)} = \dot{a}_1$, т. е. стационарности процесса.

Рассмотрим конкретный пример системы с двумя потоками и двумя термодинамическими силами с одинаковой (векторной) размерностью, а именно, неравновесный электронный газ в изотропном металле или полупроводнике, в котором существует градиент температуры и градиент постоянного во времени электрического поля $\nabla\varphi(x, y, z)$. Химический потенциал электронов при наличии внешнего поля определяется формулой

$$\mu = \mu_0(T, n) - e\varphi(x, y, z), \quad (100.9)$$

где $\mu_0(T, n)$ — химический потенциал в отсутствие поля, зависящий от температуры и плотности. Согласно формуле (98.26) для удельного производства энтропии σ_S имеем выражение

$$\sigma_S = L \nabla(T^{-1}) - I \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right). \quad (100.10)$$

Удобно, однако, для наших целей переопределить тепловой поток L , исключив из него перенос энергии потоком частиц. Обозначим новый поток $\tilde{L} = L - \mu I$. Тогда получим

$$\sigma_S = \tilde{L} \nabla(T^{-1}) - \frac{I}{T} \nabla \mu, \quad (100.11)$$

а феноменологические соотношения запишутся в форме

$$\begin{aligned} \tilde{L} &= L_{11} \nabla(T^{-1}) + L_{12} \frac{\nabla \mu}{T}, \\ -I &= L_{21} \nabla(T^{-1}) + L_{22} \frac{\nabla \mu}{T}. \end{aligned} \quad (100.12)$$

Можно показать, что соотношение Онсагера $L_{21} = L_{12}$ остается справедливым при переходе к новому потоку и термодинамической силе $\nabla \mu / T$. Соотношения (100.12) содержат три независимых коэффициента. Покажем, что они могут быть выражены через измеряемые на опыте величины: коэффициент теплопроводности κ , электропроводность σ и дифференциальную термоэлектродвижущую силу ε . Положим в (100.12) $I = 0$ и исключим $\nabla \mu / T$. Получим

$$\tilde{L} = - \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}T^2} \nabla T,$$

откуда имеем

$$\kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}T^2}. \quad (100.13)$$

Вследствие положительности L_{22} и $L_{11}L_{22} - L_{12}^2$ имеем $\kappa > 0$. Пусть в образце отсутствует градиент температуры (и плотности). Из второго уравнения (100.12), учитывая (100.9), получим

$$j = -eI = \frac{eL_{22}}{T} \nabla \mu = - \frac{e^2 L_{22}}{T} \nabla \varphi = \frac{e^2 L_{22}}{T} \mathcal{E},$$

откуда для электропроводности находим выражение

$$\sigma = e^2 L_{22} / T. \quad (100.14)$$

Наконец, при $I = 0$ находим из (100.12)

$$\varepsilon = \frac{\nabla\mu}{e} = \frac{L_{21}}{L_{22}eT} \nabla T.$$

Величина ε , равная $(\nabla\mu_0 / e) - \nabla\varphi = \mathcal{E} + \mathcal{E}_{\text{ст}}$, представляет собой сумму напряженности электрического поля \mathcal{E} и напряженности поля сторонней силы $\mathcal{E}_{\text{ст}} = -\nabla\mu_0 / e$ и, следовательно, дает эдс, приходящуюся на единицу длины, — дифференциальную термоэдс, причиной возникновения которой является градиент температуры — явление Зеебека.

Для \tilde{L} и j в отдельности имеем при $\nabla\varphi = 0$ выражения

$$\tilde{L} = \frac{L_{12}}{T} \nabla\mu_0, \quad j = \frac{eL_{22}}{T} \nabla\mu_0. \quad (100.15)$$

Ввиду постоянства температуры

$$\nabla\mu_0 = \tilde{V} \nabla P = \frac{N_A}{n} \nabla P.$$

Если газ носителей тока можно считать идеальным, то $\nabla P = T \nabla n$, и соотношения (100.15) принимают вид

$$\tilde{L} = \frac{L_{12} N_A}{n} \nabla n, \quad j = \frac{L_{22} N_A e}{n} \nabla n.$$

Направление электрического тока (он называется диффузионным) совпадает с направлением убыли концентрации носителей тока, а направление теплового потока не определено и зависит от знака L_{12} .

Задачи.

1. Рассмотреть контакт двух проводников (полупроводников) A и B , заменив в формулах (100.12) градиенты ∇T и $\nabla\mu$ разностями ΔT и $\Delta\mu$. Получить выражение для тепла Пельтье, выделяющегося в контакте при $\Delta T = 0$.

$$\text{О т в е т. } \Delta Q = \left| \tilde{L}_A - \tilde{L}_B \right| = \Pi_{AB} j, \text{ где } \Pi_{AB} = e^{-1} \left(\frac{L_{12}^{(A)}}{L_{22}^{(A)}} - \frac{L_{12}^{(B)}}{L_{22}^{(B)}} \right) \text{ — коэффициент Пельтье.}$$

ент Пельтье.

2. Доказать формулу, связывающую коэффициент Пельтье и термоэдс в спае $\varepsilon_{AB} = -\Pi_{AB} / T$ (2-е соотношение Томсона).

§ 101. Состояния, далекие от равновесия

В этом заключительном параграфе мы рассмотрим состояния макроскопической системы, далекие от термодинамического равновесия.

Мы сталкиваемся здесь с задачами значительно более сложными, чем в линейной неравновесной термодинамике, и в то же время эта область явлений представляется крайне интересной в связи с важными приложениями в области гидродинамических, химических и особенно биологических явлений. Последнее связано с тем, что любой живой организм представляет собой пример открытой термодинамической системы, находящейся в крайне неравновесном состоянии — на границе клетки (не говоря уже о живом организме в целом) существуют большие градиенты концентраций химических компонентов, температур, давлений, полей и т. д. В настоящее время термодинамика сильно неравновесных состояний представляет собой быстро развивающуюся область физики. Тем не менее, сделать в этом направлении предстоит еще немало, прежде чем можно будет говорить о более или менее стройном и законченном разделе термодинамики.

Основной принципиальный результат, который был получен при изучении состояний, далеких от равновесного, заключается в следующем. Полное производство энтропии

$$P_S = \int \sigma_S d^3r = \int \sum_k Y^{(k)} X^{(k)} d^3r \quad (101.1)$$

имеет, как мы видели, минимальное значение для фактически реализующихся стационарных процессов при малых отклонениях от равновесия. При доказательстве этой теоремы существенно использовались линейная связь между потоками и силами и соотношения взаимности Онсагера. В области, далекой от равновесия, оба эти положения становятся неприменимыми, а теорема о минимальности P_S в стационарном состоянии в общем случае неверной.

Однако если разделить скорость изменения производства энтропии на два слагаемых

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_S}{\partial t} &= \frac{\partial X P_S}{\partial t} + \frac{\partial Y P_S}{\partial t} = \int \sum_k Y^{(k)} \frac{\partial X^{(k)}}{\partial t} d^3r + \\ &+ \int \sum_k \frac{\partial Y^{(k)}}{\partial t} X^{(k)} d^3r, \end{aligned} \quad (101.2)$$

первое из которых представляет собой скорость изменения производства энтропии, обусловленную изменением термодинамических сил, а второе обусловлено изменением потоков, то для систем, в которых отсутствует конвекция, можно доказать, что первое слагаемое неположительно:

$$\frac{\partial X P_S}{\partial t} = \int \sum_k Y^{(k)} \frac{\partial X^{(k)}}{\partial t} d^3r \leq 0. \quad (101.3)$$

Это утверждение авторы теоремы (П. Гленсдорф и И. Пригожин) называют, ввиду его большой общности, *универсальным критерием эволюции*.

Мы не будем приводить общее доказательство этой теоремы (см. [50]) и ограничимся его иллюстрацией на примере теплопроводности в твердом теле с постоянным объемом и фиксированными температурами на границах. Пользуясь теоремой Гаусса, имеем

$$\frac{\partial X P_S}{\partial t} = \int L \frac{\partial}{\partial t} (\nabla(T^{-1})) d^3 r = \oint \frac{\partial}{\partial t} (T^{-1}) L d\sigma - \int \frac{\partial}{\partial t} (T^{-1}) \nabla L d^3 r.$$

Поверхностный интеграл обращается в нуль, а второе слагаемое, пользуясь тем, что $\nabla L = -\rho c \partial T / \partial t$, можно привести к виду

$$\frac{\partial X P_S}{\partial t} = - \int \rho c \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2}{T^2} d^3 r \leq 0. \quad (101.4)$$

Покажем, что для состояний, близких к равновесному, критерий (101.3) приводит к теореме о минимуме производства энтропии.

Действительно, в линейной области $Y^{(k)} = \sum_j L_{kj} X^{(j)}$ и

$$\begin{aligned} \sum_k Y^{(k)} \frac{\partial X^{(k)}}{\partial t} &= \sum_{k,j} L_{kj} X^{(j)} \frac{\partial X^{(k)}}{\partial t} = \sum_{k,j} X^{(j)} \frac{\partial}{\partial t} (L_{kj} X^{(k)}) = \\ &= \sum_j X^{(j)} \frac{\partial Y^{(j)}}{\partial t} \end{aligned}$$

(мы воспользовались соотношениями Онсагера и постоянством L_{kj}). Таким образом, оба слагаемых в (101.2) оказываются равными и (101.3) эквивалентно неравенству $\partial P_S / \partial t \leq 0$.

Рядом авторов, в особенности И. Пригожиным и П. Гленсдорфом, была развита довольно детальная теория явлений в сильно неравновесных системах, включающая в качестве составных элементов помимо классических уравнений баланса и обычных термодинамических условий устойчивости теорию устойчивости по Ляпунову и обобщенную теорию флуктуаций.

Мы лишены возможности излагать здесь сколько-нибудь детально эту теорию и отсылаем интересующихся к весьма глубокой и содержательной монографии [50]. Полезно, однако, сделать очень краткий обзор идейной стороны полученных в [50] результатов.

Серьезным недостатком критерия (101.3) является то, что он содержит неравенство для неполного дифференциала $d_X P_S$. Это делает невозможным введение такого термодинамического потенциала —

функции состояния, который в стационарном состоянии имел бы экстремум — подобно тому, как при малых отклонениях от равновесия это имеет место для энтропии S , свободной энергии F , потенциала Гиббса Φ . Однако в некоторых конкретных задачах и в сильно неравновесной области удастся ввести локальные потенциалы, обладающие экстремальными свойствами, и свести задачу о поведении системы к вариационной.

Следует также подчеркнуть, что в области, далекой от равновесия, уравнения, к которым удастся свести задачу, как правило, оказываются нелинейными. Правда, с аналогичной ситуацией часто приходится иметь дело и при малых отклонениях от равновесия. Примером из гидродинамики являются нелинейные уравнения Навье – Стокса. Особенно часто с нелинейной ситуацией приходится иметь дело в химии, где кинетические уравнения, связывающие скорости реакций, как правило, нелинейны. Например, для реакции $A_2 \rightleftharpoons 2A$ кинетическое уравнение для числа молекул N_{A_2} даже в простейшем предположении, что диссоциация и рекомбинация происходят только вследствие соударений, имеет вид

$$\frac{dN_{A_2}}{dt} = -\alpha N_{A_2}^2 - \beta N_{A_2}(N_0 - 2N_{A_2}) + \gamma(N_0 - 2N_{A_2})^2,$$

$$N_0 = N_A + 2N_{A_2} = \text{const.}$$

Основной идейный результат, полученный в очерченных выше исследованиях, сводится к следующему. По мере удаления от равновесного состояния термодинамическая система теряет устойчивость, и малые флуктуации могут привести к новым пространственным и временным структурам, невозможным вблизи от состояния равновесия. Простейшими примерами из гидродинамики являются „ячеистая“ структура конвекционных потоков в неравномерно нагретой жидкости, возникновение турбулентности и т. д. Во всех этих случаях мы сталкиваемся с упорядоченным движением больших групп молекул, которое имело ничтожно малую вероятность в слабо неравновесной области и становится основным состоянием в области, далекой от равновесия.

Еще более интересны и полны глубокой значимости результаты, получаемые при исследованиях химических реакций. В области, далекой от равновесия, оказывается возможным спонтанное возникновение упорядоченных структур с неоднородным, квазипериодическим распределением компонентов смеси в пространстве. Возможно также упорядочение процессов реакций во времени с возникновением периодических или квазипериодических режимов. И те, и другие случаи упорядочения обнаружены для различных реакций и в экспериментах.

Установление возможности возникновения упорядоченных в пространстве и времени структур в областях, далеких от термодинамического равновесия, имеет фундаментальное значение.

Возникшие в XIX в. две величайшие теории — термодинамика равновесных и слабо неравновесных систем и теория эволюции Дарвина — долгое время считались идейно противоречащими друг другу. Второе начало термодинамики, утверждающее, что энтропия изолированной системы может только возрастать при неравновесных процессах или оставаться постоянной в равновесии, соответствует тенденции к хаотизации, что позволяет назвать равновесную термодинамику теорией „разрушения структур“. С другой стороны, теория эволюции утверждает, что в живой природе происходит „самоорганизация“ вещества, возникновение все более сложных и самовоспроизводящихся структур. В связи с этим возникали спекулятивные „теории“, согласно которым законы термодинамики, и в частности, второе начало, неприменимы к живой материи. Ясно, что закон возрастания энтропии, относящийся к замкнутым системам, не имеет отношения к живым организмам, обменивающимся с окружающей средой энергией и веществом.

Однако только в связи с последними успехами неравновесной термодинамики было показано, что в состояниях открытых систем, далеких от равновесия, с необходимостью протекают процессы с самоорганизацией и образованием упорядоченных в пространстве структур, повторяющих себя во времени. Имеются указания (см. работу [51]) на то, что в еще более сложных системах возможно возникновение записи информации с помощью некоторого кода, который в дальнейшем, после его возникновения, управляет самовоспроизведением этих структур.

Отсюда ясно, что развитие неравновесной термодинамики имеет первостепенное значение для решения проблемы возникновения жизни.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Якобианы (функциональные определители)

Рассмотрим на плоскости переменных (x, y) два семейства прямых: ξ -семейство ($\xi = \text{const}$) и η -семейство ($\eta = \text{const}$), где ξ и η определяются уравнениями

$$\xi = \tilde{A}x + \tilde{B}y, \quad \eta = \tilde{C}x + \tilde{D}y \tag{I.1}$$

(рис. 118, а). Наоборот, на плоскости переменных ξ, η мы имеем два семейства прямых: $x = \text{const}$ и $y = \text{const}$ (рис. 118, б), где x и y находятся из уравнений

$$x = A\xi + B\eta, \quad y = C\xi + D\eta \tag{I.2}$$

и матрица $\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix}$ является матрицей, обратной $\begin{vmatrix} \tilde{A} & \tilde{B} \\ \tilde{C} & \tilde{D} \end{vmatrix}$.

Найдем площадь параллелограмма, выделенного на рис. 118, а жирной линией и образованного при пересечении двух прямых ξ -семейства

$$\tilde{A}x + \tilde{B}y = \xi \quad \text{и} \quad \tilde{A}x + \tilde{B}y = \xi + \Delta\xi$$

с двумя прямыми η -семейства

$$\tilde{C}x + \tilde{D}y = \eta \quad \text{и} \quad \tilde{C}x + \tilde{D}y = \eta + \Delta\eta.$$

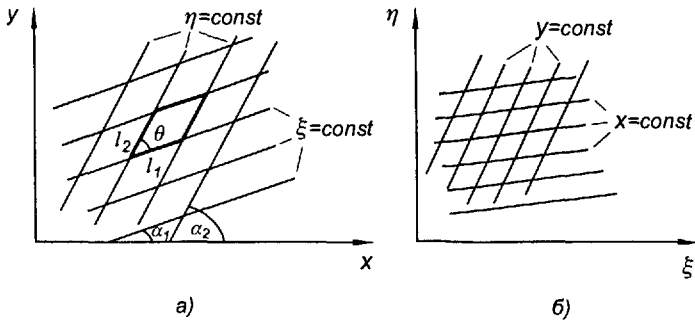


Рис. 118

Имеем

$$\Delta\sigma = l_1 l_2 |\sin \theta| = l_1 l_2 |\sin(\alpha_1 - \alpha_2)| = l_1 l_2 |\sin \alpha_1 \cos \alpha_2 - \cos \alpha_1 \sin \alpha_2|. \quad (1.3)$$

Так как

$$l_2 \sin \alpha_2 = \Delta y_\xi, \quad l_2 \cos \alpha_2 = \Delta x_\xi,$$

$$l_1 \sin \alpha_1 = \Delta y_\eta, \quad l_1 \cos \alpha_1 = \Delta x_\eta$$

(индексы ξ и η обозначают, как обычно, постоянство ξ и η соответственно), то из (1.3) получим

$$\Delta\sigma = |\Delta x_\xi \Delta y_\eta - \Delta x_\eta \Delta y_\xi| = |AD - BC| \Delta\xi \Delta\eta = \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} \Delta\xi \Delta\eta. \quad (1.4)$$

Пусть теперь на плоскости переменных xu заданы две системы кривых с помощью уравнений $\xi = \text{const}$, $\eta = \text{const}$ (рис. 119), где

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = \eta(x, y) \quad (1.5)$$

и, обратно, на плоскости (ξ, η) заданы кривые $x = \text{const}$, $y = \text{const}$, где $x(\xi, \eta)$, $y(\xi, \eta)$ — функции, обратные функциям (1.5):

$$x = x(\xi, \eta), \quad y = y(\xi, \eta). \quad (1.6)$$

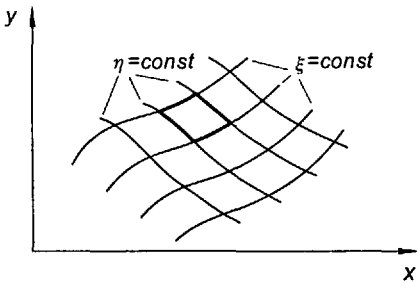


Рис. 119

Будем при этом считать соответствие между парами (x, y) , (ξ, η) взаимно однозначным — каждой точке (x, y) -плоскости соответствует одна и только одна точка (ξ, η) -плоскости (это значит, что кривые $\xi = \text{const}$ не пересекаются друг с другом, кривые $\eta = \text{const}$ также не пересекаются друг с другом и каждая кривая ξ -семейства пересекается с каждой кривой η -семейства в одной и только одной точке). Тогда из (1.6) находим с точностью до малых первого порядка линейное (локальное) соотношение между дифференциалами величин x, y, ξ, η :

$$\begin{aligned} dx &= \frac{\partial x(\xi, \eta)}{\partial \xi} d\xi + \frac{\partial x(\xi, \eta)}{\partial \eta} d\eta, \\ dy &= \frac{\partial y(\xi, \eta)}{\partial \xi} d\xi + \frac{\partial y(\xi, \eta)}{\partial \eta} d\eta. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Мы видим, что площадь бесконечно малого параллелограмма, образованного пересечением кривых

$$\xi(x, y) = \xi, \quad \eta(x, y) = \xi + d\xi$$

с кривыми

$$\eta(x, y) = \eta, \quad \eta(x, y) = \eta + d\eta,$$

может быть найдена по формуле (1.4), если заменить коэффициенты A, B, C, D на $\partial x/\partial \xi$, $\partial x/\partial \eta$, $\partial y/\partial \xi$, $\partial y/\partial \eta$ соответственно. Мы приходим тогда к понятию функционального определителя (якобиана) для двух переменных, который обозначим буквой D :

$$D = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi}. \quad (1.8)$$

Геометрический его смысл заключается в том, что абсолютная величина D даст коэффициент изменения элементарной площади при переходе от x -плоскости к $\xi\eta$ -плоскости: элементарная площадь $dx dy$ переходит в

$$d\sigma = |D| d\xi d\eta. \quad (1.9)$$

Отметим некоторые важные свойства якобианов.

$$1. \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = - \frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = - \frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)}. \quad (1.10)$$

2. Теорема умножения якобианов

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(u, v)}. \quad (1.11)$$

Теорема следует из известных формул дифференциального исчисления

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)_\eta \left(\frac{\partial \xi}{\partial u} \right)_v + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)_\xi \left(\frac{\partial \eta}{\partial u} \right)_v,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)_\eta \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)_\xi \left(\frac{\partial \eta}{\partial v} \right)_u,$$

и аналогично для производных $(\partial y / \partial u)_v$, $(\partial y / \partial v)_u$.

3. Подставив эти выражения в правую часть (1.11), получим тождество. Из (1.11) вытекает, в частности, выражение для обратного якобиана. Положив $u = x$, $v = y$, имеем

$$\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}}. \quad (1.12)$$

$$4. \text{ Положим } y \equiv \eta. \text{ Тогда } \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \right)_\eta = 0, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \right)_\xi = 1,$$

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)_\eta & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)_y \quad (1.13)$$

и, аналогично,

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, \eta)} = \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \right)_x. \quad (1.14)$$

Поведение якобиана преобразования $(x, y) \rightarrow (\xi, \eta)$ на плоскости переменных x и ξ , y и η , имеет непосредственное отношение к вопросу о свойствах однозначности или неоднозначности соответствия между точками x - и ξ -плоскости. Этот вопрос имеет первостепенное значение в термодинамике в связи с широким использованием в ней геометрических образов (точки, линии, площади и т. д.) на плоскостях PV , TS , TV и т. п.

Имеет место следующая важная теорема: если в точке $x_0 y_0$ плоскости x , y , которой соответствует точка $\xi_0 \eta_0$ плоскости ξ , η , якобианы $\partial(\xi, \eta) / \partial(x, y)$ и $\partial(x, y) / \partial(\xi, \eta)$ отличны от нуля, то существует взаимно однозначное соответствие между точками некоторой малой окрестности точки $x_0 y_0$ и точками соответствующей малой окрестности точки $\xi_0 \eta_0$. Каждой точке первой области соответствует одна и только одна точка второй области и обратно.

Эта теорема является простым следствием известной теоремы Крамера алгебры линейных уравнений. Система уравнений (I.7) имеет при условии $\partial(x, y) / \partial(\xi, \eta) \neq 0$ одно определенное решение относительно неизвестных $d\xi$, $d\eta$ при заданных dx , dy . Это значит, что определенному перемещению на плоскости x , y в окрестности точки $x_0 y_0$ соответствует одно определенное перемещение на плоскости ξ , η в окрестности точки $\xi_0 \eta_0$. В частности, при $dx = 0$, $dy = 0$ система (I.7) имеет единственное решение $d\xi = 0$, $d\eta = 0$.

То же самое можно утверждать для системы, обратной (I.7), если якобиан $\partial(\xi, \eta) / \partial(x, y)$ отличен от нуля в точке $x_0 y_0$.

Изложенная теорема имеет локальный характер, но если $\partial(x, y) / \partial(\xi, \eta)$ и $\partial(\xi, \eta) / \partial(x, y)$ отличны от нуля на всей плоскости переменных x и ξ , y и η , то существует взаимно однозначное соответствие между точками малых окрестностей любых точек этих плоскостей. Для того чтобы сделать вывод о том, что существует взаимно однозначное соответствие конечных (не бесконечно малых) областей x - и ξ -плоскостей, требуются некоторые дополнительные условия, в обсуждение которых мы не вдаемся, но будем считать, что в термодинамике они почти всегда, за крайне редкими исключениями, выполнены.

II. Формула Стирлинга

Формула Стирлинга дает приближенное значение для $N!$ при больших N . Будем исходить из формулы

$$N! = \Gamma(N + 1) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^N dt. \quad (\text{II.1})$$

Сделаем замену переменных $t = N(1 + z)$:

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \int_{-1}^{\infty} e^{-2Nz} (1+z)^N dz,$$

и новую замену

$$(1+z)e^{-2z} = e^{-u^2/2}. \quad (\text{II.2})$$

Получим

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nu^2/2} \frac{dz}{du} du.$$

При больших значениях N медленно меняющийся множитель dz/du можно заменить его значением при $u = 0$ ($z = 0$), равным единице. Разлагая e^{-z} и $e^{-u^2/2}$ в (II.2), убеждаемся, что при малых u и z $u \approx z$. В результате находим

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nu^2/2} du$$

и, пользуясь формулой (IV.3), получим

$$N! = (2\pi N)^{1/2} \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad (\text{II.3})$$

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N). \quad (\text{II.4})$$

При больших значениях N последнее слагаемое в (II.4) мало по сравнению с каждым из двух первых (уже для $N = 10^3$ оно составляет около 0,4%). Поэтому в статистической физике формулы (II.3), (II.4) обычно используются в упрощенной форме

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad (\text{II.5})$$

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (\text{II.6})$$

III. Метод Лагранжа отыскания условного экстремума

Рассмотрим задачу об отыскании экстремума функции $f(N_1, N_2, \dots, N_m)$ при некоторых дополнительных условиях, наложенных на переменные N_1, N_2, \dots, N_m , т. е. задачу на *условный экстремум*. Напомним, что отыскание экстремума функции $f(N_1, \dots, N_m)$ при некоторых условиях

$$\varphi_i(N_1, \dots, N_m) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (n < m) \quad (\text{III.1})$$

может быть осуществлено с помощью способа *множителей Лагранжа*, сущность которого сводится к следующему.

При наличии n условий (III.1) только $m - n$ величин N_i являются независимыми, а остальные n могут быть найдены из условий (III.1). Мы можем без нарушения общности считать зависимыми, например, N_1, \dots, N_n . Составим первые дифференциалы функций $f(N_1, \dots, N_m)$ и $\varphi_i(N_1, \dots, N_m)$. В точке экстремума имеем

$$df = \sum_{k=1}^m \frac{\partial f}{\partial N_k} dN_k = 0 \quad (\text{III.2})$$

и в силу условий (III.1)

$$d\varphi_i = \sum_{k=1}^m \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} dN_k = 0. \quad (\text{III.3})$$

Умножим каждое из соотношений (III.3) на произвольные пока множители λ_k и вычтем из (III.2). Получим

$$d\left(f - \sum_i \lambda_i \varphi_i\right) = \sum_{k=1}^m \left[\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} \right] dN_k = 0. \quad (\text{III.4})$$

Подберем теперь числа λ_i так, чтобы обратились в нуль коэффициенты при n зависимых дифференциалах, т. е. из условий

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Так как остальные N_k ($k = n + 1, n + 2, \dots, m$) являются независимыми, то коэффициенты при них в выражении (III.4) также должны обращаться в нуль, и мы имеем

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} = 0 \quad (\text{III.5})$$

при любом k от единицы до m .

Таким образом, нахождение условного экстремума $f(N_i)$ при условиях (III.1) сводится к нахождению безусловного экстремума функции $f - \sum_{i=1}^n \lambda_i \varphi_i$. Для нахождения $n + m$ неизвестных (m координат точки экстремума $N_1^{(0)}, N_2^{(0)}, \dots, N_m^{(0)}$ и n множителей Лагранжа $\lambda_1, \dots, \lambda_n$) имеем столько же уравнений: m уравнений (III.5) и n условий (III.1).

IV. Интегралы J_n

Рассмотрим интеграл вида

$$J_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx, \quad (\text{IV.1})$$

где n — целое неотрицательное число. С помощью подстановки $y = \alpha x^2$ этот интеграл приводится к виду

$$J_n = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \quad (\text{IV.2})$$

При четных значениях $n = 2m$ имеем

$$J_{2m} = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2m+1}}} \quad (\text{IV.3})$$

и при нечетных $n = 2m + 1$

$$J_{2m+1} = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}}.$$

Интеграл $J'_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$ равен нулю при нечетном n и равен $2J_n$ при четном n .

V. Функция вероятности erf (x)

Интеграл вероятности, или функция Крампа erf x , определяется формулой

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{V.1})$$

и обладает очевидными свойствами

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad (\text{V.2})$$

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x). \quad (\text{V.3})$$

Асимптотическое разложение erf (x) при $x \ll 1$ приведено в § 41 и имеет вид

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{x^2}{3} + \frac{x^4}{10} - \dots \right). \quad (\text{V.4})$$

При $x \gg 1$ справедливо асимптотическое представление erf (x):

$$\operatorname{erf}(x) \approx 1 - \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}x}. \quad (\text{V.5})$$

Таблицы функции всроятности имеются, например, в [5].

VI. Свойства функции $\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}$

Докажем справедливость функционального уравнения из § 45 для функции $\theta(x)$. Введем функцию

$$S(y, x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi(n+y)^2 x}. \quad (\text{VI.1})$$

Как функция от y , она является периодической с периодом, равным единице, и может быть разложена в ряд Фурье

$$S(y, x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(x) e^{2\pi i m y}, \quad (\text{VI.2})$$

где

$$a_m(x) = \int_0^1 S(t, x) e^{-2\pi i m t} dt = \int_0^1 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi(n+t)^2 x - 2\pi i m t} dt.$$

Меняя порядок суммирования и интегрирования и домножая подынтегральную функцию на $e^{-2\pi imt} = 1$, получим

$$a_m(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^1 e^{-\pi(n+t)^2x - 2\pi im(n+t)} dt = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_n^{n+1} e^{-\pi z^2x - 2\pi imz} dz = \quad (VI.3)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi z^2x - 2\pi imz} dz = e^{-\frac{\pi m^2}{x}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi x \left(z + \frac{im}{x}\right)^2} dz = e^{-\frac{\pi m^2}{x}} \int_{-\infty + i\sigma}^{\infty + i\sigma} e^{-\pi \alpha z^2} dz,$$

(так как $\int_{-\infty + i\sigma}^{\infty + i\sigma} e^{-\pi \alpha z^2} dz$, взятый вдоль прямой, параллельной действительной оси, равен $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ согласно (IV.3)). Подставляя (VI.3) в (VI.2), имеем

$$S(y, x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\pi m^2}{x} + 2\pi imy}, \quad (VI.4)$$

откуда при $y = 0$ получаем уравнение (см. § 45)

$$\theta(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\pi m^2}{x}} = \frac{1}{\sqrt{x}} \theta\left(\frac{1}{x}\right). \quad (VI.5)$$

VII. Интегралы K_n и K'_n

Вычислим интеграл вида

$$K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1},$$

где n — целое или полуцелое число. Имеем

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x} (1 - e^{-x})^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-(k+1)x},$$

откуда

$$K_n = \int_0^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \quad (VII.1)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n dt = \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} = \Gamma(n+1) \zeta(n+1),$$

где $\zeta(r) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-r}$, ζ — функция Римана.

В частности, имеем

1. $n=1, K_1 = \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \Gamma(2) \zeta(2)$, так как $\Gamma(2) = 1$, $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ (см., например, [5]), то

$$K_1 = \pi^2 / 6. \quad (\text{VII.2})$$

2. $n=3, K_3 = \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4) \zeta(4)$.

$$(\text{VII.3})$$

Так как $\Gamma(4) = 3!$ и $\zeta(4) = \pi^4 / 90$, то

$$K_3 = \pi^4 / 15.$$

3. $n = \frac{1}{2}, K_{1/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$. Так как $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ и $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$, то

$$K_{1/2} = 2,33. \quad (\text{VII.4})$$

4. $n = \frac{3}{2}, K_{3/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$.

$$(\text{VII.5})$$

Так как $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ и $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341$, то

$$K_{3/2} = 1,78. \quad (\text{VII.6})$$

Найдем также интегралы вида

$$K'_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (n > 1).$$

Имеем

$$K'_n = \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n dt = \Gamma(n+1) \zeta(n). \quad (\text{VII.7})$$

В частности,

$$K'_{3/2} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 3,48, \quad K'_{5/2} = \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 4,45. \quad (\text{VII.8})$$

VIII. Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ и ступенчатая функция $\sigma(x)$

Введем в рассмотрение функцию $\delta(x)$ — несобственную или обобщенную, определенную требованиями

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \neq 0, \\ \infty & \text{при } x = 0, \end{cases} \quad (\text{VIII.1})$$

$$\int_a^b \delta(x) dx = \begin{cases} 1 & \text{при } x = 0 \in (a, b), \\ 0 & \text{при } x = 0 \notin (a, b). \end{cases} \quad (\text{VIII.2})$$

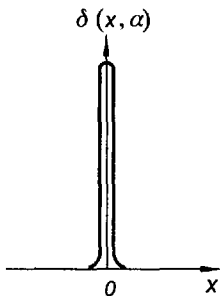


Рис. 120

Точнее говоря, функция $\delta(x)$ должна быть определена как предел той или иной непрерывной функции $\delta(x, \alpha)$, имеющей резкий максимум при $x = 0$, с площадью, равной единице (рис. 120), когда параметр α стремится к нулю (при этом высота пика должна неограниченно возрастать, а ширина его — неограниченно убывать). Поэтому, строго говоря, δ -функция имеет смысл только под знаком интеграла, причем предельный переход $\alpha \rightarrow 0$ должен быть проведен после вычисления интеграла. Однако в подавляющем большинстве случаев обращение с δ -функцией как с обычной функцией классического анализа не приводит ни к каким ошибкам.

Приведем несколько примеров непрерывных функций $\delta(x, \alpha)$, переходящих в пределе $\alpha \rightarrow 0$ в δ -функцию:

$$\delta(x, \alpha) = \frac{\alpha}{\pi(x^2 + \alpha^2)} = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x}{\alpha} \right), \quad (\text{VIII.3})$$

$$\delta(x, \alpha) = \frac{e^{x/\alpha}}{\alpha(e^{x/\alpha} + 1)^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^{-x/\alpha} + 1} \right). \quad (\text{VIII.4})$$

δ -функция может рассматриваться как производная разрывной функции σ — ступенчатой функции, определенной равенством

$$\sigma(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0. \end{cases} \quad (\text{VIII.5})$$

Приведем без доказательства некоторые основные свойства δ -функций:

$$1. \quad \delta(-x) = \delta(x). \quad (\text{VIII.6})$$

$$2. \quad \int_a^b \delta(x - x') f(x) dx = \int_a^b \delta(x - x') f(x') dx = \begin{cases} f(x) & \text{при } x = x' \in (a, b), \\ 0 & \text{при } x = x' \notin (a, b). \end{cases} \quad (\text{VIII.7})$$

$$3. \quad \delta(\varphi(x)) = \sum_r \frac{\delta(x - x_r)}{|\varphi'(x_r)|}, \quad (\text{VIII.8})$$

где x_r — простые корни уравнения $\varphi(x) = 0$, лежащие в области интегрирования.

Поэтому имеем

$$4. \quad \int_a^b f(x) \delta(\varphi(x)) dx = \sum_r \frac{f(x_r)}{|\varphi'(x_r)|} \quad (\text{VIII.9})$$

В частности,

$$5. \quad \delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x), \quad (\text{VIII.10})$$

$$6. \quad \delta(x^2 - a^2) = \frac{\delta(x - a) + \delta(x + a)}{2|a|}. \quad (\text{VIII.11})$$

Аналогичным образом может быть определена как предел некоторой непрерывной функции производная $\delta'(x)$, для которой справедливы формулы:

$$7. \quad \delta'(-x) = -\delta'(x), \quad (\text{VIII.12})$$

$$8. \quad \int_a^b f(x) \delta'(x - x') dx = \begin{cases} -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x'} & \text{при } x' \in (a, b), \\ 0 & \text{при } x' \notin (a, b). \end{cases} \quad (\text{VIII.13})$$

Понятие δ -функции может быть распространено на пространство n измерений с помощью формулы

$$\delta(x_1, x_2, \dots, x_n) = \delta(x_1) \delta(x_2) \dots \delta(x_n), \quad (\text{VIII.14})$$

после чего практические реализации δ -функции и ее свойства легко могут быть перенесены в n -мерные пространства.

IX. Интегралы L_n

Вычислим интеграл

$$L_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1}.$$

Разлагая $(e^x + 1)^{-1}$ в ряд по степеням e^{-x} , находим

$$\begin{aligned} L_n &= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n dt = \\ &= \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}. \end{aligned} \quad (\text{IX.1})$$

Сумма ряда в (IX.1) может быть выражена через ζ -функцию Римана.

Для этого прибавим к искомой сумме и вычтем из нее такую же сумму по нечетным значениям l . Получим

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(l+1)^{n+1}} - 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+2)^{n+1}} = \zeta(n+1) (1 - 2^{-n})$$

и, подставляя в (IX.1), находим

$$L_n = (1 - 2^{-n}) \Gamma(n+1) \zeta(n+1). \quad (\text{IX.2})$$

Выражение (IX.2) становится неопределенным при $n = 0$, так как $\zeta(1) = \infty$, но при $n = 0$ имеем

$$L_0 = \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \int_1^{\infty} \frac{dy}{y(y+1)} = \ln 2.$$

При $n = 1/2, 1$ и 3 находим

$$L_{1/2} = (1 - 2^{-1/2}) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 0,673,$$

$$L_1 = \frac{1}{2} \Gamma(2) \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \quad (\text{IX.3})$$

$$L_3 = \frac{7}{8} \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}.$$

Х. Интеграл М

Вычислим интеграл

$$M = \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{X.1})$$

где $f(\varepsilon)$ — фермиевская функция распределения $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}$, считая $T/\mu \ll \ll 1$. Интегрируя по частям, получим

$$M = F(\infty) f(\infty) - F(0) f(0) - \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (\text{X.2})$$

где

$$F(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (\text{X.3})$$

Во всех практически интересных случаях внеинтегральный член в (X.2) равен нулю, так как $f(\infty) = 0$ и $F(0) = 0$; более строго справедливость этого утверждения требует, чтобы функция $\varphi(\varepsilon)$ при $\varepsilon \rightarrow \infty$ не возрастала быстрее, чем $e^{\varepsilon/T}$, а при $\varepsilon \rightarrow 0$ не возрастала быстрее, чем ε^{-1} . Считая эти условия выполненными, имеем

$$M = \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = - \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (\text{X.4})$$

Перейдем к переменной интегрирования $x = (\varepsilon - \mu)/T$:

$$M = - \int_{-\frac{\mu}{T}}^{\infty} F(\mu + Tx) \frac{\partial f}{\partial x} dx. \quad (X.5)$$

Рассмотрим свойства функции $\partial f / \partial x = -e^x / (e^x + 1)^2$. Легко видеть, что эта функция, во-первых, является четной $e^{-x} / (e^{-x} + 1)^2 = e^x / (e^x + 1)^2$, во-вторых, быстро, как $e^{-|x|}$, убывает с ростом абсолютной величины x , так что она заметно отлична от нуля только вблизи точки $x = 0$ ($\varepsilon = \mu$). Вследствие этого заметный вклад в интеграл (X.5) вносят только малые $|x|$, и мы можем разложить $F(\mu + Tx)$ в ряд по степеням x , ограничиваясь несколькими первыми членами разложения. При этом в силу неравенства $\mu / T \gg 1$ мы можем без существенной погрешности заменить нижний предел интегрирования на $-\infty$. Тогда получим

$$\begin{aligned} M &= - \int_{-\infty}^{\infty} \left[F(\mu) + TF'(\mu)x + \frac{1}{2}T^2 F''(\mu)x^2 + \dots \right] \frac{\partial f}{\partial x} dx = \\ &= F(\mu)[f(-\infty) - f(\infty)] - TF'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx - \frac{1}{2}T^2 F''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx - \dots \end{aligned}$$

Имеем $f(\infty) = 0$, $f(-\infty) = 1$; далее $\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx = 0$ (в силу нечетности подынтегральной функции), и, интегрируя по частям, находим

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = -4 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = -4L_1 = -\frac{\pi^2}{3}.$$

Подставляя значение $F(\varepsilon)$ из (X.3), получаем окончательно результат, который мы представим в двух формах:

$$M = \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots, \quad (X.6)$$

$$M = - \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = F(\mu) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (X.7)$$

Если $\varphi(\varepsilon)$ есть степенная функция $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^n$, то формула (X.6) принимает вид

$$M_n = \int_0^{\infty} \varepsilon^n f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[1 + \frac{n(n+1)\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (X.8)$$

XI. Преобразования Лапласа

Пусть на вещественной оси задана функция $Z(\lambda)$, всюду непрерывная и дифференцируемая (кроме отдельных точек, где $Z(\lambda)$ и $Z'(\lambda)$ могут иметь конечные скачки). Пусть, далее, $Z(\lambda)$ возрастает при $\lambda \rightarrow +\infty$ не быстрее, чем $e^{\alpha\lambda}$, и при $\lambda \rightarrow -\infty$ не быстрее, чем $e^{\beta\lambda}$, так что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sigma\lambda} Z(\lambda) d\lambda$$

абсолютно сходится при $\beta > \sigma > \alpha$.

Рассмотрим при этих условиях функцию комплексной переменной E , определенную равенством

$$\rho(E) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda E} Z(\lambda) d\lambda \quad (\beta > \lambda > \alpha), \quad (\text{XI.1})$$

и поставим целью найти обращение этой формулы, т. е. выразить $Z(\lambda)$ через $\rho(E)$. Будем исходить из преобразования Фурье

$$f(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mu) e^{-i\mu\lambda} d\mu, \quad (\text{XI.2})$$

$$\varphi(\mu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\lambda) e^{i\mu\lambda} d\lambda, \quad (\text{XI.3})$$

из которых вытекает интегральная формула Фурье

$$f(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu) e^{i\nu\mu} d\nu. \quad (\text{XI.4})$$

Подставим в (XI.4) $f(\lambda) = e^{-\sigma\lambda} Z(\lambda)$, тогда

$$e^{-\sigma\lambda} Z(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} Z(\nu) e^{-\nu(\sigma - i\mu)} d\nu = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu\lambda} \rho(\sigma - i\mu).$$

Введя переменную интегрирования $E = \sigma - i\mu$, получаем

$$Z(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \rho(E) e^{\lambda E} dE \quad (\beta > \sigma > \alpha), \quad (\text{XI.5})$$

т. е. искомое обращение формулы (XI.1). Формулы (XI.1) и (XI.5) называются формулами *двустороннего преобразования Лапласа*.

Если $Z(\lambda) \equiv 0$ при $\lambda < 0$, получаем из (XI.1), (XI.5) формулы

$$\rho(E) = \int_0^{\infty} e^{-\lambda E} Z(\lambda) d\lambda \quad (\lambda > \alpha), \quad (\text{XI.6})$$

$$Z(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} e^{\lambda E} \rho(E) dE, \quad (\text{XI.7})$$

которые называются *односторонними преобразованиями Лапласа*.

ХII. Интегралы к § 59

Рассмотрим интеграл ($0 < \operatorname{Re} \lambda < 1$) и проинтегрируем по частям

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + e^{\zeta}) e^{-\lambda \zeta} d\zeta = \frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\lambda \zeta} d\zeta}{e^{\zeta} + 1}. \quad (\text{XII.1})$$

С помощью подстановки $e^{-\zeta} = x/(1-x)$, $d\zeta = -dx/x(1-x)$ приведем его к виду

$$\frac{1}{\lambda} \int_0^1 x^{\lambda-1} (1-x)^{-\lambda} dx.$$

Сравнивая с формулой эйлера интеграла первого рода

$$B(p, q) = \int_0^1 x^{p-1} (1-x)^{q-1} dx = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}$$

(см., например, [8]), имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + e^{\zeta}) e^{-\lambda \zeta} d\zeta = \frac{1}{\lambda} B(\lambda, 1-\lambda) = \frac{\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda)}{\lambda}.$$

Пользуясь свойством Γ -функции $\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda) = \pi / \sin \pi\lambda$, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + e^{\zeta}) e^{-\lambda \zeta} d\zeta = \frac{\pi}{\lambda \sin \pi\lambda}. \quad (\text{XII.2})$$

Применяя к этому интегралу преобразование Лапласа (XI.5), найдем

$$\ln(1 + e^{\zeta}) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \frac{\pi\lambda}{\sin \pi\lambda} \frac{e^{\lambda\zeta}}{\lambda^2} d\lambda, \quad (\text{XII.3})$$

(см. § 59). Теперь рассмотрим интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi\lambda} d\xi}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{\xi}{2}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi\lambda} d\xi}{(e^{\xi/2} + e^{-\xi/2})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi\lambda} d\xi}{e^{\xi} + e^{-\xi} + 2}$$

и сделаем подстановку $e^{\xi} = x / (1 - x)$, $d\xi = dx / x(1 - x)$, тогда

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi\lambda} d\xi}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{\xi}{2}} &= \int_0^1 x^{\lambda} (1-x)^{-\lambda} dx = B(1+\lambda, 1-\lambda) = \\ &= \frac{\Gamma(1+\lambda)\Gamma(1-\lambda)}{\Gamma(2)} = \lambda\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda) = \frac{\pi\lambda}{\sin \pi\lambda}. \end{aligned} \quad (\text{XII.4})$$

Имеем очевидное равенство

$$\frac{1}{\lambda^2} = \int_0^{\infty} \xi e^{-\lambda\xi} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \xi \sigma(\xi) e^{-\lambda\xi} d\xi.$$

Применяя формулу обращения интеграла Лапласа (XI.5), получим соотношение

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2} d\lambda = \xi \sigma(\xi). \quad (\text{XII.5})$$

XIII. n -мерный шар

Вычислим объем и поверхность шара, а также полный телесный угол в пространстве n измерений (декартовы координаты x_1, x_2, \dots, x_n).

Из соображений размерности ясно, что объем n -мерного шара, т. е. объем области $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2$, равен

$$V_n = C_n R^n, \quad (\text{XIII.1})$$

где C_n — безразмерная постоянная, подлежащая определению. Простейший способ нахождения C_n заключается в следующем. Вычислим интеграл

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dV_n(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (\text{XIII.2})$$

двумя способами: в сферических координатах (левая часть (XIII.2)) и в прямоугольных декартовых координатах (правая часть (XIII.2)). Для выражения в правой части имеем n -кратный интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^n = \pi^{n/2}. \quad (\text{XIII.3})$$

Для левой части (XIII.2), подставляя следующее из (XIII.1) выражение $dV_n(r) = nC_n r^{n-1} dr$, получим

$$nC_n \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{nC_n}{2} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n}{2}-1} dy = \frac{1}{2} nC_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right). \quad (\text{XIII.4})$$

Приравняв выражения (XIII.3) и (XIII.4), получим

$$C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} \quad (\text{XIII.5})$$

и

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2} R^n}{n\Gamma(n/2)}. \quad (\text{XIII.6})$$

При $n = 1, 2, 3$ получим элементарные формулы $V_1 = 2R$, $V_2 = \pi R^2$, $V_3 = (4/3)\pi R^3$.

Площадь поверхности n -мерной сферы находится из соотношения $dV_n(R) = S_n(R) dR$ и равна

$$S_n = \frac{2\pi^{n/2} R^{n-1}}{\Gamma(n/2)}. \quad (\text{XIII.7})$$

При $n = 1, 2, 3$ имеем $S_1 = 2$, $S_2 = 2\pi R$, $S_3 = 4\pi R^2$.

Полный телесный угол получим, полагая в (XIII.7) $R = 1$:

$$\Omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}. \quad (\text{XIII.8})$$

В статистической физике приходится иметь дело со случаем $n \gg 1$. Пользуясь формулой Стирлинга

$$\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \cong (2\pi)^{1/2} (n/2)^{(n-1)/2} e^{-n/2}, \quad (\text{XIII.9})$$

находим приближенно из (XIII.5), (XIII.6), (XIII.7), (XIII.8)

$$C_n = \left(\frac{2\pi e}{n}\right)^{n/2}, \quad (\text{XIII.10})$$

$$V_n(R) = \left(\frac{2\pi e}{n}\right)^{n/2} R^n, \quad (\text{XIII.11})$$

$$S_n(R) = \left(\frac{2\pi e}{n}\right)^{n/2} R^{n-1}, \quad (\text{XIII.12})$$

$$\Omega_n = \left(\frac{2\pi e}{n}\right)^{n/2}. \quad (\text{XIII.13})$$

XIV. Распределение Гаусса для одной и двух переменных

Пусть распределение вероятностей для величины x подчинено закону нормального распределения, или закону Гаусса,

$$dW(x) = Ae^{-\alpha x^2} dx \quad (-\infty < x < \infty). \quad (\text{XIV.1})$$

Из условия нормировки $\int dW(x) = 1$ находим

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}. \quad (\text{XIV.2})$$

Среднее значение величины x равно нулю, вследствие симметрии распределения Гаусса,

$$\bar{x} = 0. \quad (\text{XIV.3})$$

Найдем $\overline{x^2} = (Dx)^2$.

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}. \quad (\text{XIV.4})$$

Выражая α через $\overline{x^2}$, запишем распределение Гаусса в виде

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}} e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}} dx. \quad (\text{XIV.5})$$

Пусть имеется распределение Гаусса для величин x и y :

$$dW(x, y) = Ae^{-(ax^2 + 2bxy + cy^2)} dx dy \quad (-\infty < x, y < \infty). \quad (\text{XIV.6})$$

Нормировочный интеграл для этого выражения легко вычисляется, если выделить в показателе экспоненты полный квадрат $ax^2 + 2bxy + cy^2 = a\left(x + \frac{by}{a}\right)^2 + \left(c - \frac{b^2}{a}\right)y^2$ и проинтегрировать (XIV.6) сначала по x , а потом по y . Для сходимости интеграла необходимо и достаточно выполнение неравенства $ac > b^2$, и если оно выполнено, то

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ax^2 + 2bxy + cy^2)} dx dy = \frac{\pi}{\sqrt{ac - b^2}}, \quad (\text{XIV.7})$$

$$A = \frac{\sqrt{ac - b^2}}{\pi}, \quad (\text{XIV.8})$$

$$dW(x, y) = \frac{\sqrt{ac - b^2}}{\pi} e^{-(ax^2 + 2bxy + cy^2)} dx dy. \quad (\text{XIV.9})$$

Для нахождения средних значений $\overline{x^2}$, $\overline{y^2}$ и корреляции \overline{xy} дифференцируем (XIV.7) по параметрам a , c и b соответственно и находим

$$\overline{x^2} = -\frac{\partial}{\partial a} (\ln J) = \frac{c}{2(ac - b^2)}, \quad (\text{XIV.10})$$

$$\overline{y^2} = -\frac{\partial}{\partial c} (\ln J) = \frac{a}{2(ac - b^2)}, \quad (\text{XIV.11})$$

$$\overline{xy} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial b} (\ln J) = -\frac{b}{2(ac - b^2)}. \quad (\text{XIV.12})$$

Из (XIV.12) следует, что величины x и y являются статистически независимыми ($\overline{xy} = 0$) тогда и только тогда, если коэффициент b равен нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. — ИЛ, 1965.
2. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. — Гостехиздат, 1950.
3. Кубо Р. Термодинамика. — Мир, 1970.
4. Дейген М. Ф., Вихнин В. С., Глинчук М. Д. // ФТТ 13, 1807 (1971).
5. Янке Е., Эмде Ф. Таблицы функций. — Физматгиз, 1959.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. — Физматгиз, 1958.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — Наука, 1974.
8. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т. III, ч. II, § 72. — Наука, 1974.
9. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. — Химия, 1970.
10. Хуанг К. Статистическая механика. — Мир, 1966.
11. Рывкин М. Ш. Физика. // Изв. вузов 5, 110 (1971).
12. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. — Мир, 1966.
13. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. — Наука, 1971.
14. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. — Физматгиз, 1962.
15. Румер Ю. Б. // ЖЭТФ 18, 1081 (1948).
16. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. — Мир, 1965.
17. Румер Ю. Б. // ЖЭТФ 38, 1899 (1960).
18. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — Наука, 1976.
19. Халатников И. М. Теория сверхтекучести. — Наука, 1971.
20. Фейнман Р. Статистическая механика. — Мир, 1975.
21. Шриффер Дж. Теория сверхпроводимости. — Наука, 1970.
22. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В. Новый метод в теории сверхпроводимости. — Изд. АН СССР, 1958.
23. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — Наука, 1971.
24. Эйнштейн А. Собрание трудов. Т. 3, 164. — Наука, 1966.
25. Левин М. Л., Рытов С. М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. — Наука, 1967.
26. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. — Мир, 1973.
27. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. — Мир, 1973.
28. Ахизер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. Спиновые волны. — Наука, 1967.
29. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т. I, гл. VI, § 2. — Наука, 1974.
30. Исихара А. Статистическая физика. — Мир, 1973.
31. Дыхне А., Румер Ю. Б. // УФН XXV, 1, 101 (1961).

32. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. — Наука, 1975.
33. *Квантовая теория поля и физика фазовых переходов: Сб. статей.* — Мир, 1975.
34. *Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М.* Устойчивость и фазовые переходы. — Мир, 1973.
35. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. — Наука, 1973.
36. *Кемпфер Ф.* Основные положения квантовой механики. — Мир, 1967.
37. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. — Гостехиздат, 1953.
38. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. — Гостехиздат, 1946.
39. *Гуров К. П.* Основания кинетической теории. — Наука, 1966.
40. *Силин В. П.* Введение в кинетическую теорию газов. — Наука, 1971.
41. *Либов Р.* Введение в теорию кинетических уравнений. — Мир, 1974.
42. *Ландау Л. Д.* Собрание трудов. Т. 2, 7. — Наука, 1969.
43. *Шафранов В. Д.* // Сб. науч. тр. „Вопросы теории плазмы“. — Госатомиздат, 1963. — Вып. 3, § 5, с. 39.
44. *Ландау Л. Д.* Собрание трудов. Т. 1, 199. — Наука, 1969.
45. *Коган М. Н.* Кинетика разреженного газа. — Наука, 1967.
46. *Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики. — Изд. АН СССР, 1950.
47. *Плоткин И. Р.* // ЖЭТФ **20**, 11 (1950).
48. *Натансон И. П.* Теория функций вещественной переменной. — Наука, 1974.
49. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. — Мир, 1964.
50. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — Мир, 1973.
51. *Эйген М.* Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. — Мир, 1973.
52. *Боголюбов Н. Н.* Journ. Phys. USSR **9**, 23 (1947); Изв. АН СССР, сер. физ. VI, № 1, 77 (1947).

ОБ АВТОРАХ КНИГИ

Юрий Борисович РУМЕР (1901—1985 гг.)

Поступив в 1917 г. в Петроградский университет, Ю.Б. Румер перешел через год в Московский университет, который окончил в 1924 г. (В 1919—1921 гг. он был рядовым Красной Армии, переводчиком советской миссии в Персии.)

С 1927 г. Юрий Борисович продолжает образование и работает в Германии. В 1929—1932 гг. он — ассистент Макса Борна в Гёттингене. Начало его научной деятельности совпало с годами становления квантовой механики. В эти годы он выполнил пионерские работы по применению методов квантовой механики и теории групп в химии (совместно с Г. Вейлем и молодыми тогда В. Гайтлером и Э. Теллером). Ученые показали, что при описании молекул со сложными связями (например, молекулы бензола) классические представления о валентности не работают, и в описании необходимо включать квантовую суперпозицию состояний. Ныне теорема и диаграммы Румера получили всеобщее признание и излагаются в учебниках по квантовой химии. Эти работы Юрий Борисович продолжал и по возвращении на родину. Они легли в основу новой отрасли науки — квантовой химии с ее наглядным упрощенным представлением — „теорией резонанса“, которая возникла как наглядная интерпретация работ Румера с соавторами. За развитие этой науки Л. Полинг получил в 1954 г. Нобелевскую премию, а в СССР в 1948 г. квантовая химия была разгромлена как „лженаука“.

В 1932 г. Юрий Борисович возвращается в Москву и по рекомендации Эйнштейна, Борна, Эренфеста и Шрёдингера становится профессором МГУ. Сотрудничество Румера с Ландау длилось всего полтора года (1937—1938 гг.), но оказалось очень плодотворным. В теории твердого тела известна формула Ландау – Румера для поглощения высокочастотного звука в диэлектриках. Рассмотренные тогда впервые процессы распада и слияния волн играют важную роль в физике волновых явлений. Ландау и Румер разработали теорию широких атмосферных ливней, возникающих при попадании частиц космических лучей в атмосферу. В этих работах идея о ливне как последовательности каскадов тормозного излучения и рождающихся электронно-позитронных пар получила строгое математическое воплощение. Эта теория лежит в основе современных исследований космических лучей.

В 1938 г. Юрий Борисович был арестован как „пособник врага народа — Ландау“ и попал в „шарашку“ (авиаконструкторское бюро, где работали заключенные). Там он работал вместе с А.Н. Туполевым, С.П. Королевым, Ю.А. Крутковым, Р.Л. Бартини и другими, возглавив „бригаду по вибрациям“. Работы Румера этого периода остались в засекреченных отчетах, некоторые результаты были позднее опубликованы его вольными коллегами (многие из которых стали членами АН СССР), без упоминания соавтора вследствие запрета на его имя. Позже Юрий Борисович рассказывал об этих работах — они были посвящены „антивибрации“ изгиб-

ных колебаний, вынужденным крутильным колебаниям сложных систем коленчатых валов, колебаниям колеса при его качении („шимми“ авиаколес).

Выйдя из 10-летнего заключения и находясь в ссылке, Румер преподает в Енисейском учительском институте, а затем переезжает в Новосибирск. Оказавшись в изоляции от коллег и научной литературы, Юрий Борисович сохранил силу духа и продолжал работу. Он разработал *пятиоптику* — способ объединения квантовой механики, электродинамики и общей теории относительности путем выхода за рамки четырехмерного эйнштейновского пространства. В то время многим физикам казалось, что это любопытная конструкция, допустимая как теоретическая фантазия, но не имеющая отношения к реальности и разумного продолжения. Но жизнь рассудила по-иному. В 80-е — 90-е гг. была разработана „теория струн“, в которой получила обоснование фиксированная размерность пространства — времени. Здесь идеи Румера обрели новую жизнь: его работы цитируются до сих пор.

После реабилитации Ю.Б. Румер отказывается от возвращения в Москву и остается в Новосибирске, где в 1957 г. создает институт радиофизики и электроники Западно-Сибирского филиала АН. Но административная работа не была его призванием, и вскоре после создания Сибирского отделения АН институт расформируется, сотрудники Румера переходят в другие институты СО. В частности, Юрий Борисович с 1967 г. возглавляет сектор в Институте ядерной физики СО АН, а созданный им теоретический отдел переходит в Институт физики полупроводников.

Румера всегда привлекали проблемы статистической физики. В проблеме Изинга — Онсагера ему удалось представить уникальное решение Онсагера в новой математической форме. Предложенный Румером изящный и эффективный способ вычисления статистических сумм для идеальных квантовых бозе- и ферми-газов во внешнем магнитном поле позволил исследовать поведение магнитной восприимчивости электронного газа при произвольных магнитных полях и температурах. Он предположил существование модельных систем, которые нельзя нагреть до температур выше некоторой предельной.

В 1965 г., вскоре после открытия генетического кода, Юрий Борисович показал, что в описании кода существенную роль играют свойства симметрии. Эта работа вызвала большой интерес биологов и биофизиков. Ответы на их запросы Румер писал на страничках в косую линейку из тетради для первого класса, он начинал их словами: „Благодарю Вас за интерес к моей первой работе по биологии“. Пионерские работы Юрия Борисовича стали существенным элементом в современном описании генетического кода.

Юрий Борисович всегда интересовался математической структурой теории; конструкции, основанные на свойствах симметрии, доставляли ему особое удовольствие. В середине 60-х гг. было показано, что так называемая унитарная симметрия играет важнейшую роль в мире элементарных частиц. Юрий Борисович быстро включился в эту деятельность, примыкавшую к его старым работам, прочел курсы лекций по данным вопросам и издал (совместно с А.И. Фетом) монографии „Теория унитарной симметрии“ (1970 г.) и „Теория групп и квантованные поля“ (1977 г.).

К числу важнейших научных результатов Ю.Б. Румера принадлежит замечательная научная атмосфера, которую он создал вокруг себя. Нельзя считать случайным, что вокруг него (в Новосибирске!) собиралось много физиков, ставших впоследствии очень известными и получивших замечательные научные результаты. Это В. Покровский, А. Паташинский, А. Казанцев, А. Дыхне, Г. Сурдутович, А. Чаплик, Б. Конопельченко, М. Энтин и др.

Румер читал курсы лекций по многим разделам теоретической физики. В 30-е годы, в период становления теоретической физики в нашей стране, лекции Юрия Борисовича в МГУ стали заметным событием в научной жизни столицы. Изданные в виде монографий „Введение в волновую механику“ (1935 г.) и „Спинорный анализ“ (1936 г.), они получили широкую известность. Лекции Юрия Борисовича в Новосибирском университете пользовались неизменной популярностью среди студентов и

научной молодежи Академгородка. Предлагаемый читателю учебник заложил прочный „термодинамический фундамент“ для нескольких поколений физиков.

Юрий Борисович был ярким многогранным человеком. Он знал и любил поэзию и литературу, имел незаурядные лингвистические способности, владел многими современными и древними языками. В круг его интересов входили философия, биология, химия, история науки и литературы. Неистощимым был его интерес к людям. Неудивительно, что Румер буквально „обрастал“ друзьями в любых условиях, куда бы ни забрасывала его судьба. Наделенный природным даром дружбы „в упор, без фарисейства“, он притягивал к себе людей самых различных характеров и интересов. В числе его друзей были Р.Л. Бартини, В. Вайскопф, В. Гайтлер, С.П. Королев, Л.Д. Ландау, М.А. Леонтович, Л.А. Люстерник, Б.С. Стечкин, И.Г. Эренбург. К этому списку можно добавить немало более молодых людей.

Моисей Соломонович (Шоломович) РЫВКИН (1919—1979 гг.)

В 1937 г. Моисей Соломонович поступил на физический факультет Ленинградского государственного университета. Еще до окончания ЛГУ он начал преподавать физику на нефизических факультетах.

Война прервала его учебу и работу в ЛГУ. С 17 июля 1941 г. Моисей Соломонович служил на фронте телефонистом кабельных линий, был ранен. Короткий промежуток времени после госпиталя использовал для окончания университета. С октября 1942 г. он вновь в армии — рядовым, а затем в должности старшины саперного отделения 215-го отдельного отряда разминирования (Третий Украинский фронт). Служа в действующей армии, Моисей Соломонович изобрел миноискатель („взрыватель радиального действия“), за что получил личную благодарность от маршала Толбухина. Демобилизован в ноябре 1945 г.

В 1946—1949 гг. М.С. Рывкин — аспирант академика В.А. Фока на кафедре теоретической физики Ленинградского государственного университета. С 1949 по 1963 гг. он работает на кафедре физики Новосибирского педагогического института. В 1953 г. он защитил в ЛГУ кандидатскую диссертацию, а в 1956 г. стал доцентом кафедры физики Новосибирского пединститута.

С 1963 г. и до конца жизни М.С. Рывкин работал на физическом факультете НГУ. Он прочел курсы физики для биологов и для геологов, курс статистической физики для физиков и др. Его любили и уважали студенты и коллеги. Сохранилось письмо пятидесяти студентов от 10 мая 1978 г. — с благодарностью за прочитанный курс лекций со словами: „Вы вкладывали в нас душу, и мы никогда не забудем Вас и Ваши лекции“.

Научный портрет М.С. Рывкина можно охарактеризовать кратко: он любил физику, занимался ею не „по долгу службы“, а вследствие неугасавшего интереса к этому миру. Поэтому Моисей Соломонович никогда не выпускал из своих рук книги по физике и постоянно решал теоретические задачи. Приехав в Академгородок в 1962 г., он познакомился с Ю.Б. Румером. С той поры творческие лаборатории Моисея Соломоновича и Юрия Борисовича были тесно связаны. Они постоянно обсуждали физические проблемы — дома, в лесу во время прогулок — везде. Одним из результатов сотрудничества двух замечательных ученых стала предлагаемая книга.