АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Я. И. ФРЕНКЕЛЬ
ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ АН СССР

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА





ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД
1948

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В настоящем издании я, во-первых, расположил в другой, значительно более логичной последовательности материал первого издания (1932 г.), разделив его на две части — общую и специальную; во-вторых, я внес в этот материал ряд существенных исправлений и дополнений; наконец, в-третьих, к этим двум частям, основанным преимущественно на материале первого издания, я прибавил третью часть, посвященную квантовой статистике, использовав при этом некоторые главы первой части моей книги «Волновая механика». Новый текст, написанный мною специально для второго издания этой книги, составляет около трети всего ее объема. Весь этот материал относится, главным образом, к вопросу теории статистического равновесия.

При этом я старался не заслонять его физической сущности сложным математическим аппаратом и не вдавался в сколько-нибудь подробный разбор экспериментального материала, довольствуясь выяснением общих закономерностей и порядков величин (последнее обстоятельство я считаю особенно важным с педагогической точки зрения). Из необозримого множества применений к различным физическим явлениям я старался выбирать наиболее важные и, вместе с тем, наиболее простые и типовые, не отвлекаясь в сторону развития вопросов, не имеющих непосредственного значения для основной темы книги.

Вопросы кинетики затрагивались мною лишь в самой ограниченной степени, главным образом, постольку, поскольку они были необходимы для уяснения механизма, которым обеспечивается установление и поддержание состояния равновесия (теория столкновений между частицами в газах, теория диффузии в растворах, жидкостях и твердых телах, теория флюктуаций).

Я. Френкель.

Август 1947 г.

ВВЕДЕНИЕ

Статистической физикой называется отдел теоретической физики, который занимается изучением систем, состоящих из очень большого числа одинаковых элементов. Сюда относятся, прежде всего, материальные тела, рассматриваемые как собрание чрезвычайно большого числа одинаковых частиц — молекул, атомов и т. д. Наряду, однако, с материальными телами, объектами статистической физики могут являться различного рода колебания или волны, не связанные непосредственно с движением частиц.

В дальнейшем мы будем рассматривать, главным образом, системы, образованные чрезвычайно большим числом одинаковых частиц одного и того же сорта или нескольких различных сортов. К таким системам принадлежат, как уже упоминалось выше, все макроскопические тела.

Эти тела изучаются не только статистической физикой, но и другими отделами теоретической физики, например, теоретической механикой и термодинамикой.

В то время, однако, как механика и термодинамика рассматривают лишь непосредственно воспринимаемые «внешние» или макроскопические свойства материальных тел, трактуя последние как сплошные среды, статистическая физика сосредоточивает свое внимание на поведении элементарных частиц, из которых построены материальные тела. Свойства этих частиц, включая сюда характер их движения и взаимодействия друг с другом, называются внутренними или «*микроскопическими*» свойствами соответствующего тела. Исходя из рассмотрения этих скрытых внутренних свойств, статистическая физика пытается вывести макроскопические свойства тела, непосредственно поддающиеся чувственному восприятию и количественному измерению. Таким образом, статистическая физика может трактоваться как основа тех научных дисциплин, которые, подобно механике и термодинамике, изучают макроскопические свойства тел, проявляющиеся в их «внешнем», непосредственно доступном нашему восприятию, поведении.

На первый взгляд может показаться, что статистическая физика представляет собой своего рода «сверхчувственную» или «метафизическую» науку, которая поворачивается спиной к опыту и наблюдению и занимается спекуляциями о поведении и свойствах недоступных опыту и наблюдению объектов, т. е. исследуемых ею «элементарных частиц». Такой взгляд на статистическую физику действительно существовал некоторое время; еще на рубеже XX столетия он ревностно защищался многими крупными учеными (например, Оствальдом и др.).

Создатели статистической физики — Клаузиус, Максвелл, Больцман — исходили из *гипотезы* о том, что материальные тела построены

из отдельных частиц — молекул, находящихся в непрерывном движении. Эти идей высказывались еще раньше Ломоносовым, но не получили должного распространения. Эта молекулярно-кинетическая гипотеза возникла в связи с установлением в первой половине XIX века механической теории теплоты (одним из создателей этой теории был сам Клаузиус). Теплота оказалась не веществом, как это предполагалось ранее, а видом движения, за счет которого она может получаться и в которое может превращаться. Носителями этого движения, воспринимаемого нами в форме тепловой энергии, должны являться те самые молекулы и атомы, существование которых было установлено в процессе развития атомистической теории в химии. Физика «оживила» эти химические атомы и молекулы, приписав им особого рода движение, которым обусловливаются тепловые свойства тел, изменение их агрегатного состояния и даже химические превращения.

Не имея никаких непосредственных сведений о числе элементарных частиц, их размерах, силах взаимодействия и характере движения, создатели статистической физики пытались добыть эти сведения, исходя из рассмотрения макроскопических свойств материальных тел, путем проверки и уточнения тех или иных гипотетических представлений. Исходным пунктом послужили при этом свойства газообразных тел, которые удалось объяснить при помощи простейших представлений о свободном движении молекул, нарушаемом их столкновениями со стенками сосуда, содержащего газ, и друг с другом. Кинетическая теория газов дала возможность определить порядок величины размеров и числа молекул (путем сравнения теоретических формул для теплопроводности и вязкости газов с экспериментальными данными). Эти косвенные определения были подтверждены в начале нашего века рядом непосредственных определений, основанных на изучении элементарных эффектов, т. е. эффектов, производимых отдельными молекулами, атомами и электронами. Изучение этих элементарных эффектов, связанных обычно с наличием у отдельных частиц электрического заряда, который позволяет сообщать им очень большие скорости, составляет основную особенность современной «атомной» физики, отличающую ее от физики классической, в которой *непосредственно* исследовались лишь макроскопические свойства материи. Именно с рождением современной атомной физики связано закрепление позиций, завоеванных чисто теоретическим путем молекулярно-кинетической гипотезой в XIX веке.

С этого момента молекулярно-кинетическая гипотеза становится прочно обоснованной теорией, которая стремится объяснить и количественно описать все наблюдаемые макроскопические явления, исходя из рассмотрения движения и взаимодействия громадного числа неизменных элементарных частиц. То обстоятельство, что частицы эти одинаковы, а число их огромно, обусловливает возможность и необходимость применения *статистических* методов описания взамен чисто аналитических методов, которыми пользуется, например, обычная макроскопическая механика. Аналитическое описание движения какой-либо системы частиц сводится к определению изменения их координат и скоростей в зависимости от времени. Статистическое описание имеет гораздо более суммарный характер. Оно сводится к определению *числа* (одинаковых) частиц, находящихся в том или ином «состоянии движения», или, как говорится, в той или иной его «фазе», в зависимости от времени. При этом вместо определенной фазы движения приходится рассматривать некоторый конечный «фазовый промежу-

ток», которому соответствует весьма малое, но все же конечное число частиц.

Особенность статистического метода не ограничивается, однако, указанным обстоятельством. Число частиц, находящихся в заданном фазовом промежутке, меняется со временем чрезвычайно быстро и притом неправильно. За весьма малый, по сравнению с обычными макроскопическими масштабами, промежуток времени одни частицы выходят за пределы фазового промежутка, другие, наоборот, попадают в него извне. Проследить во всех деталях за всеми этими изменениями представляется делом невозможным с теоретической точки зрения и ненужным с точки зрения практической, поскольку изменения, протекающие за весьма малые промежутки времени, все равно не поддаются наблюдению.

Поэтому в статистической физике рассматривается не фактическое распределение частиц по состояниям или фазовым промежуткам в каждый момент времени, а лишь среднее распределение за промежутки времени, достаточно малые по сравнению с макроскопическими интервалами (как, например, секунда) и, вместе с тем, достаточно большие для того, чтобы сгладить случайные (неправильные) отклонения числа частиц, находящихся в каждом отдельном фазовом промежутке, в ту или иную сторону, но не исказить систематического изменения этого числа, если подобное изменение имеет место в действительности. Заметим, что указанные выше случайные отклонения называются обычно *флюктуациями.*

С подобного рода флюктуациями приходится иметь дело при всякого рода статистических подсчетах не только в области физики.

Сглаживая исследуемые изменения (в числе частиц, находящихся в том или ином фазовом промежутке) путем усреднения по достаточно малым промежуткам времени, статистическая физика должна дополнять полученные таким образом результаты путем оценки флюктуаций; эта оценка составляет весьма существенную задачу теории.

Таким образом, статистическая физика дает, с одной стороны, усредненные значения различных макроскопических величин (например, давления газа или плотности его), освобожденные от влияния флюктуаций, а с другой,—оценивает влияние последних на возможные отклонения этих макроскопических величин от их средних значений.

Усредненные, т. е. освобожденные от флюктуаций, значения числа частиц, находящихся в различных фазовых промежутках, обнаруживают, вообще говоря, некоторое систематическое изменение, соответствующее общему характеру макроскопического процесса, наблюдаемого в рассматриваемой системе. Если последняя предоставлена самой себе, то она, в конце концов, приходит в состояние внешнего покоя, при котором все макроскопические параметры системы остаются неизменными во времени.

С микроскопической точки зрения этому состоянию внешнего покоя соответствует такое движение элементарных частиц, при котором распределение их по различным фазовым промежуткам испытывает лишь флюктуации в указанном выше смысле. Такого рода состояние можно сравнить с «толкучкой» (т. е. состоянием толпы людей, толкущихся, например, на рыночной площади). На каждом небольшом участке площади («фазовый промежуток») происходит при этом непрерывная смена людей («частиц»): одни уходят, другие приходят

на их место, причем число людей, находящихся на рассматриваемом участке, то возрастает, то убывает («флюктуация»), оставаясь в среднем неизменным для любого участка.

Рассматриваемое с микроскопической точки зрения состояние внешнего покоя называется состоянием «статистического равновесия». Изучение такого рода равновесных состояний составляет основную задачу статистической физики; той же самой задачей, но с макроскопической точки зрения, занимается и термодинамика. Развивавшаяся ранее самостоятельно термодинамика является в настоящее время лишь макроскопической интерпретацией тех закономерностей, которые характеризуют состояние статистического равновесия соответствующих систем и изменение этого состояния при очень медленном изменении различных макроскопических параметров (например, объема, температуры и т. д.).

Более общая задача статистической механики, связанная с изучением изменений в макроскопическом состоянии материальных систем (в частности, таких изменений, которые соответствуют приближению к состоянию равновесия), рассматривается так называемой «кинетикой», или точнее, «статистической кинетикой». Последняя представляет собой, в сущности говоря, общую часть статистической физики, тогда как учение о статистическом равновесии является частным или, вернее, предельным случаем (подобно тому, как учение о равновесии в обычной механике, или «статика», является частным случаем учения о движении, или динамики).

Преобладающее значение в статистической физике имеют в настоящее время вопросы статистического равновесия («статистической статики»); кинетические вопросы разработаны сравнительно слабо; систематическая их разработка является одной из насущнейших проблем современной теоретической физики.

Статистическое равновесие можно трактовать как результат взаимной компенсации (в среднем за не слишком малые промежутки времени) процессов, направленных попарно в противоположные стороны. Частицы, находившиеся первоначально в данном фазовом участке, не пребывают в нем вечно, но все время из него уходят, а на их место приходят новые из соседних участков, причем в случае равновесия убыль, в среднем, равна пополнению. В особенно наглядной форме этот принцип, называемый «принципом детального равновесия», выявляется в случае так называемых гетерогенных, а также химических равновесий. Представим себе, например, закрытый сосуд, содержащий какую-нибудь жидкость, а над нею ее «насыщенный», т. е. находящийся с нею в статистическом равновесии, пар. Это равновесие означает, что количество жидкости и пара остается неизменным во времени. В основе этой неизменности лежат, однако, два процесса, направленные в противоположные стороны; испарение жидкости и конденсация пара. Давление насыщенного пара может быть определено из условия взаимной компенсации этих двух процессов. Такого рода методы определения равновесия (как в гетерогенной, так и в гомогенной системе), основанные на исследовании скоростей противоположно направленных процессов, называются *кинетическими*. Пользуясь этими методами, легко, в принципе, перейти от частного случая статистического равновесия к общему случаю кинетики.

Трудность заключается, однако, в определении скорости каждого из рассматриваемых процессов в отдельности. Теория статистического равновесия оперирует обычно не этими кинетическими методами

но более простым методом, основанным на возможности формулировать условия статистического равновесия в виде некоторого общего закона, характеризующего «стационарное», т. е. не меняющееся со временем (помимо неизбежных флюктуаций) распределение частиц рассматриваемой системы по различным фазовым участкам. Закон этот, в общей своей форме данный Больцманом, может быть строго обоснован лишь с помощью кинетического метода (Н-теорема Больцмана в случае газов). Его своеобразная особенность заключается в том, что он не содержит явно величин, характеризующих скорости противоположных процессов. Это обусловливается общим принципом механики — принципом элементарной обратимости движения, или, в рассматриваемом случае, обратимости различных элементарных процессов (в смысле их течения во времени).

Принцип элементарной обратимости находится, на первый взгляд, в вопиющем противоречии с необратимостью макроскопических процессов в материальных системах. Предоставленные самим себе, эти системы либо пребывают в состоянии равновесия, если оно существовало вначале, либо постепенно приближаются к нему, если оно было нарушено. Больцман вскрыл статистический характер этой макроскопической необратимости, сведя ее к преобладанию в *среднем,* т. е. *без учета флюктуаций,* процессов, идущих в сторону приближения к равновесию, над процессами противоположного направления. Это преобладание не является абсолютным и непреложным, но лишь *вероятным,* притом тем более вероятным, чем больше отклонение от равновесного распределения. Не следует при этом забывать, что «равновесное распределение» не остается строго неизменным; оно все время нарушается флюктуациями, идущими спонтанно в разные стороны и в среднем компенсирующимися. Исходное неравновесное состояние можно также трактовать как аномально большую флюктуацию, не имеющую, однако, спонтанного характера, но вызванную каким-либо вмешательством извне.

Последовательное развитие статистической теории невозможно без введения понятия *вероятности,* связанного с неизбежной неполнотой нашего описания микроскопического состояния системы. Не зная точно во всех подробностях ее начального состояния, т. е. положений и скоростей всех образующих ее частиц в некоторый момент времени t, мы, очевидно, не можем однозначно определить состояние системы в какой-либо последующий или предыдущий момент. Поэтому все наши высказывания на этот счет должны неизбежно иметь вероятностный (или, как говорят, «статистический»), а не абсолютный характер. Если система первоначально находится в состоянии, сильно отклоняющемся от равновесного, то процессы, приближающие ее к этому равновесному состоянию, должны быть значительно более вероятными, чем процессы, удаляющие ее от последнего. Однако, при этом не исключена возможность преобладания (временного) процессов второго рода над процессами первого рода. Практически, впрочем, эта возможность никогда не реализуется, если не учитывать флюктуаций.

Понятие вероятности должно применяться не только к макроскопическим процессам, но, как показал Больцман, и к макроскопическим *состояниям.* Данное макроскопическое состояние можно рассматривать, как результат очень большого числа эквивалентных (т. е. макроскопически не отличимых) распределений частиц по различным фазовым участкам (т. е. различным индивидуальным состояниям). Число

таких распределений и является, по Больцману, мерой вероятности соответствующего макроскопического состояния. Состоянию статистического равновесия соответствует при этом *максимальная вероятность*, совместимая с данным значением общей энергии системы. С этой точки зрения приближение изолированной материальной системы, находившейся первоначально в неравновесном состоянии, к состоянию статистического равновесия, можно трактовать, как эволюцию ее в сторону *возрастания вероятности ее состояния*. При этом, однако, необходимо помнить, что увеличение вероятности со временем является не непреложным абсолютным законом, но лишь законом вероятным; увеличение вероятности является лишь вероятным, а не неизбежным ее изменением.

В XIX веке понятие вероятности состояний, фигурирующее в статистической физике, считалось понятием привходящим, отнюдь не вытекающим из законов изменения этих состояний во времени. Считалось несомненным, что в основе этого изменения лежат те же самые законы механики, которыми определяется макроскопическое движение материальных тел, — законы, которые при точном задании начального состояния определяют однозначным образом состояние движения рассматриваемых тел в любой момент времени. Таким образом, неконтролируемый или статистический характер макроскопических процессов относился целиком за счет неопределенности *начального состояния системы,* тогда как изменение этого состояния во времени определялось, в принципе, однозначным или, как говорится, строго *детерминированным* образом, по законам классической, т. е. макроскопической механики.

На рубеже XX столетия вопрос о применимости этих законов к элементарным макроскопическим процессам пришлось подвергнуть пересмотру в связи с развитием теории квантов.

Возникнув как теория атомистической структуры лучистой энергии (Планк 1900 г., Эйнштейн 1905 г.), теория квантов начала вскоре внедряться в область механики. При этом она сводилась вначале к дополнительным условиям, характеризующим постоянные (первые интегралы) движения, например, энергию, момент количества движения и его проекцию в случае движения частицы (в частности, электрона в центральном поле; Бор 1913 г.). Дальнейшее развитие квантовой теории пошло по линии слияния корпускулярных и волновых представлений. Прототипом этого слияния явилась эйнштейновская теория световых квантов, как частиц (фотонов), связанных со световыми волнами, во-первых, в отношении «качества» света (энергия и количество движения частиц соответствуют частоте и волновому числу) и, во-вторых, в отношении интенсивности, которая на корпускулярном языке определяется плотностью частиц, а на волновом — квадратом амплитуды колебаний. Эта двойственность была в 1924 г. распространена де-Бройлем на все явления материального мира. В настоящее время в пределах нерелятивистской теории, которая в большинстве случаев дает достаточное приближение к действительности, все эти явления описываются, исходя из рассмотрения особого рода волн (в трехмерном или многомерном и конфигурационном пространстве), определяемых дифференциальным уравнением Шредингера. Последнее соответствует классическому уравнению Гамильтона, причем значения волновой функции, определяемой этим уравнением, используются для вычисления *вероятности* различных корпускулярных состояний, — в частности, того или иного расположения частиц системы.

Наиболее существенное значение этого обстоятельства заключается в том, что понятие вероятности вторгается в статистическую теорию не вследствие *практической* невозможности точно описать начальное состояние исследуемой системы (в виду ее чрезвычайной сложности), но вследствие *принципиальной* невозможности подобного описания, связанного с одновременным заданием координат и скоростей частиц системы. Характеристика ее движения на основе соответствующей волновой функции приводит к тому, что уточнение координат какой-либо частицы или системы частиц связано с уменьшением точности в определении их скоростей (соотношение неопределенности Гейзенберга). При этом начальная неточность в определении состояния с течением времени неизбежно увеличивается («расплывание» волновых пакетов).

Если, с одной стороны, состояние какой-либо системы частиц описывается в квантовой механике менее точно, чем в механике классической, то, с другой стороны, энергия, так же, как и ряд других постоянных движений, принимают фиксированные, дискретные значения, поскольку частицы остаются связанными друг с другом. Эта дискретность обнаруживается особенно отчетливо при низких температурах, а при достаточно высоких — оказывается практически незаметной.

Другая характерная особенность квантовой статистики связана с принципиальной неотличимостью одинаковых частиц (элементарных, а отчасти и неэлементарных). В классической механике такие частицы отличаются своими начальными положениями, причем это различие может быть сохранено на все времена, исходя из непрерывности движения частиц в пространстве. Поскольку в квантовой механике подобная «слежка» за каждой индивидуальной частицей является невозможной, отличать одинаковые частицы друг от друга представляется принципиально невозможным. Поэтому, система одинаковых частиц (электронов, фотонов, атомов гелия и т. д.) должна описываться таким образом, чтобы перестановка двух или более частиц не сказывалась на результате. Этот принцип «обезлички» приводит к подразделению всех частиц, встречающихся в природе, на два класса, которые можно было бы назвать «четными» и «нечетными».

В случае «четных» частиц волновая функция, описывающая движение образуемой ими системы, является симметричной по отношению ко всем ним, тогда как в случае нечетных частиц она является антисимметричной (т. е. меняет свой знак при перестановке любой пары частиц). В обоих случаях вероятность той или иной конфигурации системы, измеряемая квадратом волновой функции (или, точнее, ее модуля), оказывается симметричной функцией, т. е. не зависит от той или иной индивидуализации частиц.

При приближенном рассмотрении движения системы одинаковых частиц под влиянием сил взаимодействия между ними, последние могут быть заменены некоторым эффективным («самосогласованным») внешним силовым полем. При этом состояние системы в целом может быть охарактеризовано числами N_1, N_2 .... частиц, находящихся в различных квантованных индивидуальных состояниях. В случае нечетных частиц, к которым, в частности, принадлежат электроны, эти числа распределения принимают значения, равные 0 или 1, тогда как в случае четных частиц (фотонов, атомов гелия) эти числа принимают любые целые не отрицательные значения. В первом случае говорят о статистике Паули или Ферми — Дирака, а во втором — о статистике

Бозе — Эйнштейна. При низких, а часто и средних температурах эти «квантовые статистики» приводят к распределениям, существенно отличающимся от классического распределения Больцмана (для отдельных частиц), переходя в последнее при достаточно высоких температурах.

Эти различия в статистике не приводят, однако, к каким-либо изменениям в термодинамике, т. е. в характере термодинамических соотношений, изменяя лишь форму зависимости различных термодинамических величин от «внешних» или «макроскопических» параметров — температуры, давления и т. п. Своеобразие свойств материальных систем, образованных большим числом одинаковых частиц, описываемых с помощью квантовой механики и квантовой статистики, по сравнению с теми свойствами, которые вытекают из классической механики и связанной с ней классической статистики, полностью объясняется дискретностью квантованных уровней энергии (для отдельных частиц) и эффектом обезлички — по четному (симметричному) или нечетному (антисимметричному) принципу.

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ГЛАВА I

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТОЧЕК

§ 1. Континуум экземпляров и фазовое пространство

В отличие от аналитической механики, изучающей движение материальных точек при заданных начальных условиях, например, заданных значениях начальных координат и скоростей, статистическая механика рассм атривает *движение очень большого числа одинаковых частиц (или систем)* под влиянием одних и тех же сил, но при различных начальных условиях. Одинаковые частицы (или системы) можно рассматривать при этом, как различные экземпляры одной и той же частицы (или системы), движущиеся без всякого взаимодействия друг с другом.

Если для различных экземпляров начальные условия бесконечно мало отличаются друг от друга, то и двжение этих экземпляров должно весьма мало отличаться одно от другого. Отличие «экземпляров» статистической механики от реальных объектов заключается в отсутствии взаимодействия между ними. Статистическая механика оперирует, таким образом, с некоторыми «идеальными» множествами, в которых отсутствует взаимодействие между отдельными тождественными между собой экземплярами.

Подобным «идеализированным» множеством является идеальный газ, т. е. всякий достаточно разреженный газ, поскольку последний рассматривается без учета взаимодействия между его частицами.

Вместо идеального газа можно рассматривать еще более идеализированную систему, состоящую из бесконечно большого числа экземпляров одной и той же частицы, начальные координаты и скорости которых изменяются *непрерывным образом* в некоторых конечных или даже бесконечных интервалах. Подобное множество мы будем называть в дальнейшем *континуумом экземпляров*. Относящихся к нему выводы могут быть с значительным приближением применены к идеальному газу, трактуемому как дискретное собрание большого, но все же конечного числа экземпляров.

В настоящей главе мы ограничимся рассмотрением простейших материальных частиц, которые мы будем трактовать как материальные точки, характеризуемые их массой m. Движение подобной материальной частицы определяется тремя дифференциальными уравнениями второго порядка:

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=F_x(x,y,z);\qquad m\frac{d^2y}{dt^2}=F_y(x,y,z);\qquad m\frac{d^2z}{dt^2}=F_z(x,y,z),\quad (1)$$

где x, y, z — координаты частицы, t — время F_x, F_y, F_z — проекции действующей на нее силы. Последние мы будем считать заданными функциями координат, не зависящими от времени. Таким образом, мы будем представлять себе, что движение частицы или всех ее экземпляров происходит в заданном неизменном силовом поле.

Уравнения (1) сами по себе еще не определяют движения частицы. Это движение становится вполне определенным лишь в том случае, если мы зададим значения координат x, y, z и слагающих скорости $\frac{dx}{dt}=\dot{x}$, $\frac{dy}{dt}=\dot{y}$, $\frac{dz}{dt}=\dot{z}$ в некоторый начальный момент времени t_0. Зная эти шесть величин, мы можем путем интегрирования уравнений (1) определить их значения для любого последующего или предыдущего момента.

С этой точки зрения можно сказать, что механическое состояние частицы определяется в любой момент времени t ее положением и скоростью, т. е. *шестью* величинами $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ (а не только лишь тремя координатами x, y, z, как кажется на первый взгляд). Совокупность этих шести величин можно трактовать как координаты различных точек в некотором фиктивном пространстве шести измерений, которое в дальнейшем мы будем называть *фазовым пространством или фазовой протяженностью.*

Вместо того, чтобы говорить о положении и скорости частицы в обыкновенном трехмерном пространстве, мы можем говорить об одном лишь положении ее в шестимерном фазовом пространстве. Дифференцируя по времени шесть координат, характеризующих это положение:

$$r_1=x,\quad r_2=y,\quad r_3=z,\quad r_4=\dot{x},\quad r_5=\dot{y},\quad r_6=\dot{z},$$

мы получим шесть слагающих скорости частиц в фазовом пространстве:

$$\dot{r}_1=\dot{x},\quad \dot{r}_2=\dot{y},\quad \dot{r}_3=\dot{z},\quad \dot{r}_4=\ddot{x},\quad \dot{r}_5=\ddot{y},\quad \dot{r}_6=\ddot{z},$$

из коих первые три совпадают со слагающими скорости в обычном смысле, а последние три — со слагающими обыкновенного ускорения. Наличие соотношений $\dot{r}_1=r_4$, $\dot{r}_2=r_5$, $\dot{r}_3=r_6$ нисколько не мешает нам рассматривать шесть координат $r_1,\ldots,r_6$ как независимые переменные, поскольку они характеризуют состояние частицы. При этом определение ее движения сводится к определению зависимости этих координат от времени, согласно шести дифференциальным уравнениям 1-го порядка:

$$\left.\begin{aligned} &\dot{r}_1=r_4,\quad \dot{r}_2=r_5,\quad \dot{r}_3=r_6\\ &\dot{r}_4=F_x(r_1,r_2,r_3),\quad \dot{r}_5=F_y(r_1,r_2,r_3),\quad \dot{r}_6=F_z(r_1,r_2,r_3)\end{aligned}\right\}, \tag{2}$$

которые эквивалентны трем уравнениям 2-го порядка (1).

В качестве простейшего примера описания движения частицы в фазовом пространстве рассмотрим случай одномерного движения в направлении оси X под действием «квази-упругой» силы, т. е. силы притяжения $F=-kx$, направленной к началу координат O.

Фазовое пространство сводится при этом к двухмерной протяженности, которую мы можем представить графически в виде плоскости, например плоскости чертежа, выбрав прямую r_1, представляю-

щую ось X в качестве абсциссы, а прямую r_2, представляющую скорость $\dot{x}$, в качестве ординаты.

Колебательное движение частицы вдоль оси X представится при этом вращательным движением изображающей ее точки на диаграмме (r_1, r_2) по эллипсу, определяемому уравнением

$$\frac{r_1^2}{\frac{2H}{m}} + \frac{r_2^2}{\frac{2H}{m}} = 1,$$

которое представляет собой не что иное, как уравнение сохранения энергии частицы

$$H = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

(потенциальная энергия, соответствующая силе $F = -kx$, равна, как известно, $\frac{1}{2} kx^2$). Направление вращения по этому эллипсу должно происходить по часовой стрелке, что соответствует отрицательному значению скорости при возвращении частицы в положение равновесия после максимального отклонения в положительную сторону (рис. 1). Скорость этого вращения может быть легко вычислена из уравнений $\dot{r}_1 = r_2$ и $\dot{r}_2 = -kr_1$. Заметим, что площадь эллипса, описываемого частицей (или, вернее, изображающей ее на нашей фазовой диаграмме точкой), равна

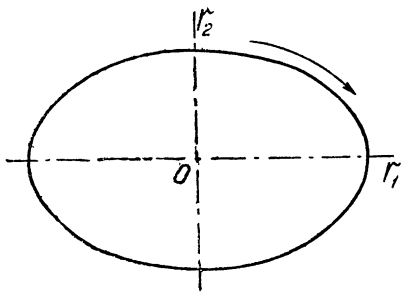


Рис. 1

$$S = \pi \sqrt{\frac{2H}{m}} \cdot \sqrt{\frac{2H}{k}} = \frac{2\pi H}{\sqrt{mk}},$$

т. е. прямо пропорциональна полной энергии движения H.

В общем случае частицы, движущейся в трехмерном пространстве x, y, z, мы должны были бы построить шестимерную фазовую диаграмму.

Этого мы, конечно, не можем сделать; однако ничто не мешает нам рассуждать о подобной диаграмме, пользуясь геометрическим языком и теми неполными, но наглядными представлениями, которые соответствуют простейшей двухмерной диаграмме.

Возвращаясь от отдельной частицы к множеству ее экземпляров, мы будем представлять себе, что последние непрерывно заполняют фазовое пространство.[1] При этом движение каждого экземпляра в фазовом пространстве происходит так, что траектория его никогда не пересекается с траекторией другого экземпляра (ибо при совпадении в одной точке эти траектории должны были бы совпадать на всем своем протяжении). Экземпляры, находившиеся в некоторый момент в бесконечно близких точках фазовой протяженности, будут всегда оставаться бесконечно близкими друг к другу.

[1] Это означает, что координаты и слагающие скорости могут изменяться при переходе от одного экземпляра к другому непрерывно и притом независимо друг от друга.

Другими словами, однозначное и непрерывное распределение экземпляров в фазовом пространстве будет всегда оставаться однозначным и непрерывным.

Для характеристики этого распределения примем во внимание какой-нибудь совершенно произвольный элемент объема фазового пространства $\delta\gamma$, который можно определить как произведение шести бесконечно малых величин:

$$\delta r_1,\quad \delta r_2,\quad \delta r_3,\quad \delta r_4,\quad \delta r_5,\quad \delta r_6,$$

т. е.

$$\delta\gamma = \delta x\,\delta y\,\delta z\,\delta\dot{x}\,\delta\dot{y}\,\delta\dot{z} \tag{3}$$

и, принимая общее число экземпляров во всем фазовом пространстве за единицу, определим относительное число экземпляров в рассматриваемом элементе объема формулой

$$\delta n = f\cdot\delta\gamma, \tag{4}$$

где f — некоторая однозначная и непрерывная функция всех шести координат $r_1,\ldots,r_6$ и, кроме того, времени t. Видом этой функции, которую мы будем называть плотностью экземплярного континуума в фазовом пространстве или просто *фазовой плотностью,* и характеризуется то или иное распределение экземпляров. Эта плотность нормируется согласно условию:

$$\int f\,\delta\gamma = 1, \tag{5}$$

где интегрирование должно быть распространено по всему (доступному) объему фазовой протяженности.

Заметим, что нахождение некоторого экземпляра в элементе объема $\delta\gamma$ обозначает, что пространственные координаты и соответствующие слагающие скорости этого экземпляра лежат в некоторых бесконечно малых интервалах:

x — в интервале между r_1 и $r_1+\delta r_1$
y — „ „ „ r_2 „ $r_2+\delta r_2$
. . . . . .
$\dot{z}$ — в интервале между r_6 и $r_6+\delta r_6$.

При этом значение функции f в формуле (4) берется для одной из точек объема $\delta\gamma$, например для точки $r_1,\ldots,r_6$.

Заметим далее, что эта функция может быть выбрана совершенно произвольно для какого-нибудь начального момента времени $t=t_0$, но что тем самым, в связи с уравнениями движения (2), определяется однозначно ее зависимость от координат $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_6$ для всякого иного — последующего или предыдущего — момента времени t. Определение этой зависимости, точнее зависимости f от шести координат $r_1,\ldots,r_6$ и от времени t, принципиально совершенно эквивалентно интегрированию уравнений (2) при произвольных начальных условиях. В частности, последние можно выбрать таким образом, чтобы в момент $t=t_0$ функция f была отлична от нуля лишь вблизи некоторой точки P_0 фазового пространства или даже в пределе — в одной лишь точке P_0. В этом случае в каждый момент времени t функция f будет отлична

от нуля также в одной лишь точке P; движением последней будет определяться движение частицы, находившейся первоначально в точке (т. е. в состоянии) P_0. Мы возвращаемся, таким образом, к обычной постановке вопроса о движении, относящейся к аналитической механике.

Задача статистической механики заключается в определении функции f, т. е. плотности распределения экземпляров в фазовом пространстве при произвольном начальном распределении, т. е. при произвольной зависимости f от координат в начальный момент $t = t_0$.

Вместо того, чтобы решать вопрос о движении каждого экземпляра в отдельности, исходя из его начального положения в фазовом пространстве, так как это делает аналитическая механика, — статистическая механика решает сразу вопрос о движении всей совокупности экземпляров, причем подлежащими определению величинами являются не координаты каждого экземпляра, как функции времени, а одна лишь фазовая плотность f, определяемая как функция семи независимых переменных, а именно шести координат $r_1, \ldots, r_6$ и времени t.

§ 2. *Зависимость плотности экземплярного континуума в фазовом пространстве от времени (теорема Лиувилля)*

Теория движения континуума экземпляров в фазовом пространстве в известной степени аналогична обычной теории движения «сплошных сред» и, в частности, механике «идеальной жидкости», рассматриваемой как совокупность бесконечно малых частиц, непрерывно заполняющих обычное трехмерное пространство (или некоторую его часть). В последнем случае мы имеем дело не с воображаемыми экземплярами, а с частицами, действующими друг на друга, причем это взаимодействие характеризуется при помощи гидростатического давления и сил внутреннего трения.

Оставляя эти силы в стороне, мы имеем для характеристики «сплошной» жидкости следующие величины: во-первых, плотность и, во-вторых, три слагающие скорости каждой частицы:

$$v_x = \dot{x}, \quad v_y = \dot{y}, \quad v_z = \dot{z}.$$

Последние величины, так же как и плотность, определяются как функции трех координат x, y, z и времени t. Определяя скорость как функцию координат (и времени), мы при этом имеем в виду не *какую-нибудь определенную частицу*, а какую-то безымянную частицу, которая в данный момент времени находится в рассматриваемой точке, или, вернее, проходит через эту точку. Зная зависимость скорости от координат и времени, нетрудно перейти от определенных точек пространства к определенным частицам жидкости и проследить перемещение последних в пространстве с течением времени.

Задача гидродинамики заключается в определении функций v_x, v_y, v_z при помощи уравнений движения, в которые входят производные от слагающих скорости по времени, и «уравнения сплошности», выражающего закон сохранения материи (а также некоторого соотношения между p и ρ).

В случае движения континуума экземпляров в фазовом пространстве зависимость (шести) слагающих скорости от (шести) координат может считаться заранее известной из уравнений (2). Остается таким образом составить лишь уравнение сплошности, т. е. уравнение, выра-

жающее принцип сохранения числа экземпляров, участвующих в движении. К решению этого уравнения и сводится основная задача статистической механики в рассматриваемом нами случае.

Составим сначала уравнение слошности для обыкновенной жидкости; от него уже нетрудно перейти к аналогичному уравнению для нашего континуума экземпляров в фазовом пространстве.

Выделим в жидкости объем τ, ограниченный замкнутой поверхностью σ. Разобьем всю поверхность на бесконечно малые элементы $d\sigma$ и проведем к ним внешние нормали $\mathbf{n}$ (рис. 2). Если скорость течения жидкости у площадки $d\sigma$ равна $\mathbf{v}$, то количество ее, вытекающее за единицу времени через эту площадку, выразится произведением: $\rho v \cos(\widehat{\mathbf{n}, \mathbf{v}}) d\sigma = \rho v_n d\sigma$, где v_n обозначает проекцию $\mathbf{v}$ на $\mathbf{n}$ (т. е. высоту цилиндрика с основанием $d\sigma$ и с наклонной образующей v_n).

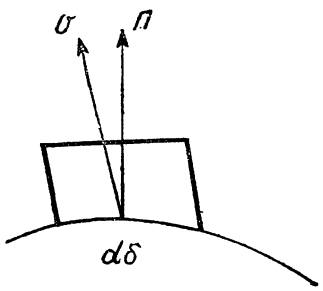


Рис. 2

Полное количество жидкости, вытекающей из замкнутой поверхности за единицу времени, представится интегралом от этого выражения, распространенным по поверхности σ:

$$\int_\sigma \rho v_n \, d\sigma.$$

Преобразуя этот поверхностный интеграл в объемный с помощью формулы Гаусса, находим:

$$\int_\sigma \rho v_n \, d\sigma = \int_\tau \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) \, d\tau.$$

Так как, с другой стороны, количество (т. е. масса) жидкости, вытекающей из объема τ, должно равняться уменьшению количества жидкости в этом объеме (за единицу времени), то мы получаем в качестве математического выражения закона сохранения материи (или, точнее, массы) равенство

$$\int_\tau \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) \, d\tau = -\frac{d}{dt} \int_\tau \rho \, d\tau = -\int_\tau \frac{\partial \rho}{\partial t} \, d\tau.$$

Равенство это должно быть справедливо для любого объема, поэтому

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div}(\rho \mathbf{v})$$

или в координатах

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho v_z)}{\partial z} = 0. \tag{6}$$

Уравнение (6) и носит название уравнения *сплошности*.

Если слагающие скорости v_x, v_y, v_z являются известными, то его можно рассматривать как уравнение, служащее для определения объемной плотности ρ.

Перейдем теперь к определению фазовой плотности f, для чего составим аналогичное дифференциальное уравнение в шестимерном фазовом пространстве.

Это шестимерное уравнение сплошности должно, очевидно, иметь следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{k=1}^{6} \frac{\partial (f\dot{r}_k)}{\partial r_k} = 0$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{k=1}^{6} \frac{\partial f}{\partial r_k} \cdot \dot{r}_k + f \sum_{k=1}^{6} \frac{\partial \dot{r}_k}{\partial r_k} = 0;$$

но, согласно уравнениям движения (2), мы имеем:

$$\frac{\partial \dot{r}_k}{\partial r_k} = 0 \qquad k = 1, \ldots, 6, \tag{7}$$

так как скорости $\dot{r}_1$, $\dot{r}_2$, $\dot{r}_3$ равны координатам r_4, r_5, r_6, а скорости $\dot{r}_4$, $\dot{r}_5$, r_6 зависят только лишь от координат r_1, r_2, r_3. Таким образом уравнение (6) приводится к виду

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{k=1}^{6} \frac{\partial f}{\partial r_k} \cdot \dot{r}_k = 0 \tag{8}$$

или

$$\frac{df}{dt} = 0, \tag{8а}$$

где полная производная по времени $\frac{d}{dt}$ в отличие от частной $\frac{\partial}{\partial t}$ означает, что изменение f относится не к определенной точке пространства, *а к определенному экземпляру,* находившемуся в этой точке в момент t, но в следующий момент $t + \Delta t$ находящемуся уже в другой точке с координатами

$$r_k + \dot{r}_k\, dt.$$

Уравнение (8а) выражает тот факт, что *фазовая плотность остается постоянной вблизи каждого данного экземпляра* при его движении в фазовом пространстве, хотя она, вообще говоря, изменяется с течением времени в каждой (неподвижной) точке последнего.

Полученный результат можно трактовать несколько иначе, а именно: объем фазового пространства, насыщенного с некоторой «плотностью» f множеством экземпляров частицы, остается неизменным при движении этих экземпляров. Это предложение, известное под названием *теоремы Лиувилля* (Liouville) о постоянстве фазового объема, может быть записано в виде равенства

$$\int_{\gamma} d\gamma = \text{const}, \tag{9}$$

причем интегрирование относится не к определенной (неподвижной) части фазового пространства, а к тому движущемуся объему, который занимают рассматриваемые нами экземпляры.

Теорема Лиувилля представляет собой основную теорему статистической механики. Заметим, что ее можно формулировать как *закон несжимаемости* экземплярного континуума в фазовом пространстве. В случае обыкновенной жидкости свойство несжимаемости выражается равенством

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0,$$

а в нашем случае аналогичным равенством

$$\sum_{k=1}^{6}\frac{\partial \dot{r}_k}{\partial r_k}=0,$$

которое вытекает из (7).

Равенство (9) может быть установлено непосредственно, не прибегая к аналогии с теорией обычного трехмерного движения. Полагая $r_k+\dot{r}_k dt=r_k'$, мы можем представить объем, занимаемый рассматриваемым множеством экземпляров в момент $t+\Delta t$, в виде интеграла $\gamma'=\int d\gamma'$, где $d\gamma'=dr_1'\ldots dr_6'$. Переходя от переменных r_k' к переменным r_k, получаем, согласно известной теореме Якоби о преобразовании кратных интегралов,

$$\gamma'=\int\frac{(\partial\gamma')}{(\partial\gamma)}d\gamma,$$

где

$$\frac{(\partial\gamma')}{(\partial\gamma)}=\begin{vmatrix}\frac{\partial r_1'}{\partial r_1},\ldots\ldots,\frac{\partial r_1'}{\partial r_6}\\ \cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\\ \cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\\ \frac{\partial r_6'}{\partial r_1},\ldots\ldots,\frac{\partial r_6'}{\partial r_6}\end{vmatrix}=1+dt\sum_{k=1}^{6}\frac{\partial \dot{r}_k}{\partial r_k}+\ldots$$

Опущенные члены, обозначенные точками, представляют собой бесконечно малые величины высшего порядка относительно dt. Принимая во внимание, что коэффициент при dt равен в точности нулю, получаем:

$$\gamma'=\int d\gamma=\gamma.$$

Если фазовая плотность не зависит явно от времени, т. е. если $\frac{\partial f}{\partial t}=0$, то описываемое ею множество экземпяров называется *стационарным*. Уравнение (8) сводится при этом к

$$\sum_{k=1}^{6}\frac{\partial f}{\partial r_k}\dot{r}_k=0. \qquad (10)$$

Фазовая плотность должна, следовательно, представлять собой такую функцию шести координат каждого экземпляра, которая не меняется при его движении, т. е. *она должна быть интегралом движения.* Наиболее общим интегралом движения, как известно, является полная энергия H, а также любая функция от нее. Мы можем, следовательно, положить

$$f = f(H) = f(K + U), \tag{10a}$$

где

$$K = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

представляет собой кинетическую энергию, а $U(x, y, z)$ — потенциальную энергию, связанную с проекциями силы отношениями

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}; \quad F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}; \quad F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}.$$

В приведенном выше примере линейного осциллятора мы должны иметь в случае стационарного распределения

$$f = f\left(\frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2\right).$$

При этом число экземпляров в каждом элементе фазовой плоскости $d\dot{x}\,dx$ остается постоянным. Объем, или, вернее, площадь, занимаемая определенной группой экземпляров, изменяясь по форме, остается постоянной по величине. На диаграмме x, $\dot{x}$ линии $f = \text{const}$ при стационарном распределении представляются в виде эллипсов, изображающих движение отдельных экземпляров.

§ 3. Наглядный (геометрический) вывод теоремы Лиувилля для одномерного движения

В случае движения в одном измерении (вдоль оси x) теорема Лиувилля может быть выведена наглядным геометрическим путем. Рассмотрим на фазовой диаграмме (которая, как уже указывалось выше, сводится в этом случае к плоскости x, $\dot{x} = v$) совокупность экземпляров, заполняющих в момент времени t прямоугольник $ABCD$ со сторонами $AB = CD = a$ и $AC = BD = b$, параллельными координатным осям (рис. 3). Заметим, что экземпляры, фазовые точки которых расположены на одной и той же вертикальной прямой (например, AC), находятся в момент t в одной и той же точке оси x, но проходят через эту точку с различными скоростями. Через бесконечно малый промежуток времени dt рассматриваемые экземпляры займут некоторый новый участок фазовой плоскости, границы которого можно определить следующим образом.

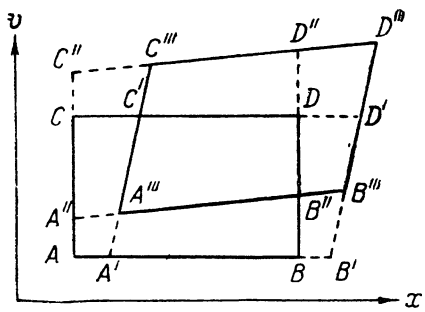


Рис. 3

Рассмотрим сначала перемещение экземпляров (точнее, представляющих эти экземпляры фазовых точек), находящихся в момент t на прямой AC, в направлении оси x.

Так как скорости их в этом направлении пропорциональны соответствующим ординатам ($\dot{x}=v$), то, соединяя их положения в момент $t+\Delta t$, мы получим наклонную прямую $A'C'$ (где $AA'=v_A\,dt$, а $CC'=v_C dt$). Совершенно такие же смещения в направлении оси x должны испытать и точки прямой BD, которая перейдет при этом в положение $B'D'$. Если бы дело ограничивалось только горизонтальными перемещениями, т. е. если бы скорости фазовых точек в вертикальном направлении равнялись нулю (что соответствовало бы движению экземпляров при отсутствии внешних сил), то за это время dt прямоугольник $ABCD$ превратился бы в пареллелограмм $A'B'C'D'$, равный ему по площади, чем и доказывается теорема Лиувилля для рассматриваемого частного случая.

В общем случае наличия силы $F(x)$ фазовые точки по диаграмме (рис. 3) должны перемещаться не только в горизонтальном, но и в вертикальном направлении со скоростью

$$\dot{v}=\frac{1}{m}F(x).$$

Замечая, что эта скорость, равная ускорению соответствующего экземпляра в его одномерном движении, одинакова для фазовых точек, находящихся на одной вертикали, мы видим, что при отсутствии горизонтальных перемещений прямые AC и BD передвинулись бы в положение $A''C''=AC$ и $B''D''=BD$ (где $AA''=\dot{v}_A\,dt$ и $BB''=\dot{v}_B dt$).

В случае достаточной малости сторон $AB=CD$ изменение скорости $\dot{v}$ в пределах прямоугольника $ABCD$ можно считать пропорциональным изменению абсциссы по формуле Тейлора

$$\dot{v}_x=\frac{1}{m}F(x)=\frac{1}{m}F(x_A+\Delta x)=\frac{1}{m}F(x_A)+\frac{1}{m}F'(x_A)\,\Delta x.$$

Таким образом, под влиянием одних только вертикальных перемещений прямоугольник $ABCD$ превратился бы в равновеликий ему параллелограмм $A''B''C''D''$.

Рассмотренные преобразования прямоугольника $ABCD$ можно трактовать как деформации сдвига в двух взаимно перпендикулярных направлениях, соединенных с перемещениями (без деформации) в этих направлениях. Результирующее преобразование $ABCD$ получается геометрическим сложением перемещений, соответствующих обеим составляющим. Точка A смещается при этом на отрезок AA''', равный геометрической сумме AA' и AA'', а точки B, C и D на отрезки BB''', CC''', DD''', которые с точностью до бесконечно малых величин второго порядка также равны геометрической сумме соответствующих перемещений по осям x и v. В результате получается параллелограмм $A'''B'''C'''D'''$, равновеликий исходному прямоугольнику $ABCD$.

Ввиду важности теоремы Лиувилля, мы приведем еще одно наглядное доказательство ее, основанное на более конкретном рассмотрении движения точек, изображающих экземпляры рассматриваемой частицы, на фазовой плоскости. Движение это должно, очевидно, происходить вдоль линий $H=K+U=\text{const}$. Скорость этого движения направлена,

следовательно, в каждой точке по касательной к линии $H=\text{const}$, проходящей через эту точку, и численно равна $\omega=\sqrt{\omega_x^2+\omega_y^2}$, где $\omega_x=\frac{dx}{dt}$ и $\omega_y=\frac{dy}{dt}$ ее слагающие по осям x и $y=v_x$. Эти слагающие равны, следовательно, скорости v_x движения соответствующего экземпляра частицы по оси x и ее ускорению в этом движении $\omega_x=v_x$ и $\omega_y=\dot{v}_x$ Замечая, что $v_x=\frac{1}{m}\frac{\partial\left(\frac{1}{2}mv_x^2\right)}{\partial v_x}=\frac{1}{m}\frac{\partial K}{\partial v_x}=\frac{1}{m}\frac{\partial H}{\partial v_x}$ и $\dot{v}_x=\omega_y=-\frac{1}{m}\frac{\partial v}{\partial x}=-\frac{1}{m}\frac{\partial H}{\partial x}$, мы видим ,что

$$\omega=\frac{1}{m}\sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial H}{\partial y}\right)^2},$$

т. е., что скорость фазовой точки, умноженная на массу m, численно равна градиенту функции $H(x, v_x)$, т. е. вектору со слагающими $\frac{\partial H}{\partial x}$, $\frac{\partial H}{\partial y}$, а по своему направлению она перпендикулярна к этому вектору.

Представим себе (рис. 4) две соседние линии $H=W_c=\text{const}$ (MM') и $H=W_c+\Delta W$ (NN'), соответствующие бесконечно близким значениям полной энергии H и рассмотрим совокупность экземпляров, заполняющих в момент t участок фазовой плоскости, заключенный между этими линиями MM' и NN' и перпендикулярными к ним линиями MN и $M'N'$, которые можно трактовать как бесконечно малые отрезки двух прямых. Длины этих линий, как известно, обратно пропорциональны значениям градиента функции H в соответствующих точках (так как величина этого градиента равна отношению постоянной разности значений H вдоль рассматриваемых линий к расстоянию между ними). Отсюда следует, что произведение скорости ω в точках отрезка MN на длину этого отрезка s равно произведению скорости ω' в точках отрезка $M'N'$ на длину последнего s'.

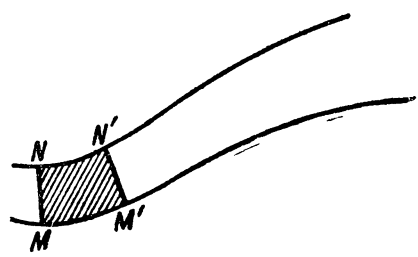


Рис. 4

Это означает, что площадь, соответствующая данной совокупности экземпляров, остается неизменной при перемещении изображающих их точек по фазовой плоскости.

Если плотность экземплярного континуума f зависит только от энергии, то в пределах бесконечно узкой ленты, заключенной между линиями $H=W$ и $H=W+\Delta W$, ее можно считать постоянной. Отсюда следует, что при таких условиях количество экземпляров, втекающих в участок этой ленты, ограниченный отрезками MN и $M'N'$, через первый из этих отрезков, равно числу экземпляров, вытекающих за то же время через второй отрезок, т. е. что плотность f остается неизменной во времени.

Мы доказали, таким образом, теорему Лиувилля для случая одномерного движения. Заметим, что теорема эта не имела бы места при наличии сил, зависящих не только от положения (x), но также

и от скорости (v), в частности, например, сил трения, пропорциональных скорости и противоположных ей по направлению.

§ 4. Обобщение теоремы Лиувилля на случай магнитных и гироскопических сил

Легко показать, что в случае движения в двух или трех измерениях теорема Лиувилля остается справедливой при наличии сил пропорциональных скорости, но направленных не в противоположную сторону, подобно силам трения, а *перпендикулярно* к ней.

Такого рода силы называются в механике «гироскопическими», так как они появляются при рассмотрении движения материальной точки по отношению к вращающейся системе координат (поворотные силы, силы Кориолиса). К этому же типу принадлежат электромагнитные силы, действующие на наэлектризованную частицу при движении ее в магнитном поле (силы Лорентца). Обозначая напряженность магнитного поля через H, а заряд и скорость частицы соответственно через e и v, мы можем представить электромагнитную силу вектором $\mathbf{F}=\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{H}$ с прямоугольными слагающими

$$F_x=\frac{e}{c}(H_z v_y=H_y v_z);\quad F_y=\frac{e}{c}H_x v_z-H_z v_x);\quad F_z=\frac{e}{c}H_y v_x-v_y H_x). \tag{11}$$

Если заряд e выражен в электростатических единицах, то коэффициент пропорциональности c равен скорости света (3.10^{10} см/сек). Слагающие поля H_x, H_y, H_z представляют собой заданные функции координат и, вообще говоря, времени.

Заметим для сравнения, что кориолисова сила, действующая на частицу с массой m при движении ее со скоростью $\mathbf{v}$ относительно координатной системы (например, твердого тела), вращающейся с угловой скоростью $\vec{\omega}$, равна $2m\vec{\omega}\times\mathbf{v}$. Это выражение получается из приведенного выше выражения для силы Лорентца путем замены вектора eH вектором $2mc\omega$.

Для доказательства справедливости теоремы Лиувилля в случае наличия гироскопических сил, например, электромагнитных сил Лорентца, составим частные производные шести слагающих скорости точки в фазовом пространстве $\dot{r}_1,\ldots,\dot{r}_6$ по соответствующим координатам. Производные

$$\frac{\partial\dot{r}_1}{\partial r_1}=\frac{\partial v_x}{\partial x},\quad \frac{\partial\dot{r}_2}{\partial r_2}=\frac{\partial v_y}{\partial y};\quad \frac{\partial\dot{r}_3}{\partial r_3}=\frac{\partial v_z}{\partial z}$$

остаются, очевидно, равными нулю, независимо от характера действующих сил. Производные

$$\frac{\partial\dot{r}_4}{\partial r_4}=\frac{\partial\dot{v}_x}{\partial v_x},\quad \frac{\partial\dot{r}_5}{\partial r_5}=\frac{\partial\dot{v}_y}{\partial v_y},\quad \frac{\partial\dot{r}_6}{\partial r_6}=\frac{\partial\dot{v}_z}{\partial v_z}$$

обращаются в нуль в том случае, если прямоугольные слагающие ускорения, а следовательно, и силы, не зависят от *соответствующих* слагающих скорости при любой зависимости их от двух других слагающих скорости. Это требование, очевидно, удовлетворяется в случае сил гироскопического или лоренцова типа. Таким образом,

при введении сил этого типа сумма $\sum_{k=1}^{6} \frac{\partial \dot{r}_k}{\partial r_k}$ остается равной нулю, чем

и доказывается справедливость теоремы Лиувилля. Наиболее общий тип зависимости сил от скорости, совместимый с теоремой Лиувилля, определяется условием

$$\frac{\partial F_x}{\partial v_x} + \frac{\partial F_y}{\partial v_y} + \frac{\partial F_z}{\partial v_z} = 0,$$

которое удовлетворяется, если положить

$$F_x = \frac{\partial B_z}{\partial v_y} - \frac{\partial B_y}{\partial v_z}; \quad F_y = \frac{\partial B_x}{\partial v_z} - \frac{\partial B_z}{\partial v_x}; \quad F_z = \frac{\partial B_y}{\partial v_x} - \frac{\partial B_x}{\partial v_y}, \tag{11a}$$

где B — вектор, зависящий совершенно произвольным образом как от координат, так и от слагающих вектора скорости.

Следует отметить, что зависимость или независимость сил от времени для теоремы Лиувилля не имеет существенного значения.

Таким образом, эта теорема остается справедливой при движении частиц или экземпляров частицы в силовом поле, произвольно меняющемся во времени, при соблюдении условий (11а).

§ 5. *Канонические уравнения движения и обобщение теоремы Лиувилля на случай произвольных координат*[1]

Предположим сначала для простоты, что силы, действующие на рассматриваемую частицу (или на ее экземпляры), не зависят от скорости и имеют потенциальный характер, т. е. слагающие силы равны производным по соответствующим координатам от некоторой скалярной величины $U(x, y, z, t)$

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}; \quad F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}; \quad F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}.$$

Величина U определяется обычно, как потенциальная энергия частицы. Следует, однако, иметь в виду, что это определение приводит к обычному соотношению между работой сил и изменением потенциальной энергии лишь в том случае, если функция U не зависит от времени, т. е. если мы имеем дело с *постоянным* силовым полем.

Полагая $x = q_1$, $y = q_2$, $z = q_3$, мы можем записать уравнения движения частиц в виде

$$m \frac{d^2 q_\alpha}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial q_\alpha} \qquad (\alpha = 1, 2, 3) \tag{12}$$

Вместо слагающих скорости $v_x = \dot{q}_1$, $v_y = \dot{q}_2$, $v_z = \dot{q}_3$ мы будем рассматривать соответствующие составляющие количества движения или так называемые «импульсы»

$$p_\alpha = m\dot{q}_\alpha. \tag{13}$$

[1] Этот параграф может быть пропущен при первом чтении книги.

При этом уравнения (12) могут быть переписаны в виде

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial q_\alpha}. \tag{14}$$

Вводя далее кинетическую энергию частицы

$$K = \sum \frac{1}{2} m \dot{q}_\alpha^2 = \sum \frac{1}{2m} p_\alpha^2,$$

мы можем переписать соотношения (13) в виде уравнений

$$\dot{q}_\alpha = \frac{\partial p_\alpha}{df} = \frac{\partial K}{\partial p_\alpha}. \tag{14а}$$

Так как потенциальная энергия не зависит от импульсов p_α, а кинетическая K — от координат q_α, то в уравнениях (14) и (14а) можно заменить U и K суммой

$$H = U + K,$$

т. е. полной энергией частицы, выраженной в функции координат и импульсов (так называемая «гамильтонова функция»). При этом уравнения принимают следующую гамильтонову или «каноническую» форму:

$$\frac{dq_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}; \qquad \frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \tag{15}$$

Легко показать, что уравнения (15) не изменяют своей формы при переходе от координат q_α к новым координатам q_α', представляющим собой произвольные функции старых, если при этом новые импульсы p_α' определить как производные от кинетической энергии K, выраженной в функции новых скоростей $\dot{q}_\alpha'$ (и координат), по соответствующим скоростям:

$$p_\alpha' = \frac{\partial K(q', \dot{q}')}{\partial \dot{q}_\alpha'} \tag{16}$$

Заметим, что в частном случае исходных координат эта формула сводится к формуле (14а).

Полагая

$$q_\alpha = f_\alpha(q_1', q_2', \ldots, q_{3n}'),$$

имеем:

$$\dot{q}_\alpha = \sum_\beta \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta'} \dot{q}_\beta', \tag{17}$$

откуда, между прочим, следует:

$$\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial \dot{q}_\beta} = \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta}. \tag{17а}$$

Точно так же, выражая новые координаты в функции старых, получаем:

$$\dot{q}_\beta' = \sum_\alpha \frac{\partial q_\beta'}{\partial q_\alpha} \dot{q}_\alpha \tag{18}$$

и

$$\frac{\partial \dot{q}_\beta'}{\partial \dot{q}_\alpha} = \frac{\partial q_\beta'}{\partial q_\alpha}. \tag{18a}$$

Далее имеем, рассматривая кинетическую энергию сначала как функцию старых скоростей, а затем как функцию новых:

$$p_\alpha = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_\alpha} = \sum_\beta \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_\beta'} \frac{\partial \dot{q}_\beta'}{\partial \dot{q}_\alpha},$$

т. е., согласно (16) и (18a)

$$p_\alpha = \sum_\beta \frac{\partial q_\beta'}{\partial q_\alpha} p_\beta' \tag{19}$$

и, следовательно:

$$\frac{\partial p_\alpha}{\partial p_\beta'} = \frac{\partial q_\beta'}{\partial q_\alpha}. \tag{19a}$$

Точно так же находим соотношения:

$$p_\beta' = \sum_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta'} p_\alpha. \tag{20}$$

$$\frac{\partial p_\beta'}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta'}. \tag{20a}$$

Эти соотношения показывают, что импульсы и координаты, вернее, дифференциалы координат:

$$dq_\alpha = \dot{q}_\alpha dt,$$

т. е. скорости преобразуются «обратным» или, как говорится, «контраградиентным» образом.

Следует отметить, что скорости или импульсы в формулах (17), (18), (19), (20) представляют собой переменные независимые по отношению к координатам.

В самом деле, поскольку вопрос о силе остается открытым, переменные $\dot{q}$ или p могут принимать значения, совершенно не зависящие от значений координат.

Таким образом, соотношения (20), например, можно рассматривать как линейные соотношения между новыми и старыми импульсами с постоянными по отношению к тем и другим коэффициентами.

От этих соотношений мы можем перейти поэтому к соотношениям:

$$dp_\beta' = \sum_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta'} dp_\alpha,$$

где dp_α — совершенно произвольные, бесконечно малые изменения старых импульсов p, а dp_β' — соответствующие изменения новых.

В частности, мы можем подразумевать под dp_α изменения импульсов во времени, т. е. положить

$$dp_\alpha = dt \cdot \frac{dp_\alpha}{dt} = \dot{p}_\alpha\, dt,$$

при этом мы получаем формулы:

$$\dot{p}_\beta' = \sum_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta'}\, \dot{p}_\alpha, \tag{21}$$

которые при подстановке в них выражений $\dot{p}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}$ согласно (15) принимают вид:

$$\dot{p}_\beta' = -\frac{\partial H}{\partial q_\beta'}\,. \tag{21a}$$

Точно так же, подставляя в правые части формулы (18) выражения $\dot{q}_\alpha' = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}$ и принимая во внимание соотношения (19a), получаем:

$$\dot{q}_\beta' = \frac{\partial H}{\partial p_\beta'}\,. \tag{21b}$$

Таким образом, новые переменные q', p' оказываются связанными друг с другом каноническими уравнениями того же самого вида:

$$\frac{\partial q_\beta'}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\beta'}, \qquad \frac{dp_\beta'}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\beta'} \tag{22}$$

как и старые.

Ввиду этого «обобщенные» импульсы p_β' называются «канонически сопряженными» по отношению к обобщенным координатам.

Введение «обобщенных переменных» q_β', p_β' в статистическую механику ставит прежде всего вопрос о том, каким образом выражается через эти переменные объем фазового пространства. В §§ 1 и 2 мы определили этот объем, рассматривая прямоугольные координаты x, y, z и соответствующие слагающие скорости v_x, v_y, v_z как прямоугольные координаты в шестимерном фазовом пространстве. Мы слегка изменим это определение, заменив слагающие скорости соответствующими импульсами p_1, p_2, p_3, т. е. помножив прежнее выражение фазового объема на куб массы частицы. Новое выражение для фазового объема в исходных переменных q_α, p_α будет таким образом иметь следующий вид:

$$\gamma = \int \cdots \int dq_1\, dq_2\, dq_3\, dp_1\, dp_2\, dp_3. \tag{23}$$

Мы покажем теперь, что оно сохраняет тот же самый вид при переходе к новым «каноническим сопряженным» переменным. В самом деле, преобразуя к новым переменным интеграл (23), имеем:

$$\gamma = \int \cdots \int \frac{\partial(q_1, \ldots, p_3)}{\partial(q_1', \ldots, p_3')}\, dq_1' \ldots dp_3'.$$

Функциональный определитель, стоящий под знаком интеграла, может быть представлен символически в следующем виде:

$$\frac{\partial(p,q)}{\partial(q',p')}=\begin{vmatrix}\frac{\partial(q)}{\partial(q')}, & \frac{\partial(p)}{\partial(q')}\\ \frac{\partial(q)}{\partial(p')}, & \frac{\partial(p)}{\partial(p')}\end{vmatrix}, \tag{24}$$

где символ $\frac{\partial(q)}{\partial(q')}$ в верхнем левом квадрате следует заменить квадратной таблицей:

$$\begin{matrix}\frac{\partial q_1}{\partial q_1'}, & \frac{\partial q_1}{\partial q_2'}, & \frac{\partial q_1}{\partial q_3'}\\ \frac{\partial q_2}{\partial q_1'}, & \frac{\partial q_2}{\partial q_2'}, & \frac{\partial q_2}{\partial q_3'}\\ \frac{\partial q_3}{\partial q_1'}, & \frac{\partial q_3}{\partial q_2'}, & \frac{\partial q_3}{\partial q_3'},\end{matrix}$$

т. е. совокупностью производных всех старых q по новым q'; аналогичным образом раскрываются и остальные три символа. Так как переменные q не зависят от переменных p', а переменные p от переменных q', то производные вида $\frac{\partial(q)}{\partial(p')}$ и $\frac{\partial(p)}{\partial(q')}$ обращаются в нуль и определитель (24) сводится к произведению определителей, составленных из производных $\frac{\partial q}{\partial q'}$ и производных $\frac{\partial p}{\partial p'}$

$$\frac{\partial(q,p)}{\partial(q',p')}=\left|\frac{\partial(q)}{\partial(q')}\right|\cdot\left|\frac{\partial(p)}{\partial(p')}\right|. \tag{24a}$$

Но согласно, равенствам (19а), имеем:

$$\left|\frac{\partial(p)}{\partial(p')}\right|=\left|\frac{\partial(p')}{\partial(q)}\right|.$$

Этот определитель имеет значение, обратное определителю

$$\left|\frac{\partial(q)}{\partial(q')}\right|,$$

так что произведение их равно 1. Таким образом,

$$\frac{\partial(q,p)}{\partial(q',p')}=1$$

и, следовательно,

$$\gamma=\int\cdots\int dq_1\ldots dp_3=\int\cdots\int dq_1'\ldots dp_3=\gamma', \tag{24b}$$

т. е. определение фазового объема как интеграла

$$\int\cdots\int dq_1\ldots dp_3$$

является инвариантным по отношению к различным преобразованиям переменных q, p.

Из этой инвариантности, в связи с приведенным в § 2 доказательством теоремы Лиувилля для исходных переменных q, p, вытекает справедливость ее и для обобщенных переменных q_β', p_β'. Нетрудно, впрочем, доказать этот результат, т. е. «перманентность» (неизменность во времени) интеграла $\gamma = \int dq_1' \dots dp_3'$ для определенной совокупности экземпляров частицы, и непосредственно.

Будем подразумевать под q, p обобщенные переменные (отбросив штрихи) и будем далее подразумевать под q', p' значения этих переменных в момент $t + dt$ для того самого экземпляра рассматриваемой частицы, который в момент t находился в фазовой точке (q, p), т. е. положим:

$$q_\alpha' = q_\alpha + \dot{q}_\alpha\, dt$$
$$p_\alpha' = p_\alpha + \dot{p}_\alpha\, dt,$$

причем, конечно, оба положения относятся к одной и той же системе координат. При этом определитель, соответствующий (24), сводится с точностью до величин первого порядка по отношению к dt к выражению:

$$1 + dt \sum_\alpha \left(\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} \right).$$

Но, согласно каноническим уравнениям (15),

$$\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_\alpha \partial q_\alpha} = 0,$$

так что определитель

$$\frac{\partial (q', p')}{\partial (q, p)}$$

обращается в единицу, и мы получаем:

$$\gamma = \gamma'.$$

Неизменность фазового объема, заполняемого некоторой совокупностью экземпляров, при движении последних можно рассматривать как выражение свойства несжимаемости континуума экземпляров.

Общий закон сохранения числа экземпляров может быть записан в форме [ср. (6)]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3n} \left[\frac{\partial (f \dot{q}_\alpha)}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial (f \dot{p}_\alpha)}{\partial p_\alpha} \right] = 0. \tag{25}$$

В связи с равенством

$$\sum_\alpha \left(\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} \right) = 0$$

он может быть выражен эквивалентным образом в виде уравнения:

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_{\alpha=1}^{3n}\left(\frac{\partial f}{\partial q_\alpha}\dot{q}_\alpha+\frac{\partial f}{\partial p_\alpha}\dot{p}_\alpha\right)=0, \tag{26}$$

обозначающего неизменность фазовой плотности вокруг любого из экземпляров фазовой частицы. При подстановке сюда выражений для $\dot{q}_\alpha$ и $\dot{p}_\alpha$ из уравнений (15) оно принимает вид:

$$\frac{df}{dt}=\sum_{\alpha=1}^{3n}\left[\frac{\partial f}{\partial q_\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}-\frac{\partial f}{\partial p_\alpha}\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\right] \tag{26a}$$

и в этом виде может рассматриваться как уравнение, служащее для определения фазовой плотности как функции координат (q, p) и времени.

§ 6. *Обобщение предыдущих результатов на случай наличия гироскопических сил*

Уравнения движения частицы могут быть записаны в канонической (гамильтоновой) форме и при наличии гироскопических сил (которые предполагались отсутствующими в предыдущем параграфе). Для конкретности, а также имея в виду физические приложения, рассмотрим движение наэлектризованной частицы, например, электрона, в постоянном электромагнитном поле, характеризуемом электрической напряженностью $\mathbf{E}$ и магнитной напряженностью $\mathbf{B}$.

Мы можем при этом положить

$$\mathbf{E}=-\nabla\varphi \quad \text{и} \quad \mathbf{B}=\operatorname{rot}\mathbf{A}, \tag{27}$$

где φ и $\mathbf{A}$ представляют собой так называемые скалярный (электрический) и векторный (магнитный) потенциалы.

Уравнение движения может быть записано в векторной форме следующим образом:

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt}=e\mathbf{E}+\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B}, \tag{28}$$

где первый член правой части представляет электрическую, а второй — электромагнитную (Лорентцову) силу. Подставляя вместо $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ их выражение через φ и $\mathbf{A}$, получаем:

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt}=-e\nabla\varphi+\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\operatorname{rot}\mathbf{A}. \tag{29}$$

Но, согласно известной формуле векторного анализа:

$$\mathbf{v}\times\operatorname{rot}A=\Delta(v, A)-(\mathbf{v}, \Delta)\mathbf{A},$$

причем в том случае, когда $\mathbf{A}$ явно не зависит от времени, последний член можно представить в виде:

$$(\mathbf{v}, \nabla)\mathbf{A}=\frac{d\mathbf{A}}{dt}$$

(изменение вектора **A** сводится к изменению при перемещении частицы из одной точки в другую).

Таким образом, уравнение (29) может быть переписано в следующей форме:

$$\frac{d}{dt}\left(m\mathbf{v}+\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)=-\nabla\left(e\varphi-\frac{e}{c}(\mathbf{vA})\right) \tag{29a}$$

или в проекциях на координатные оси:

$$\frac{dp_\alpha}{dt}=\left(\frac{\partial L}{\partial q_\alpha}\right)_{v=\text{const}} \qquad \alpha=1,2,3, \tag{29b}$$

где вектор **p** определяется формулой

$$\mathbf{p}=mv+\frac{l}{c}\mathbf{A} \tag{30}$$

и

$$L=\frac{1}{2}mv^2+\frac{e}{c}(\mathbf{vA})-e\varphi. \tag{30a}$$

Последнее выражение называется «лагранжевой функцией» рассматриваемой задачи.

Первый член, равный кинетической энергии частицы, не имеет значения для формулы (29), так как он выпадает при дифференцировании по координатам. Введение его позволяет, однако, дать новое определение вектора **p**.

А именно, полагая $v_\alpha=\dot{q}_\alpha$, получаем:

$$p_\alpha=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} \tag{30b}$$

Эта формула представляет собой обобщение формулы $p_\alpha=\frac{\partial K}{\partial \dot{q}_\alpha}$ для слагающих вектора количества движения (импульса). Целесообразность трактовки вектора **p** как обобщения обычного количества движения явствует также из формулы (30), которая определяет **p** как векторную сумму обычного количества движения $m\mathbf{v}$ и вектора $\frac{e}{c}\mathbf{A}$, который можно было бы назвать «потенциальным количеством движения» или «потенциальным импульсом», так как он зависит от положения частицы, подобно потенциальной энергии $U=e\varphi$. Заметим, что в этом смысле вектор «полного импульса» **p** соответствует *полной* энергии

$$W=\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2+e\varphi. \tag{31}$$

Наличие магнитных сил не сказывается непосредственно на этом выражении, так как эти силы, будучи перпендикулярными к скорости, не совершают работы, а потому не влияют на энергию движения, лишь изменяя характер последнего. Отсюда ясно, что в выражении (30a) для лагранжевой функции второй член справа $\frac{e}{c}\mathbf{vA}$ не следует трактовать как добавочную кинетическую энергию или добавочную потенциальную энергию с обратным знаком. В выражение (31) для энергии он на самом деле не входит вовсе.

Если, однако, в этом выражении положить $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ согласно (3а), то оно принимает вид:

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi = \frac{1}{2m}\sum_{\alpha}\left(p_\alpha - \frac{e}{c}A_\alpha\right)^2 + e\varphi, \qquad (31a)$$

содержащий наряду с потенциальной энергией и потенциальный импульс.

Энергия, выраженная в этой форме, т. е. в функции координат и (полных) импульсов, называется «гамильтоновой функцией».

Составляя частные производные ее по координатам при постоянных значениях импульсов, имеем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\right)_p = -\frac{1}{m}\sum_{\beta}\left(p_\beta - \frac{e}{c}A_\beta\right)\frac{e}{c}\frac{\partial A_\beta}{\partial q_\alpha} + e\frac{\partial \varphi}{\partial q_\alpha} =$$

$$= -\frac{e}{c}\sum_{\beta} v_\beta \frac{\partial A_\beta}{\partial q_\alpha} + e\frac{\partial \varphi}{\partial q_\alpha} = -\left(\frac{\partial L}{\partial q_\alpha}\right)_v$$

и, следовательно,

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}, \qquad (32)$$

где при дифференцировании независимыми переменными в выражении H считаются координаты и импульсы [а не слагающие скорости, как в формуле (29)]. Уравнения (32) совместно с уравнениями

$$\frac{dq_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \qquad (32a)$$

которые непосредственно вытекают из (31а), образуют систему канонических уравнений, отличающихся от (15) только обобщенным определением импульсов p_α и видом гамильтоновой функции. Эти обобщенные уравнения, так же как и уравнения (15), остаются инвариантными при произвольном преобразовании координат $q_\alpha \to q_\alpha'$ и «контрагредиентном» преобразовании импульсов по формулам (19) или (21). Определяемые этими формулами, обобщенные импульсы могут быть найдены непосредственно по формуле

$$p_\beta = \frac{\partial L'}{\partial \dot{q}_\beta'}, \qquad (32b)$$

где $L' = L$ — лагранжева функция (30а), выраженная через новые координаты и соответствующие скорости. Формула (32) представляет собой обобщение формулы (16) § 5.

В § 4 было показано, что присутствие магнитных сил не нарушает справедливости теоремы Лиувилля. При этом мы исходили из обычного определения объема фазового пространства по формуле

$$d\gamma = dx\,dy\,dz\,dv_x\,dv_y\,dv_z.$$

Переходя от скоростей к импульсам, мы изменим определение $d\gamma$ в соответствии с формулой (23), подразумевая при этом под p_α слагающие полного импульса.

Теорема Лиувилля при таком определении фазового объема непосредственно вытекает из канонической формы уравнений движения, как уже было показано выше. То обстоятельство, что теорема Лиувилля остается справедливой при обоих определениях фазового объема, старом — через скорости или собственные импульсы mv_α и новом — через полные импульсы p_α, объясняется, как мы сейчас покажем, фактическим равенством обоих выражений для фазового объема, соответствующего одному и тому же интервалу состояний.

Для доказательства рассмотрим якобиан преобразования от переменных q_α, p_α к переменным $q_\alpha, m\dot{q}_\alpha$. Замечая, что

$$\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial q_\beta}\right)_{\dot{q}} = -\frac{e}{c}\frac{\partial A_\alpha}{\partial \dot{q}_\beta}; \qquad \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial (m\dot{q}_\beta)}\right) = \delta_{\alpha\beta},$$

где $\delta_{\alpha\beta}=1$ при $\beta=\alpha$ и $\delta_{\alpha\beta}=0$ при $\beta\neq\alpha$ и далее, что

$$\left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial q_\beta}\right)_{\dot{q}} = \delta_{\alpha\beta} \qquad \left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial \dot{q}_\beta}\right)_{q} = 0,$$

получаем

$$\frac{\partial (q_\alpha, p_\alpha)}{\partial (q_\beta, m\dot{q}_\beta)} = \begin{vmatrix} \delta_{\alpha\beta}, & -\frac{e}{c}\frac{\partial A_\alpha}{\partial q_\beta} \\ 0, & \delta_{\alpha\beta} \end{vmatrix} = 1$$

и, следовательно,

$$\int\cdots\int dq_1 \ldots dp_3 = \int\cdots\int dx \ldots m dv_z$$

§ 7. Обобщение теоремы Лиувилля на континуум экземпляров консервативной системы частиц

Изложенные результаты, относящиеся к одной частице или континууму ее экземпляров в шестимерном фазовом пространстве q, p, легко обобщаются на случай системы, образованной любым числом одинаковых или различных частиц (материальных точек), находящихся под действием внешних сил рассматриваемого выше типа и взаимодействующих друг с другом аналогичным образом.

Уравнения движения подобной системы частиц могут быть записаны в той же гамильтоновой форме, как и уравнения движения отдельной частицы, а именно:

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}, \qquad \frac{\partial q_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \tag{33}$$

где индекс α пробегает значения от 1 до $3n$, причем n обозначает число частиц.

В прямоугольных координатах эти уравнения получаются непосредственно из ньютоновских уравнений движения, если положить в них

$$x_1 = q_1, \quad y_1 = q_2, \quad z_1 = q_3, \quad x_2 = q_4, \quad y_2 = q_5, \ldots, z_n = q_{3n}$$

и ввести соответствующие обозначения для слагающих количества движения $m^{(1)}\dot{x}_1 = p_1$, $m^{(1)}\dot{y}_1 = p_2$, $m^{(1)}\dot{z}_1 = p_3, \ldots, m^{(n)}\dot{x}_n = p_{3n-1}, m^{(n)}\dot{y}_n =$

$= p_{3n-1}$, $m^{(n)}\dot{z}_n = p_{3n}$ при отсутствии магнитных и гироскопических сил.

Инвариантность уравнений (33) по отношению к любому преобразованию координат и соответствующему (контрагредиентному) преобразованию импульсов достигается совершенно так же, как и в частном случае, когда $n=1$; при этом новые импульсы могут быть определены через новые координаты и скорости по формуле:

$$p_\beta' = \frac{\partial K(q', \dot{q}')}{\partial \dot{q}_\beta'}, \qquad \beta = 1, \ldots, 3n,$$

где K — кинетическая энергия системы или в общем случае лагранжева функция, включающая эффекты гироскопических и магнитных сил.

Понятие фазового пространства для системы частиц определяется совокупностью переменных $q_1 \ldots, q_{3n}, p_1, \ldots, p_{3n}$, которые могут рассматриваться как прямоугольные координаты некоторой точки («фазовой точки») в пространстве $6n$ измерений, причем объем какой-либо части фазового пространства выражается интегралом:

$$\gamma = \int \cdots \int dq_1 \ldots dp_{3n}. \tag{34}$$

Инвариантность этого объема при произвольном преобразовании координат в соответствующем преобразовании импульсов, а также неизменность величины при движении данной совокупности экземпляров системы (теорема Лиувилля) доказывается так же, как и в случае отдельной частицы.

Вводя фазовую плотность $f(q_1, \ldots, q_{3n}, p_1, \ldots, p_{3n})$, произведение которой на элемент фазового объема $d\gamma$ определяет относительное число экземпляров, находящихся в этом элементе в данный момент времени, можно формулировать теорему Лиувилля для континуума экземпляров в виде уравнения

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3n} \left(\frac{\partial f}{\partial q_\alpha} \dot{q}_\alpha + \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} \dot{p}_\alpha \right) = 0, \tag{35}$$

представляющего собой обобщение уравнения (8) § 2 на случай $n > 1$.

Подставляя сюда вместо производных от q_α и p_α по времени их выражения из гамильтоновых уравнений (33), получаем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3n} \left(\frac{\partial f}{\partial q_\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} \frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \right) = 0. \tag{35а}$$

Если гамильтонова функция не зависит явным образом от времени, то численное значение ее остается, постоянным. Этот закон, т. е. закон сохранения энергии, непосредственно вытекает из гамильтоновых уравнений (33).

Составляя полную производную от H по t, имеем в общем случае:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \frac{dq_\alpha}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \frac{dp_\alpha}{dt} \right)$$

или, согласно (33), $\frac{dH}{dt}=\frac{\partial H}{\partial t}$, т. е. в частности $H=\text{const}$, если $\frac{\partial H}{\partial t}=0$.

При этом условии оказывается возможным существование так называемых «стационарных множеств» или «стационарных распределений» экземпляров рассматриваемой системы в фазовом пространстве, т. е. таких распределений, которые характеризуются фазовой плотностью $f(q_1, \ldots, p_{3n})$, не зависящей от времени. Фазовая плотность должна при этом удовлетворять уравнению

$$(f,H)\equiv\sum_{\alpha=1}^{3n}\left(\frac{\partial f}{\partial q_\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}-\frac{\partial f}{\partial p_\alpha}\frac{\partial H}{\partial q}\right)=0, \tag{35b}$$

которое получается из (35а) при $\frac{\partial f}{\partial t}=0$ [заметим, что выражение (f,H) называется скобками Пуассона]. Это уравнение удовлетворяется, в частности, если фазовая плотность f представляет собой какую-либо функцию от полной энергии:

$$f=F(H).$$

Помимо энергии она может зависеть в общем случае от других постоянных (интегралов) движения, например, общего количества движения системы $\Sigma m^{(k)}v_k$, если последняя не подвержена действию внешних сил, а также момента количества движения $\Sigma \mathbf{r}_k\times m^{(k)}\mathbf{v}_k$, если внешние силы имеют центральный характер (направлены к одной точке).

Однако эти интегралы не играют существенной роли, так как они обычно равны нулю. Поэтому в дальнейшем мы не будем принимать их во внимание.

Если функция $F(H)$ отлична от нуля лишь при одном определенном значении $H=W$ или для значений энергий, лежащих в бесконечно малом интервале $(W, W+dW)$, то описываемое ею стационарное множество (континуум) экземпляров называется «микроканоническим» (см. гл. VI).

Подобное множество описывается геометрически как «гиперповерхность» в пространстве $6n$ измерений, определяемая уравнением $H=\text{const}$. Произвольно выбранный экземпляр такого множества при своем движении проходит, вообще говоря, через все фазовые точки, лежащие на этой поверхности, т. е. другими словами, через все состояния, совместимые с данным значением энергии. При известных условиях, которые будут рассмотрены ниже (гл. VI), среднее значение какой-либо функции $\varphi(q_1, \ldots, p_{3n})$ от координат и импульсов, для последовательных состояний рассматриваемой системы с энергией, заданной в интервале $(W, W+dW)$, может быть отождествлено со средним значением той же функции для всей совокупности экземпляров множества в любой момент времени (от выбора которого это среднее значение не зависит).

Равенство между «средним хронологическим», т. е. средним во времени для определенного экземпляра рассматриваемой системы

$$\bar{\varphi}^t=\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{-\tau/2}^{+\tau/2}\varphi dt \tag{36}$$

и «средним статистическим» для всего стационарного континуума экземпляров

$$\bar{\varphi} = \int \cdots \int \varphi f dq_1 \ldots dp_{3n} \tag{36a}$$

при дополнительном условии

$$\int \cdots \int f\, dq_1 \ldots dp_{3n} = 1 \tag{36b}$$

для функции плотности, является одним из важнейших принципов статистичестой механики. Этот принцип связан с так называемой «эргодической» или «квази-эргодической» гипотезой, содержание и обоснование которой мы рассмотрим более подробно ниже.

ГЛАВА II

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

§ 1. Стационарное распределение и закон Максвелла-Больцмана

Теория движения континуума экземпляров материальной точки не имеет, конечно, непосредственного отношения к вопросу о поведении реальных материальных систем, поскольку подобные системы состоят из конечного числа отдельных частиц, притом взаимодействующих друг с другом. В случае газообразных тел этим взаимодействием, проявляющимся при «столкновениях» между частицами, можно пренебречь при рассмотрении целого ряда свойств, обусловленных в основных чертах свободным движением частиц от одного столкновения до другого. В особенности это относится к разреженным газам, для которых длина свободного пробега (см. ниже) больше, чем линейные размеры содержащего их сосуда. С другой стороны, даже при самом высоком разрежении число частиц газа в единице объема остается еще столь большим, что при описании распределения их по различным состояниям (координатам и скоростям) можно трактовать их практически как континуум экземпляров.

Осложнения, обусловленные дискретной структурой реального газа, а также взаимодействием между его частицами, мы рассмотрим позже. Вместо реального газа мы будем рассматривать сначала «идеальный» газ, состоящий из материальных точек, которые не взаимодействуют друг с другом и распределены в фазовом пространстве практически непрерывным образом.

Трактуя идеальный газ как континуум экземпляров материальных точек, мы вносим известную погрешность, однако, тем меньшую, чем больше общее число частиц газа N (и чем меньше их взаимодействие). Выделим из всех частиц те, у которых координаты и слагающие скорости заключены в интервалах

$$dV = dx\,dy\,dz \quad \text{и} \quad d\omega = d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}.$$

Элементарный объем фазового пространства $d\gamma = dV\,d\omega$ должен быть и в этом случае макроскопически малым объемом, т. е. таким, чтобы в нем содержалось малое число частиц и, вместе с тем, чтобы дискретное строение газа практически не сказывалось. Если f — относительную концентрацию частиц газа — попрежнему нормировать так, чтобы $\int f d\gamma = 1$, то, желая знать полное число частиц газа, находящихся в элементарном фазовом объеме $d\gamma$, мы должны умножить $f d\gamma$ на число всех частиц N. Таким образом, произведение $Nf d\gamma$ выражает собою

полное число частиц газа в фазовом объеме $d\gamma$. «Плотность» f характеризует распределение частиц по координатам и скоростям в шестимерном фазовом пространстве. Наряду с нею можно ввести функции ρ и η, которые будут представлять собою плотность частиц в пространстве координат и скоростей в отдельности.

Число частиц со всевозможными скоростями, координаты которых заключены в объеме dV, выразится произведением ρdV, где ρ и будет обыкновенной объемной плотностью, т. е. плотностью в пространстве координат.

Аналогичным образом $\eta d\omega$ представляет собою число частиц со всевозможными координатами, скорости которых заключены в интервале $d\omega$; η обозначает плотность в пространстве скоростей. Функции ρ и η определяются формулами:

$$\rho dV = \int_{\omega} Nf\, d\gamma \quad \text{и} \quad \eta\, d\omega = \int_{V} Nf\, d\gamma$$

или, сокращая в первом равенстве на dV, а во втором на $d\omega$:

$$\rho = \int_{\omega} Nf\, d\omega \quad \text{и} \quad \eta = \int_{V} Nf\, dV. \tag{1}$$

Относительное число частиц в элементе объема dV, скорости которых заключены в интервале $d\omega$, выразится отношением абсолютного числа частиц, имеющих скорости в интервале $d\omega$, к числу частиц, обладающих любыми скоростями, т. е.:

$$\frac{Nf\, dV\, d\omega}{N\, dV \int_{\omega} f\, d\omega} = \frac{f\, d\omega}{\int_{\omega} f\, d\omega}. \tag{1a}$$

Точно так же относительное число частиц в «скоростном» объеме $d\omega$, координаты которых заключены в интервале dV, выразится отношением

$$\frac{Nf\, dV\, d\omega}{N\, d\omega \int_{V} f\, dV} = \frac{f\, dV}{\int_{V} f\, dV}. \tag{1b}$$

В случае газа, находящегося в состоянии макроскопического покоя, т. е. статистического равновесия, распределение частиц по состояниям должно быть стационарным, т. е. оставаться неизменным во времени. Такое распределение определяется, согласно теореме Лиувилля, фазовой плотностью, не содержащей явно времени и представляющей собою некоторую функцию от полной энергии отдельной частицы.

Для определения вида этой функции необходимо, строго говоря, учесть взаимодействие между частицами, которое, как мы увидим ниже (гл. IV, § 4), и приводит к установлению статистически равновесного (т. е. стационарного) распределения. Можно достигнуть цели и не учитывая этого взаимодействия непосредственно, но исходя из предположения, что в состоянии статистического равновесия распределение частиц газа по скоростям является одинаковым для всех элемен-

тов занимаемого им объема, т. е. не зависит от их распределения по координатам. Это предположение вытекает из одинаковости температуры во всем объеме газа, независимо от характера силового поля, в котором он находится.[1]

Легко показать, что при этом условии функция f должна выражаться в виде произведения двух функций $f_v(x, y, z)$ и $f_\omega(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$, т. е. функции распределения в обычном пространстве (V) и в пространстве скоростей (ω).

В самом деле, нам нужно, чтобы отношение (1а) представляло собою функцию одних лишь скоростей $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ и не зависело от координат того элемента объема dV, для которого оно составлено, т. е. чтобы оно представлялось в виде:

$$\frac{f\,d\omega}{\int f\,d\omega} = f_\omega(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}). \tag{2}$$

Этому условию можно удовлетворить лишь в том случае, если считать, что функция f равна произведению функции $f_\omega(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ на некоторую функцию координат $f_V(x, y, z)$. Тот же самый результат получается из условия независимости отношения (1) от скоростей $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$.

Таким образом, требование независимости распределения по скоростям от распределения по координатам приводит к равенству:

$$f(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z})\,dV\,d\omega = f_V(x, y, z)\,dV \cdot f_\omega(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})\,d\omega.$$

Если функции f_V и f_ω нормировать так, чтобы

$$\int_V f_V\,dV = 1 \quad \text{и} \quad \int_\omega f_\omega\,d\omega = 1, \tag{3}$$

то они будут представлять собою относительные концентрации частиц в пространстве координат и скоростей. Величины f_V, f_ω и ρ, η — связаны между собой соотношениями:

$$\rho = Nf_V \quad \text{и} \quad \eta = Nf_\omega. \tag{4}$$

Выше мы видели, что фазовая плотность f должна зависеть в случае стационарного распределения от полной энергии частицы. Очевидно, что ρ — плотность в пространстве координат — будет зависеть от той части энергии, которая определяется только лишь координатами, т. е. от потенциальной энергии $U(x, y, z)$, так что мы должны иметь $f_V(x, y, z) = f_1(U)$.

Точно так же, плотность в пространстве скоростей должна зависеть лишь от той части энергии, которая определяется слагающими скорости, т. е. от кинетической энергии $K(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$, так что $f_\omega(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = f_2(K)$. В результате мы приходим к следующему функциональному уравнению:

$$f(U + K) = f_1(U) f_2(K). \tag{5}$$

Логарифмируя, получаем:

$$\lg f(U + K) = \lg f_1(U) + \lg f_2(K).$$

[1] Строгое обоснование этого предположения будет дано ниже.

Возьмем полные дифференциалы от обеих частей этого равенства:

$$\frac{f'(U+K)}{f(U+K)}(dU+dK)=\frac{f_1'(U)}{f_1(U)}\,dU+\frac{f_2'(K)}{f_2(K)}\,dK.$$

Это соотношение должно быть справедливо при любых dU и dK; поэтому, сравнивая коэффициенты при них, находим:

$$\frac{f'(U+K)}{f(U+K)}=\frac{f_1'(U)}{f_1(U)}=\frac{f_2'(K)}{f_2(K)}=-\alpha.$$

Таким образом, для $f_1(U)$ и $f_2(K)$ получаем следующие выражения:

$$f_1(U)=A_1 e^{-\alpha U} \quad \text{и} \quad f_2(K)=A_2 e^{-\alpha K}, \tag{6}$$

откуда для f имеем:

$$f(H)=Ae^{-\alpha H}, \tag{7}$$

где $A=A_1\cdot A_2$.

Формулы для ρ и η принимают при этом вид:

$$\rho=NA_1 e^{-\alpha U} \tag{7a}$$

$$\eta=NA_2 e^{-\alpha K}. \tag{7b}$$

Физический смысл констант A_1 A_2 и α будет выяснен впоследствии. Первая формула (7) выражает собой закон распределения по координатам, обычно связываемый с именем Больцмана.

В том случае, когда U представляет собой потенциальную энергию сил тяжести, формула (7a) сводится к известной барометрической формуле Лапласа. Вторая же формула (7b) выражает собой закон распределения по скоростям, впервые установленный Максвеллом.

Оба эти закона мы получили из требования стационарности распределения и условия независимости распределения по скоростям от распределения по координатам (одинаковая температура газа). В дальнейшем мы дадим более строгий вывод этих соотношений с учетом взаимодействия отдельных частиц газа друг с другом. Мы увидим, что распределение Максвелла—Больцмана не только не нарушается вследствие столкновений молекул газа, но именно благодаря этим столкновениям и устанавливается.

§ 2. Максвелловский закон распределения скоростей

Сам Максвелл вывел свой закон распределения скоростей следующим, весьма простым и наглядным, но не строгим образом.

Предположим, что при стационарном состоянии газа:

1) скорости равной величины и противоположных направлений встречаются одинаково часто и

2) слагающие скорости по одной из трех взаимно перпендикулярных осей не зависят от слагающих по двум другим осям.

При таких условиях относительное число частиц, у которых слагающие скорости по оси x заключены в промежутке между $\dot{x}$ и $\dot{x}+d\dot{x}$, может быть представлено в виде произведения интервала $d\dot{x}$ на некоторую функцию φ_1 от $\dot{x}^2$ (не зависящую от $\dot{y}$ и $\dot{z}$).

Аналогичным образом для относительного числа частиц, слагающие скорости которых по осям y и z заключены между $\dot{y}$ и $\dot{y}+d\dot{y}$ или между $\dot{z}$ и $\dot{z}+d\dot{z}$, получаем соответственно $\varphi_2(\dot{y}^2)\,d\dot{y}$ и $\varphi_2(\dot{z}^2)\,d\dot{z}$. Относительное же число молекул, удовлетворяющих всем трем условиям, представится в виде произведения

$$\varphi_1(\dot{x}^2)\,\varphi_2(\dot{y}^2)\,\varphi_3(\dot{z}^2)\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}.$$

С другой стороны, так как ни одно направление в пространстве не может иметь какого-либо преимущества перед другими, рассматриваемое выражение должно приводиться к виду

$$\varphi(v^2)\,d\omega = \varphi(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}.$$

Мы получаем таким образом функциональное уравнение

$$\varphi(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2) = \varphi_1(\dot{x}^2)\,\varphi_2(\dot{y}^2)\,\varphi_3(\dot{z}^2), \tag{8}$$

совершенно аналогичное уравнению (5). Его решение выражается формулами:

$$\varphi_1(\dot{x}^2) = C_1 e^{-\beta\dot{x}^2},\quad \varphi_2(\dot{y}^2) = C_2 e^{-\beta\dot{y}^2},\quad \varphi_3(\dot{z}^2) = C_3 e^{-\beta\dot{z}^2}. \tag{9}$$

Положив $C_1\,C_2\,C_3 = A$ и соединив множители $e^{-\beta\dot{x}^2}e^{-\beta\dot{y}^2}e^{-\beta\dot{z}^2}$ вместе, получим:

$$\varphi(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}) = A\,e^{-\beta(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}. \tag{9a}$$

В этом равенстве постоянная β должна быть постоянной величиной, так как молекулы с бесконечно большими скоростями не должны встречаться, что соответствует обращению φ в нуль при $v\to\infty$.

Полагая в (9а) $\beta = \frac{1}{2}m\alpha$ и замечая, что $\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2) = K$, мы возвращаемся к выведенной раньше формуле (7b).

Постараемся теперь определить величину постоянных A_1, A_2, α. Предположим, что газ занимает некоторый конечный объем V. Предположим, далее, что полная энергия молекул H сводится к кинетической энергии K, а потенциальная энергия U равна нулю. Это соответствует отсутствию внешних сил. Тогда газ будет иметь постоянную объемную плотность $Nf_1(x, y, z)$. Так как $U=0$, то

$$f_1(x, y, z) = A_1,$$

откуда, ввиду условия

$$\int_V f_1(x, y, z)\,dV = 1, \tag{10}$$

имеем

$$A_1 = \frac{1}{V}.$$

Постоянная A_2 определяется аналогичным образом из условия

$$\int_\omega A_2 e^{-\beta(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}\,d\omega = 1.$$

Ввиду чрезвычайно быстрого убывания выражение $e^{-\beta(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}$ с возрастанием переменных $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ пределы интегрирования по каждой из них практически можно взять от $-\infty$ до $+\infty$; поэтому

$$A_2\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\dot{x}^2}\,d\dot{x}\right)^3 = 1.$$

Выражение в скобке представляет собой известный интеграл Пуассона, равный $\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$.

Таким образом получаем:

$$A = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^3$$

или, полагая $\beta = \frac{1}{2}m\alpha$,

$$A = \left(\frac{m\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{11}$$

Полное число молекул, координаты и скорости которых заключены в интервале $d\gamma = dV\,d\omega$ при отсутствии внешних сил ($U = 0$) выражается, следовательно, формулой:

$$Nf\,d\gamma = N\frac{dV}{V}\left(\frac{m\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v^2}\,d\omega. \tag{12}$$

Подсчитаем теперь число молекул ΔN, абсолютное значение скорости которых заключено в интервале от v до $v+dv$. Эти молекулы, или, вернее, точки, изображающие их в пространстве скоростей $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ заключены в сферическом слое, ограниченном радиусами v и $v+dv$.

Объем этого слоя равен $4\pi v^2\,dv$. Относительное число частиц, заключенных в нем, выражается, следовательно, произведением $4\pi v^2\,dv f(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$. Абсолютное число частиц мы получим, умножив это произведение на N. Подставляя сюда найденное выше выражение для f_2, получаем:

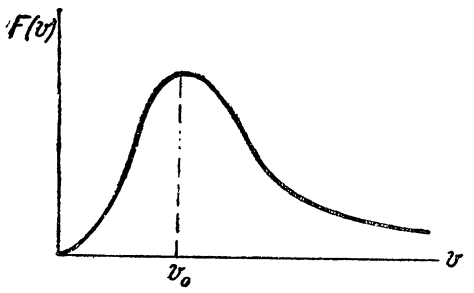


Рис. 5

$$dN = 4\pi N\left(\frac{md}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha\frac{1}{2}mv}\,v^2\,dv \tag{13}$$

или, полагая для краткости $4\pi N\left(\frac{m\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} = C$, $\frac{1}{2}m\alpha = \beta$,

$$dN = Ce^{-\beta v^2}v^2\,dv. \tag{13а}$$

Откладывая по оси абсцисс скорость v, а по оси ординат функцию $Ce^{-\beta v^2}v^2 = F(v)$, получаем кривую максвелловского распределения скоростей, представленную на рис. 5.

Из формы этой кривой видно, что существует некоторое значение скорости $v = v_0$, которое встречается чаще всего и которым, следовательно, обладает наибольшее число молекул. Скорость эта носит название «наивероятнейшей» скорости. Для вычисления ее составим производную от функции $F(v)$ и приравняем ее нулю. Таким образом мы найдем значение v_0, которое соответствует максимуму функции $F(v)$.

Уравнение $F'(v) = 0$ имеет вид:

$$-2\beta v^3 Ce^{-\beta v^2} + 2vCe^{-\beta v^2} = 0 \quad \text{или} \quad ve^{-\beta v^2}(1 - \beta v^2) = 0,$$

откуда для v_0 находим:

$$v_0 = \sqrt{\frac{1}{\beta}} \quad \text{или} \quad v_0 = \sqrt{\frac{2}{m\alpha}}. \tag{14}$$

Изображая графически функцию распределения для одного какого-либо направления, например, направления x, т. е. откладывая по оси ординат функцию $f_1(\dot{x}^2)$, а по оси абсцисс величину $\dot{x}$, мы получаем кривую Гаусса, симметричную относительно оси ординат. Кривая эта представлена на рис. 6.

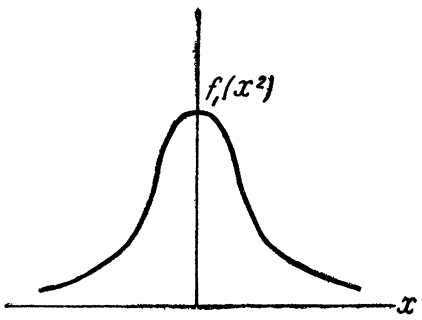


Рис. 6

Таким образом, если ограничиваться рассмотрением слагающей скорости в одном каком-либо направлении, то наиболее вероятная скорость, соответствующая максимуму кривой $f_1(\dot{x}^2)$, оказывается равной нулю. Этот результат объясняется тем обстоятельством, что при рассмотрении слагающей скорости в каком-нибудь направлении, например, оси x, мы одинаково часто встречаем как положительные, так и отрицательные значения. При рассмотрении результирующей скорости v мы получаем для нее прежде всего только лишь положительные значения. Далее при определении вероятности значения, заключенного между v и $v + dv$, мы умножаем функцию $f = Ce^{-\beta v^2}$, убывающую с увеличением скорости так же, как и в случае одного измерения, на функцию $4\pi v^2$, которая возрастает с увеличением v. В результате получается функция F, которая сначала возрастает с увеличением v (примерно по параболе), далее проходит через максимум при $v = v_0$ и, наконец, спадает (приблизительно по тому же закону, как и в случае кривой Гаусса). Этот результат можно представить себе наглядно следующим образом. Точки, изображающие частицы в скоростном пространстве $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$, распределяются симметрично по отношению к началу координат ($\rho = 0$), где *плотность* их достигает максимального значения. Однако абсолютное число точек, заключенных в шаре с некоторым радиусам v_1, может быть очень мало — меньше, чем в шаровом слое, ограниченном поверхностью этого шара радиусом $v_2 = 2v_1$. Меньшая величина плотности внутри

этого шарового слоя по сравнению с внутренним шаром компенсируется тем обстоятельством, что объем его $\frac{4}{3}\pi(v_2^3 - v_1^3)$ в 7 раз больше объема шара.

Максвелловский закон распределения скоростей может быть пояснен распределением пуль вокруг центра мишени при стрельбе в цель. При этом пули располагаются более или менее симметрично относительно центра мишени. Если разделить мишень на горизонтальные и вертикальные полосы (рис. 7), то, подсчитывая число попаданий в отдельные полосы, мы получили бы кривую Гаусса (рис. 6).

Если же относить попадания к кольцам, то в силу неравенства площадей разных колец (при одинаковой ширине их), получится распределение, сходное, в смысле зависимости плотности от расстояния до центра мишени, с кривой распределения Максвелла.

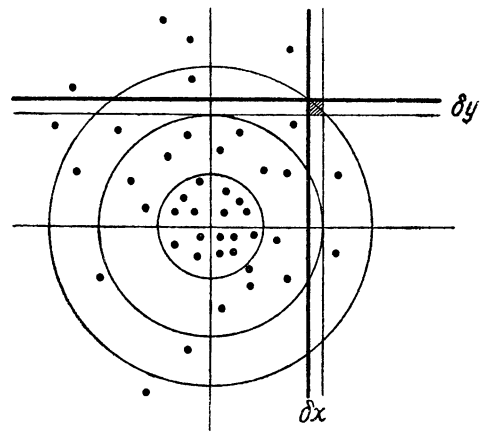


Рис. 7

Закон распределения попаданий может быть выведен из тех же самых соображений, как и максвелловский закон распределения скоростей. Относительное число попаданий в какой-либо элемент мишени ds зависит от расстояния его r до начала координат, т. е. представляется в виде некоторой функции от r^2. Кроме того оно пропорционально самой площади dS. Если считать, что отклонения вправо и влево не зависят от отклонений вверх и вниз, то произведения $\varphi_1(x^2)\,dx$ и $\varphi_2(y^2)\,dy$ будут выражать собой относительное количество попаданий в полосы ширины dx, dy, соответственно отстоящие от центра на расстояния x и y.

Таким образом мы приходим к уравнению

$$\varphi(r^2)\,dS = \varphi_1(x^2)\,\varphi_2(y^2)\,dx\,dy; \quad r^2 = x^2 + y^2,$$

решение которого представляется в виде

$$\varphi(r^2) = Ae^{-\beta r^2} = Ae^{-\beta(x^2+y^2)}.$$

Вероятность попадания в кольцо, ограниченное кругами с радиусами r и $r + dr$, должна быть пропорциональна произведению этой функции на площадь кольца $2\pi r\,dr$. Отсюда для наиболее вероятного расстояния r_0 (соответствующего наиболее вероятной скорости v_0) получается формула:

$$r_0 = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}.$$

Кроме «наивероятнейшей» скорости v_0, определяемой формулой (14), в кинетической теории газов различают «среднюю квадратичную» и просто «среднюю». Заметим прежде всего, что среднее значение

какой-либо функции φ от скоростей частицы может быть определено формулой

$$\bar{\varphi} = \int \varphi f_\omega d\omega$$

или, так как

$$f_\omega = Ae^{-\beta v^2} \quad \text{и} \quad A = \frac{1}{\int\limits_\omega e^{-\beta v^2} d\omega},$$

то

$$\bar{\varphi} = \frac{\int \varphi e^{-\beta v^2} d\omega}{\int e^{-\beta v^2} d\omega},$$

где интегрирование распространяется (практически) по всему скоростному пространству. В частности, для среднего значения *квадрата* слагающей скорости частицы в направлении оси x мы получаем выражение

$$\overline{\dot{x}^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \dot{x}^2 e^{-\beta \dot{x}^2} d\dot{x}}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \dot{x}^2} d\dot{x}}.$$

Введем обозначение

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \dot{x}^2} d\dot{x} = J,$$

тогда предыдущее равенство примет вид:

$$\overline{\dot{x}^2} = -\frac{\frac{\partial J}{\partial \beta}}{J} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \lg J.$$

Замечая, что $J = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$ — получаем:

$$\overline{\dot{x}^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\lg \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right) = \frac{1}{2\beta}. \tag{16}$$

Так как далее $\overline{\dot{x}^2} = \overline{\dot{y}^2} = \overline{\dot{z}^2} = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, то для среднего значения квадрата результирующей скорости мы получаем выражение

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{2\beta}. \tag{16а}$$

Этот результат можно также вывести непосредственно из формулы (18), полагая в ней $\varphi = v^2$ и $d\omega = 4\pi v^2 dv$.

Интегралы $\int v^2 e^{-\beta v^2} dv$ и $\int v^4 e^{-\beta v^2} dv$ могут быть при этом определены как первая и вторая производные интеграла $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2} dv = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$ по параметру β.

Полагая в (15) $\varphi = v$, мы получим аналогичным образом «среднюю» скорость

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}}. \tag{16b}$$

При замене параметра β на $\alpha = \frac{2\beta}{m}$ полученные выражения для v_0, $\sqrt{\overline{v^2}}$ и $\bar{v}$ принимают следующий вид:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{m\alpha}}, \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{m\alpha}} \quad \text{и} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi m\alpha}}. \tag{17}$$

Эти три скорости связаны между собой соотношениями:

$$v_0 : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}}. \tag{17a}$$

В кинетической теории газов приводимые три скорости представляют собой наиболее характерные величины, определяющие движение молекул газа, находящегося в стационарном состоянии.

§ 3. Температура и давление идеальных газов

Параметр α в выражении $f = Ae^{-\alpha H}$ максвелл — больцманова распределения представляют собой меру *абсолютной температуры* газа (T). Последняя определяется формулой:

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \tag{18}$$

где k — так называемая постоянная Больцмана, равная $1.37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг.}}{\text{град.}}$, если T измеряется в градусах Кельвина. При этом точка $T = 0$ соответствует температуре —273° по шкале Цельсия.

Обычное определение абсолютной температуры получается на основании формулы (16a) или (17) для среднего значения скорости частиц газа. Отсюда для среднего значения кинетической энергии получается известное выражение

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT. \tag{19}$$

Таким образом, абсолютная температура определяется как мера средней энергии теплового движения частиц. Поскольку постоянная Больцмана k является универсальной, так как она имеет одно и то же значение для различных веществ, средняя кинетическая энергия теплового движения у молекул различных газов оказывается, при одной и той же температуре, одинаковой, независимо от их массы. Это означает, что при данной температуре средние скорости теплового движения у частиц различных веществ обратно пропорциональны квад-

ратному корню из их молекулярных весов. Обоснование этого результата будет дано нами ниже. Согласно определения T, абсолютный нуль температуры представляет собой такую температуру, при которой движение частиц прекращается. Это положение не имеет реального смысла, так как при достаточно низкой температуре всякий газ, как бы ни было мало сцепление между его частицами, конденсируется в жидкость и далее в твердое тело. При этом предыдущие формулы для зависимости средней кинетической энергии частиц от температуры становятся неверными.

Современная теория квантов показывает, в согласии с опытом, что колебательное движение атомов твердого тела не исчезает вполне даже при абсолютном нуле температуры, не говоря уже о движении электронов в атомах, которое от температуры практически вовсе не зависит.

Поскольку, однако, газ приближается к идеальному, т. е. при не слишком низких температурах и при не слишком высоких давлениях, формулы (19) и (19а) могут применяться с достаточной степенью точности.

В элементарной кинетической теории газов доказывается, что *давление* газа, измеряемое силой, которую он оказывает на единицу площади стенок заключающего его сосуда, выражается формулой

$$p = nkT, \tag{20}$$

причем давление это рассматривается как результат ударов молекул о стенку (n обозначает число молекул в единице объема).

Предполагая, что каждая частица отражается упругим образом, т. е. так, что слагающая ее скорости, перпендикулярная к стенке, скажем v_x, меняет знак, мы получаем для импульса силы, производимой подобным ударом (и равного изменению количества движения частицы), выражение $2mv_x$. Обозначим число частиц, у которых слагающие скорости в данном направлении (x) заключены в промежутке между v_x и $v_x + dv_x$ через $nf(v_x)dv_x$. За время между t и $t+dt$ на площадь S стенки (перпендикулярной к x) налетают все те частицы рассматриваемого типа, расстояние которых от стенки в момент t не превышало $v_x dt$, т. е., следовательно, все частицы рассматриваемого сорта, которые (в момент t) были заключены в объеме $Sv_x dt$. Число их равно $nf(v_x)dv_x Sv_x dt$. Умножая его на $2mv_x$ и интегрируя в пределах от $v_x = 0$ до $v_x = \infty$, мы получим полный импульс всех частиц за время dt в виде

$$pS\,dt = S\,dt \times 2mn \int_0^\infty f(v_x) v_x^2\, dv_x,$$

где

$$p = 2mn \int_0^\infty f(v_x) v_x^2\, dv_x$$

представляет собой импульс силы, отнесенный к единице времени (т. е. самую силу) и единице площади, иначе говоря, — давление газа. Замечая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\, dv_x = 1 \quad \text{и} \quad \int_0^\infty f(v_x)\, dv_x = \frac{1}{2},$$

так как половина частиц движется к стенке, а другая половина — от стенки, получаем:

$$\int_0^\infty f(v_x)\, v_x^2\, dv_x = \frac{1}{2}\overline{v_x^2},$$

т. е., следовательно,

$$p = nm\overline{v_x^2} \tag{20a}$$

или, согласно (9а), формулу (20).

Произведение nm в формуле (20а) представляет собой не что иное, как *плотность* газа ρ. Таким образом, эта формула может быть переписана в виде

$$\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

или, следовательно,

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3\frac{p}{\rho}}.$$

С помощью этих формул средняя (квадратичная) скорость теплового движения молекул газа может быть непосредственно вычислена, если известны его давления и плотность. Так, например, в случае воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении мы имеем (приблизительно)

$$p = 1\ \text{кг/см}^2 = 10^6\ \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \quad \text{и} \quad \rho = 10^{-3}\ \text{г/см}^3,$$

что дает, согласно (21):

$$\sqrt{\overline{v_x^2}} \cong 3.10^4\ \frac{\text{см}}{\text{сек.}} = 300\ \frac{\text{м}}{\text{сек.}}$$

и

$$\sqrt{\overline{v^2}} \cong 500\ \frac{\text{м}}{\text{сек.}}.$$

Эти цифры весьма близки к скорости распространения звука в воздухе, равной 0° С 330 *м*/сек. Рассматриваемое совпадение между скоростью теплового движения и скоростью звука отнюдь не является случайным. Оно относится, как мы увидим ниже (см. следующий параграф), к любым газам и непосредственно вытекает из механизма распространения в них всякого рода макроскопических импульсов. В самом деле, поскольку частицы газа большую часть времени движутся совершенно свободно, лишь изредка сталкиваясь друг с другом, толчок или какой-нибудь другой механический импульс, сообщенный молекулам газа в каком-либо месте, должен передаваться далее этими молекулами, примерно, с той же самой средней скоростью, с которой они движутся, независимо от этого импульса, в соответствующем направлении, т. е. со скоростью близкой к $\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$.

Возвращаясь к приведенному выше выводу формулы (20а), заметим, что число частиц, ударяющихся о стенку, или, другими словами, число ударов, испытываемых последней, отнесенное к единице поверхности и единице времени, выражается формулой:

$$J = n \int_0^\infty f(v_x) v_x dv_x .$$

Полагая здесь

$$f(v_x) = \frac{e^{-\beta \dot{x}^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \dot{x}^2} d\dot{x}} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta \dot{x}^2},$$

получаем

$$J = n \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_0^\infty e^{-\beta \dot{x}^2} \frac{1}{2} d(\dot{x}^2) = \frac{n}{2\sqrt{\pi\beta}}$$

или, согласно определения β (см. предыдущий параграф),

$$J = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \tag{21}$$

Эта формула показывает, что средняя скорость, с которой частицы газа движутся к стенке или от стенки, и вообще в любом направлении, если рассматривать их отдельно от частиц, движущихся в противоположном направлении, равна $2\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$. Этим выражением нам придется неоднократно пользоваться в дальнейшем.

При выводе формулы (20а) мы предполагали, что частицы газа при ударе о стенки содержащего его сосуда отражаются ими упругим образом. В действительности же явления могут происходить более сложно. Во многих случаях при ударе частиц газа о твердую или жидкую преграду эти частицы вовсе не отскакивают от поверхности преграды, но прилипают к ней (например, в случае контакта между газом и твердой или жидкой фазой того же самого вещества). При этом в газообразную фазу вылетают частицы, находившиеся ранее в связанном состоянии на поверхности преграды (или входившие в состав ее поверхностного слоя). Отделяясь от поверхности «преграды», эти частицы оказывают на нее давление, аналогичное давлению, оказываемому на орудие снарядом при его разгоне в стволе. В последнем случае это давление называется «реактивным давлением» или «отдачей».

В состоянии статистического равновесия число частиц, отрывающихся от преграды за какой-либо не слишком малый промежуток времени, равно в среднем числу частиц, падающих за то же время на преграду и прилипающих к ней. Что же касается распределения их скоростей, то оно оказывается таким же, как если бы эти частицы отскакивали от преграды вследствие упругого удара о нее. Таким образом, реактивное давление, оказываемое частицами, отрывающимися от преграды, в среднем равно активному давлению частиц, ударяющихся о нее и прилипающих к ней [число этих частиц, отнесен-

ное к единице времени, выражается формулой (21)]. В сумме оба давления оказываются равными тому давлению, которое испытывала бы преграда при упругом отражении частиц и которое определяется формулой (20а). Заметим, что при отсутствии компенсации между процессами испарения и прилипания частиц газа, полное давление, испытываемое преградой, должно было бы, вообще говоря, отличаться от обычного выражения (20а) или (20).

§ 4. Внутреннее давление и вес газов. Случай газовой смеси

Представление о давлении газа применяется не только по отношению к стенкам содержащего его сосуда, но равным образом и по отношению к *взаимодействию между соприкасающимися слоями самого газа*. В этом случае понятие о давлении, так же как и его величина, могут быть установлены формально, исходя из уравнения Больцмана

$$n = Ce^{-\frac{U}{kT}} \tag{22}$$

для равновесного распределения частиц в силовом поле, характеризуемом потенциальной энергией U при данной температуре T.

Логарифмируя это выражение и дифференцируя его по одной из координат, например x, получаем:

$$kT\frac{\partial}{\partial x}\ln(n) = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad \text{или} \quad kT\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial x}n.$$

Правую часть этого равенства можно трактовать как слагающую по оси x внешней F, действующей на молекулы, находящиеся в единице объема.

Таким образом,

$$F_x = \frac{\partial}{\partial x}(nkT); \quad F_y = \frac{\partial}{\partial y}(nkT); \quad F_z = \frac{\partial}{\partial z}(nkT). \tag{22а}$$

Отсюда видно, что выражение nkT можно трактовать как «гидростатическое давление» p, разностью которого в разных точках уравновешивается действующая на газ внешняя сила. Действительно, выделим в газе элементарный цилиндрик с основанием S и высотой dx, который (согласно предположения о стационарности распределения) находится в состоянии равновесия. Разность давлений с одной и другой стороны, $p_2 - p_1$, должна, следовательно, уравновешиваться приложенной внешней силой. Это равновесие выражается равенством

$$S(p_2 - p_1) = F_x S dx$$

или, так как

$$p_2 = p_1 + \frac{\partial p}{\partial x}dx,$$

то

$$\frac{\partial p}{\partial x} = F_x,$$

что совпадает с (22а) при $p = nkT$.

Представление о давлении одного слоя газа на другой в случае идеального газа, в котором взаимодействие между молекулами вовсе не принимается в расчет, является математической фикцией.

На любую площадку, проведенную мысленно в газе, налетают частицы совершенно так же, как и на площадку стенки, перенося с собой то же самое количество движения; однако эти частицы не отражаются рассматриваемой площадкой; взамен их из нее вылетают в том же числе частицы, налетающие на нее с противоположной стороны.

В частном случае поля тяжести над земной поверхностью потенциальная энергия частицы на высоте x равна $U=mgx$, где g — ускорение силы тяжести. При этом формула (22) сводится к известной «барометрической формуле» Лапласа:

$$n=n_0 e^{-\frac{mgx}{kT}}, \tag{23}$$

определяющей зависимость плотности воздуха от высоты (в предположении постоянства температуры, которое в действительности оправдывается лишь приближенным образом).

Формула (23) обычно выводится из рассмотрения условий равновесия некоторого горизонтального слоя воздуха (площадь поперечного сечения S, тощина dx) в предположении, что вес этого слоя $mgnSdx$ уравновешивается разностью давлений $pS=nkTS$ снизу и сверху. Это приводит к уравнению

$$mgn=-kT\frac{dn}{dx},$$

интегрирование которого дает формулу (23).

Заметим, что обычное представление о том, что вес газа, заключенного в каком-нибудь сосуде, непосредственно обусловливается действием силы тяжести на отдельные молекулы, не соответствует действительности. На самом деле молекулы, находясь в постоянном движении, бо́льшую часть времени вовсе не соприкасаются с дном сосуда и поэтому не оказывают на него никакого давления. То, что нами измеряется как вес газа, представляет собой *разность давлений* молекул на дно и на крышку сосуда.

Убывание концентрации, а следовательно и давления, с высотой, согласно формуле (23), является необходимым условием для того, чтобы вес газа, измеренный как разность давлений на дно и на крышку заключающего его сосуда, совпадал с весом в обычном смысле.

Пользуясь формулой (23), мы можем записать выражение $S(p_0-p_1)$ (разность давлений на дно и крышку сосуда, с сечением S и высотой x_1 в виде:

$$S(p_0-p_1)=S(n_0-n_1)kT=Sn_0kT\left(1-e^{-\frac{mgl}{kT}x_1}\right).$$

С другой стороны, общий вес молекул во взятом объеме может быть выражен формулой

$$mgN=mg\int_0^{x_1} nS\,dz$$

или, полагая $n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$,

$$mgN = Sn_0 kT\left(1 - e^{-\frac{mg}{kT}x_1}\right),$$

что совпадает с предыдущим выражением.

При рассмотрении движения, совершаемого отдельными частицами идеального газа в поле тяжести, мы получаем картину, совершенно не похожую на только что рассмотренную статистическую картину, а именно: каждая частица (поскольку она не сталкивается с боковыми стенками сосуда) описывает параболу с вертикальной осью, причем скорость ее уменьшается с высотой, согласно уравнению сохранения энергии:

$$\frac{1}{2}mv^2 + mgx = H = \text{const}.$$

В результате, молекулы, находящиеся (временно) в верхней части сосуда, должны были бы, казалось, обладать меньшими скоростями, чем молекулы, находящиеся в нижней его части. Другими словами, температура газа должна была бы убывать с высотой. В действительности (если отвлечься от вертикальных токов воздуха в свободной атмосфере) она остается постоянной. Однако благодаря максвелловскому распределению скоростей, число частиц, способных подняться на данную высоту, при возрастании последней убывает по показательному закону, что и приводит к формуле (23) для их распределения по высоте. Фиктивный характер давления газа, как силы, действующей между его соприкасающимися слоями, явствует особенно отчетливо из рассмотрения *смеси* двух или нескольких газов, находящихся в каком-либо силовом поле, например, в поле тяжести. При этом частицы каждого газа распределяются по высоте совершенно так же, как если бы остальные газы отсутствовали, т. е. согласно формуле (23).

Если, следовательно, выводить это распределение из равенства веса каждого горизонтального слоя газа и разности давлений на его нижнее и верхнее основание, то при этом полное давление необходимо заменить для каждого из компонентов газовой смеси его «парциальным давлением» так, как если бы все остальные газы не оказывали на него никакого влияния. Парциальное давление газа определяется при этом формулой (20), где n обозначает концентрацию частиц *этого* газа.

Мы увидим ниже, что благодаря столкновениям между частицами разных газов среднее значение их кинетической энергии, в статистически равновесном состоянии смеси, оказывается одинаковым, независимо от величины их массы. Это означает, что коэффициент k в формулах (19), (22) и (23) является универсальной постоянной, не зависящей от природы (массы) частиц.

Отсюда следует, что в состоянии равновесия газовой смеси в поле тяжести концентрация каждого из компонентов смеси убывает с высотой тем быстрее, чем больше масса его частиц. Согласно формуле (23) высота h, на которой плотность данного газа убывает в $e = 2{,}71\ldots$ раз, равна $\frac{kT}{mg}$, т. е. обратно пропорциональна молекулярному весу, — совершенно независимо от того, находится ли этот газ в единственном числе или же входит в состав сколь угодно сложной смеси. Это обстоятельство непосредственно связано с тем, что средние значения

квадрата скорости теплового движения частиц различных веществ обратно пропорциональны их массам, согласно формуле (19). Высота же, на которую способны подняться различные молекулы в поле тяжести, тем больше, чем больше квадрат их скорости. При этом столкновения между молекулами — как одинаковыми, так и различными — непосредственного значения не имеют, являясь лишь тем фактором, который обусловливает установление максвелловского распределения скоростей и равенство между средними кинетическими энергиями различных частиц, независимо от их массы.

Предыдущие результаты, в применении к атмосферному воздуху, который состоит из азота и кислорода с незначительной примесью других газов, приводят к выводам, которые не подтверждаются на опыте. Так, например, согласно формуле (23) азот, молекулярный вес которого несколько меньше чем молекулярный вес кислорода и концентрация которого на земной поверхности всего лишь в 4 раза больше концентрации кислорода, на высоте 100 км и более должен был бы присутствовать в подавляюще большом количестве. Еще выше преобладающим компонентом атмосферы должен был бы являться водород, содержание которого на земной поверхности составляет, примерно, всего лишь одну трехтысячную. В действительности, как показывает наблюдение спектров полярных сияний и свечения метеоритов, атмосфера обладает практически неизменным составом вплоть до самых больших высот, доступных наблюдению и исследованию. Однородность состава атмосферного воздуха объясняется тем, что он не находится в состоянии статистического равновесия, но энергично перемешивается благодаря существованию воздушных течений — в частности, восходящих и нисходящих токов, —которыми, между прочим, обусловливаются и изменения температуры воздуха с высотой.

В частности, падение температуры воздуха с высотой в пределах тропосферы (до 10—12 *км*) непосредственно объясняется переходом энергии теплового движения его молекул в потенциальную энергию силы тяжести. При этом максвелловское распределение скоростей сохраняется, но понижается характеризующая его температура, согласно уравнению сохранения энергии

$$\frac{1}{2}mv^2 + mgx = \text{const}.$$

или

$$\frac{3}{2}kT + mgx = \text{const}.$$

Дифференцируя последнюю формулу, получаем

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{2mg}{3k}$$

или, умножая числителя и знаменателя на N — число частиц в грамм-молекуле газа,

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{2Mg}{3R},$$

где M молекулярный вес, а R постоянная идеальных газов, отнесенная к грамм-молекуле и равная $8{,}2 \cdot 10^7$. Полагая здесь $M = 30$, полу-

чаем $\frac{dT}{dx}=2\cdot10^{-4}\frac{\text{град}}{\text{см}}$ или 2° на 100 *м*. Этот результат является несколько преувеличенным, так как он основан на предположении, что тепловая энергия частиц воздуха сводится к энергии их поступательного движения. В действительности же наряду с этой энергией, которая соответствует теплоемкости в 3 калории на грамм-молекулу (при постоянном объеме), частицы воздуха имеют еще внутреннюю энергию, соответствующую двум вращательным степеням свободы, благодаря чему теплоемкость воздуха оказывается равной 5 кал. на грамм-молекулу. В соответствии с этим вычисленный выше «адиабатический» градиент температуры воздуха, т. е. понижения его температуры при подъеме на данную высоту, должен быть уменьшен в отношении 3/5.

Заметим, что при вычислении этого адиабатического градиента обычно исходят из рассмотрения увеличения объема некоторой массы воздуха при ее поднятии, т. е. при сопутствующем этому поднятию уменьшении давления—так, как если бы эта масса воздуха была заключена в эластическую оболочку. Считая далее эту оболочку непроницаемой не только для самого газа, но и для его тепловой энергии, т. е. трактуя его расширение, как адиабатическое, получают формулу $c_vT+Mgx=\text{const.}$, где c_v обозначает молекулярную теплоемкость газа, а M его молекулярный вес. Под M и c_v следует при этом понимать средний молекулярный вес и среднюю теплоемкость воздуха, при данном его составе, поскольку этот состав остается неизменным при перемешивании, сопровождающем его движение.

§ 5. Распространение звука в газах

Понятие о гидростатическом давлении внутри газа и о передаче этого давления от одного слоя к соседнему имеет смысл лишь постольку, поскольку частицы газа сталкиваются друг с другом и, притом, достаточно часто, так чтобы длина их свободного пробега l, т. е. средняя длина прямолинейного пути, проходимого какой-нибудь частицей от одного столкновения до другого, оставалась малой в сравнении с макроскопическими длинами, например, с линейными размерами сосуда, содержащего газ, или с длиной распространяющихся в нем упругих (звуковых) волн.

Вопрос о распространении звуковых волн в газах представляет существенный интерес с точки зрения молекулярно-кинетической теории, и притом в двух отношениях. Во-первых, в отношении скорости распространения звуковых волн, и, во-вторых, в отношении влияния молекулярных столкновений на это распространение.

Первый из этих вопросов уже был рассмотрен нами вкратце в § 3. Формально-математическое решение его, впервые найденное еще Ньютоном, может быть получено следующим образом.

Представим себе, что на беспорядочное тепловое движение частиц газа накладывается некоторое упорядоченное макроскопическое движение со скоростью u, зависящей от положения v и времени t. Это макроскопическое движение может быть определено с помощью обычного ньютоновского уравнения

$$\rho\frac{du}{dt}=-\nabla p,$$

где роль внешней силы, отнесенной к единице объема, играет градиент давления газа. Пользуясь формулой (19) и считая температуру газа постоянной, что при быстрых звуковых колебаниях отнюдь не соответствует действительности, мы получаем:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{kT}{m} \nabla \rho, \tag{24}$$

где $\rho = nm$ (m — масса частицы).

Плотность ρ связана со скоростью u уравнением «непрерывности».

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho u = 0 \tag{24a}$$

[ср. (6), гл. 1]. Ввиду того, что отклонение ρ от среднего значения ρ_0, соответствующего отсутствию макроскопических колебаний, представляет собой малую величину того же порядка, что и u, мы можем, с точностью до величин второго порядка малости, заменить произведения ρu и $\rho \frac{\partial u}{\partial t}$ через $\rho_0 u$ и $\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t}$. Применяя при этом к обеим частям уравнения (24) операцию div, получаем:

$$\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div} u = -\frac{kT}{m} \nabla^2 \rho.$$

Но, согласно (24а),

$$\operatorname{div} \rho u = \rho_0 \operatorname{div} u = -\frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Таким образом,

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \frac{kT}{m} \nabla^2 \rho = 0. \tag{25}$$

Это уравнение описывает, как известно, колебательный (волновой) процесс, распространяющийся со скоростью

$$w = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \tag{25a}$$

Как показывает сравнение с формулой (19), эта скорость, равная скорости звука при изотермических колебаниях, совпадает со средней квадратной скоростью теплового движения в каком-либо направлении $\sqrt{\overline{v_x^2}}$. В действительности звуковые колебания имеют не изотермический, а адиабатический характер, связанный с нагреванием при сжатии и охлаждением при расширении. Это обстоятельство, в подробное рассмотрение которого мы здесь не будем вдаваться, обусловливает некоторое увеличение скорости звука по сравнению с выражением (25а).

Заметим, что в случае смеси газов величина m в предыдущих формулах должна обозначать среднюю массу молекул смеси (точнее $\frac{n}{m} = \frac{n_1}{m_1} + \frac{n_2}{m_2} + \ldots$ и т. д., где m_1, m_2 — массы отдельных молекул, а n_1, n_2 их концентрации в смеси). При волнообразном движении газовой смеси, через которую распространяются звуковые колебания, сколько-нибудь заметного разделения компонентов, аналогичного тому,

которое имеет место при равновесном распределении их в поле тяжести, не происходит. Скорость звука оказывается при этом приблизительно равной среднему значению скорости теплового движения для всех молекул рассматриваемой смеси.

Скорость звука в различных чистых газах при одной и той же температуре оказывается обратно пропорциональной квадратному корню из их молекулярного веса.[1] Это обстоятельство можно рассматривать как одно из наиболее непосредственных экспериментальных подтверждений универсальности постоянной Больцмана k, т. е. независимости ее от природы газа.

При учете величин второго порядка малости, которыми мы пренебрегали выше, при выводе уравнения (25), оказывается, что скорость звука не представляет собой строго постоянной величины, но что волны сжатия распространяются с несколько большей скоростью, чем волны разрежения. Это обстоятельство находит себе непосредственное и наглядное объяснение в изложенном выше молекулярном механизме распространения звука в газе. Представим себе, например, что поршень, закрывающий трубу с газом слева, внезапно вдвигается в эту трубу с некоторой скоростью $u \ll w$. При этом частицы газа, успевшие удариться о поршень, отскакивают от него с несколько большей скоростью, чем нормальное значение $\sqrt{\overline{v_x^2}} = w$, сохраняя полученную ими добавочную скорость и передавая ее далее со средней скоростью $w + u$. Таким образом, волна сжатия, обусловленного вдвиганием поршня со скоростью u, распространяется с повышенной скоростью $w + u$.

Наоборот, волна разрежения, обусловленная выдвижением поршня из трубы со скоростью u, распространяется с пониженной скоростью $w - u$.

Если при вдвигании в трубу поршня скорость его изменяется постепенно от 0 до u_{max} и затем снова падает до нуля, то волны, возникающие в момент максимальной скорости поршня, опережают волны, возникшие в более ранние стадии его движения, в результате чего возникает так называемая «ударная» волна, на фронте которой или, вернее, в слое с толщиной, равной по порядку величины средней длине свободного пробега частиц l, давление газа повышается скачкообразно. До тех пор, пока эта длина остается малой в сравнении с длиной звуковых волн, т. е. с расстоянием между местами сжатия и разрежения (образующимися в случае периодических колебаний плотности газа), столкновение между молекулами газа не оказывает существенного влияния на распространение звука в нем. При этом передача механического импульса (повышенного или пониженного давления) через газ приобретает характер «эстафеты»: частицы, получившие толчок непосредственно от твердой стенки, например, от стенки поршня, вдвигаемого в столб газа, передают этот толчок частицам, с которыми они сталкиваются и которые, в свою очередь, передают его частицам следующего слоя и т. д.

Таким образом, весь газ как бы подразделяется на элементарные слои с толщиной l, в пределах которых и осуществляется передача давления от объема газа, находящегося с одной стороны слоя, к объему, находящемуся с другой стороны.

---

[1] Так, например, в водороде, который в 16 раз легче воздуха, скорость звука в 4 раза больше, чем в воздухе, составляя при комнатной температуре около 1400 *м*/сек.

Это представление об элементарных слоях газа является грубой схематизацией, так как в действительности длина свободного пути проходимого разными частицами до ближайшего столкновения может быть как меньше, так и больше его среднего значения l. Таким образом, никакой резко выраженной сложности в строении газа при обычных условиях — даже в непосредственной близости от твердой стенки — не наблюдается.

Путь l проходится частицами газа в среднем за время $t=\frac{l}{\bar{v}}$, где $\bar{v}$ обозначает среднюю скорость теплового движения $\left(\sim\sqrt{\frac{kT}{m}}\right)$. Это время называется средней длительностью свободного пробега. Если l лимитирует минимальную длину λ звуковых волн, способных распространяться в данном газе, то t аналогично лимитирует соответствующий минимальный период колебаний τ. Величины λ и τ связаны друг с другом соотношением $\frac{\lambda}{\tau}=w$, где w обозначает скорость звука. Поскольку последняя приблизительно совпадает со средней скоростью теплового движения частиц $\bar{v}$, отношение $\frac{\lambda}{\tau}$ оказывается приблизительно равным отношению $\frac{l}{t}$. Таким образом, из условия

$$\lambda_{\min}=l$$

вытекает

$$\tau_{\min}=t.$$

Значения l и t могут быть оценены следующим образом: предположим для простоты, что частицы газа ведут себя как твердые упругие шарики определенного радиуса r; столкновение одной из этих частиц (первой) с другой (второй) может произойти лишь в том случае, если прямая, проведенная из центра первой частицы в направлении ее движения по отношению к второй, пройдет на расстоянии, не превышающем $2r$ от центра последней. Представим себе для простоты, что все частицы газа, кроме первой, неподвижны, являясь как бы «мишенями» для этой первой частицы, которая, следовательно, играет роль «пули» или «снаряда».

Трактуя мишени как шарики радиуса $2r$, мы можем рассматривать «снаряд» как непротяженную частицу, т. е. как материальную точку.

Рассмотрим тонкий слой газа, образованного неподвижными «мишенями», и вычислим вероятность того, что при прохождении через этот слой в направлении, перпендикулярном к его плоскости, частица-снаряд испытает столкновение с одной из мишеней.

Если толщина слоя равна Δx, а площадь S, то число мишеней, центры которых заключены в этом слое, равно произведению объема слоя $S\Delta x$ на число частиц газа в единице объема n. Все эти мишени проектируются на поверхность слоя в виде кружков с радиусом $2r$, с общей площадью $dS\pi(2r)^2 nS\,\Delta x$. Если величина Δx достаточно мала, то и эта площадь весьма мала в сравнении с общей поверхностью слоя S. Отношение $\frac{\Delta S}{S}=\pi(2r)^2 n\Delta x$ представляет собой при таких условиях вероятность рассматриваемого события, т. е. соударения

частицы-снаряда с одной из частиц-мишеней при прохождении слоя толщиной Δx.

Средняя длина свободного пробега может быть определена наиболее просто, как такая толщина Δx, при которой отношение $\frac{\Delta S}{S}$ обращается в 1 (т. е. при которой слой, рассматриваемый «на просвет», оказывается непрозрачным, так что, пролетая через него, частица-снаряд должна обязательно попасть в одну из мишеней). Таким образом, для l получается следующее выражение:

$$l = \frac{1}{4\pi r^2 n}, \tag{26}$$

из которого, между прочим, следует, что средняя длина свободного пробега частиц газа обратно пропорциональна плотности последнего.

Длина свободного пробега может быть определена из опыта (по вязкости или теплопроводности газа, см. ниже). Отсюда, зная концентрацию молекул газа n, можно определить их линейные размеры r. Впрочем, в настоящее время как число молекул, так и их размеры могут быть определены различными косвенными методами гораздо более точно, чем это представлялось возможным ранее, на основании одной лишь кинетической теории газов. Согласно этим косвенным данным, число молекул в 1 $см^3$ воздуха при нормальных условиях (0° С и атм. давлении) близко к 10^{19}. Что же касается радиуса молекул, то в случае простых молекул он имеет порядок нескольких единиц на 10^{-8} $см$. Отсюда, согласно формуле (26), для l получаются значения порядка 10^{-6} $см$, как уже упоминалось выше. Что же касается длительности свободного пробега $t = \frac{l}{\bar{v}}$, то в случае воздуха она имеет при тех же условиях, порядок 10^{-10} секунды (поскольку скорость $\bar{v}$ по порядку величины равна 10^4 $см$/сек.).

Средняя длина свободного пути l фактически не зависит от температуры, определяясь исключительно концентрацией газа; что же касается соответствующей длительности t, то с повышением температуры она убывает обратно пропорционально квадратному корню из последней.

Сопоставляя полученные результаты с тем, что было сказано выше о распространении звуковых волн в газах, мы видим, что в воздухе, при нормальных условиях, могут распространяться звуковые или вернее «ультразвуковые» волны с длиной не менее 10^{-6} $см$ и периодом не ниже 10^{-10} сек. При уплотнении воздуха до 100 $атм$ эти предельные значения могут быть уменьшены еще в 100 раз. Наоборот, при разрежении воздуха в 1000 раз λ и τ увеличиваются соответственно до 10^{-3} $см$ и 10^{-7} сек.

Ультразвуковые колебания с частотой 10^7 и даже 10^8 в секунду легко осуществляются в современной электроакустической технике и оказываются способными распространяться в твердых и жидких телах. Однако в разреженных газах эти колебания, как показывают предыдущие расчеты, распространяться не могут. Мы увидим ниже что при этом они чрезвычайно быстро затухают — на расстояниях сравнимых с длиной свободного пробега.

§ 6. Роль столкновений в установлении максвелловского распределения скоростей и выравнивании средних кинетических энергий различных молекул

Столкновение между двумя молекулами может быть охарактеризовано заданием величины и направления их скоростей до и после столкновения. Этими четырьмя скоростями однозначно определяются все другие параметры столкновения и, в частности, направление прямой линии, соединяющей центры обеих частиц, трактуемых как твердые шарики, в момент их соприкосновения друг с другом. При статистическом рассмотрении вопроса о молекулярных столкновениях, так же как и вопроса о распределении скоростей между молекулами, необходимо исходить не из вполне определенных скоростей, а из некоторых весьма малых интервалов, в которых заключены слагающие скорости, и которым соответствуют относительно малые числа частиц.[1]

Вместо вполне определенного столкновения между двумя частицами, характеризуемого скоростями $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ до столкновения, и скоростями $\mathbf{v}_1'$ и $\mathbf{v}_2'$ — после столкновения, мы будем поэтому рассматривать совокупность столкновений, при которых начальные скорости частиц лежат в малых интервалах ω_1 и ω_2, а конечные — в малых интервалах ω_1' и ω_2'. При этом под интервалом ω мы будем понимать весьма малый объем пространства скоростей произвольной формы, содержащий точку с координатами v_x, v_y и v_z, которая представляет частицу со скоростью $\mathbf{v}$, например, прямоугольный параллелепипед с ребрами dv_x, dv_y, dv_z с центром в этой точке. Число столкновений рассматриваемого типа, происходящих в небольшом элементе объема газа ΔV за малый промежуток времени Δt, должно быть очевидно пропорционально числу частиц, находившихся до столкновения в интервале ω_1, и числу частиц, находившихся в тот же самый момент в интервале ω_2, а также величине интервалов ω_1' и ω_2', в которые они попадают после столкновения.[2] Имея в виду общий случай столкновения частиц разного сорта, т. е. с различными массами m_1 и m_2 в газовой смеси, мы обозначим относительное число частиц первого сорта, со скоростями близкими к $\mathbf{v}_1$ и заключенными в интервале ω_1, через $f_1\mathbf{v}_1\omega_1$, а относительное число частиц второго сорта, со скоростями в интервале ω_2, через $f_2\mathbf{v}_2\omega_2$. Таким образом, общее число столкновений рассматриваемого типа, отнесенное к единице объема и времени, может быть представлено в виде произведения

$$A_{(1,2)\to(1',2')}\, n_1 f_1(\mathbf{v}_1)\,\omega_1\, n_2 f(\mathbf{v}_2)\,\omega_2\,\omega_1'\,\omega_2', \tag{27}$$

где n_1 и n_2 — концентрации частиц обоих сортов (т. е. числа их в единице объема), а $A_{(1,2)\to(1',2')}$ — коэффициент пропорциональности, зависящий от скоростей $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$, $\mathbf{v}_1'$, $\mathbf{v}_2'$, но не зависящий от вида функций f_1 и f_2 или концентраций n_1 и n_2.

[1] В виду конечности общего числа частиц фактическое распределение их по положениям и скоростям имеет дискретный характер, так что произвольно выбранные скорости оказываются, вообще говоря, вовсе не представленными.

[2] Следует заметить, что скорости $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ связаны со скоростями $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ уравнениями сохранения энергии и количества движения. Последнее уравнение эквивалентно трем уравнениям для прямоугольных составляющих скоростей. Таким образом, шесть составляющих $\mathbf{v}_1'$ и $\mathbf{v}_2'$ связаны с составляющими $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ четырьмя уравнениями. Поэтому при выборе их, а следовательно и элементов ω_1' и ω_2', которые могут комбинироваться с ω_1 и ω_2, мы можем располагать всего лишь двумя параметрами, полностью характеризующими соответствующее столкновение между двумя частицами. Эти «параметры столкновения» будут подробно рассмотрены нами ниже, в § 1, гл. IV.

Величина (27) представляет собой число частиц первого сорта, переходящих из интервала ω_1 в интервал ω_1' под влиянием столкновений, при которых равное число частиц второго сорта переходит из интервала ω_2 в интервал ω_2'. В состоянии статистического равновесия газа или газовой смеси эти переходы, в среднем, должны компенсироваться переходами противоположного типа, при которых частицы первого сорта переходят из интервала ω_1' в интервал ω_1, а частицы второго сорта, в равном количестве, из интервала ω_2' в интервал ω_2. На первый взгляд может показаться, что состояние статистического равновесия, характеризующееся неизменностью распределения частиц по различным состояниям, т. е. неизменностью числа частиц в каждом из интервалов ω, может быть обеспечено и без попарной компенсации между переходами противоположного типа. Необходимость подобной попарной компенсации, или, как обычно говорят, «детального равновесия» может быть иллюстрирована следующим образом.

Предположим, что население какой-либо страны сосредоточено в городах, причем численность населения в каждом из этих городов остается в среднем неизменной во времени, несмотря на переезды отдельных лиц из одного города в другой по связывающим их железным дорогам. Эта неизменность, характеризующая состояние статистического равновесия, может быть обеспечена наиболее простым образом равенством между числом лиц, перезжающих по каждой железнодорожной линии в прямом направлении из города A в город B и в обратном направлении из B в A. Население города A могло бы оставаться на постоянном уровне и при отсутствии равенства между противоположно направленными потоками пассажиров между A и всеми другими городами страны. Так, например, присоединяя к A и B третий город C, можно было бы обеспечить неизменность числа жителей в каждом из них путем движения пассажиров по замкнутому циклу: из A в B, из B в C и из C в A. Такого рода передвижение населения несовместимо, однако, с представлением о состоянии равновесия, исключающем какое бы то ни было систематическое круговое движение.

Аналогично обстоит дело и в случае столкновений между молекулами газа, находящегося в состоянии статистического равновесия.[1]

Чтобы это состояние являлось подлинно равновесным, равновесие должно иметь детальный характер, — так чтобы столкновения каждого типа $\omega_1\omega_2 \to \omega_1'\omega_2'$ компенсировались столкновениями противоположного типа $\omega_1'\omega_2' \to \omega_1\omega_2$.

Число таких «обратных» столкновений, отнесенное к единице объема и времени, выражается формулой того же вида, как и (27), но с перестановкой штрихованных и нештрихованных величин, т. е. равно

$$A_{(1',2')\to(1,2)} \cdot n_1 f_1(\mathbf{v}_1')\,\omega_1'\, n_2 f_2(\mathbf{v}_2')\,\omega_2'\,\omega_1\,\omega_2. \tag{27a}$$

Простые соображения, на которых мы не будем здесь останавливаться, (см. ниже гл. IV), показывают, что коэффициенты пропорциональности $A_{(1',2')\to(1,2)}$ и $A_{(1,2)\to(1'2')}$ равны друг другу. Поэтому, приравнивая выражения (27) и (27а), мы получаем, в качестве условия детального равновесия, следующее соотношение:

$$f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2) = f_1(\mathbf{v}_1') f_2(\mathbf{v}_2'). \tag{28}$$

[1] При этом городам A и B в нашем примере соответствует совокупность пар интервалов $\omega_1\omega_2$ и $\omega_1'\omega_2'$.

Нетрудно видеть, что это соотношение удовлетворяется, если распределение молекул по скоростям выражается законом Максвелла, т. е. если $f_1(\mathbf{v}_1)=A_1 e^{-\frac{m_1 v_1^2}{2k_1 T}}$ и $f_2(\mathbf{v}_2)=A_2 e^{-\frac{m_2 v_2^2}{2k_2 T}}$ при условии одинаковости коэффициентов k_1 и k_2. В самом деле, при этом условии уравнение (28) сводится к равенству $\frac{1}{2}m_1 v_1^2+\frac{1}{2}m_2 v_2^2=\frac{1}{2}m_1 v_1'^2+\frac{1}{2}m_2 v_2'^2$, выражающему закон сохранения суммарной кинетической энергии обеих частиц до и после столкновения. В случае одинаковых частиц ($m_1=m_2$) вопрос об одинаковости k_1 и k_2 отпадает.

Мы видим, следовательно, что столкновения между частицами газа не нарушают максвелловского распределения скоростей между этими частицами при одинаковости средних значений кинетической энергии у частиц с различной массой. Мы покажем ниже (гл. IV, § 3), что при отсутствии максвелловского распределения оно постепенно устанавливается именно благодаря столкновениям между частицами и связанному с этими столкновениями обмену энергии между ними. При этом для установления максвелловского распределения достаточно, чтобы каждая частица газа испытала одно или несколько столкновений с другими частицами. Отсюда следует, что при нарушении максвелловского распределения под влиянием каких-либо внешних причин, оно восстанавливается за время порядка длительности свободного пробега частиц газа, т. е. за время порядка 10^{-10} сек. в случае газа, находящегося при обычных условиях (0^0 С и давлении 1 атм).

Заметим, в заключение, что наряду с суммарной кинетической энергией частиц при столкновении их друг с другом сохраняется также сумма их количеств движения, а также и моментов количества движения (относительно центра тяжести). Из этого обстоятельства следует, что уравнение (28), выражающее неизменность распределения частиц по скоростям, может быть удовлетворено при замене распределения Максвелла более общего вида:

$$f(\mathbf{v})=A e^{-\alpha\frac{mv^2}{2}+\vec{\beta}\cdot m\mathbf{v}+\vec{\gamma}\cdot(\mathbf{r}\times m\mathbf{v})}, \qquad (29)$$

где $\alpha=\frac{1}{kT}$, а $\vec{\beta}$ и $\vec{\gamma}$ — некоторые векторы, имеющие одинаковое значение для частиц различной массы ($\mathbf{r}$ — радиус-вектор частицы, проведенный из произвольной точки; $\mathbf{r}\times m\mathbf{v}$ — ее момент количества движения относительно этой точки).

Нетрудно убедиться, что это обобщение закона Максвелла соответствует наличию макроскопического движения газа в целом (или отдельных достаточно больших элементов его объема) с линейной скоростью $\mathbf{u}$, пропорциональной вектору β, и с угловой скоростью $\vec{\Omega}$, пропорциональной вектору $\vec{\gamma}$. Замечая, что

$$-\alpha\frac{mv^2}{2}+\beta\cdot m\mathbf{v}=-\alpha\frac{m}{2}\left(v^2-2\frac{\beta}{\alpha}\cdot\mathbf{v}\right)=-\frac{\alpha m}{2}\left(v-\frac{\vec{\beta}}{\alpha}\right)^2+\frac{m\beta^2}{2\alpha},$$

мы сразу же видим, что скорость $\mathbf{u}$ равна $\frac{\beta}{\alpha}$; при этом распределение скоростей частиц около этой средней скорости сохраняет максвелловский характер.

ГЛАВА III

ВЕРОЯТНОСТНАЯ ТРАКТОВКА ВОПРОСА О СТАТИСТИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ГАЗОВ

§ 1. Применение понятий теории вероятностей к статистической механике газов

Результаты предыдущей главы, относящиеся к общей теории распределения по координатам и скоростям частиц идеального газа, поскольку они были выведены из рассмотрения воображаемого континуума экземпляров, нуждаются в существенном коррективе. Этот корректив непосредственно вытекает из конечности числа (N) частиц газа и из дискретного (прерывного) характера того распределения, которое они фактически образуют в непрерывном фазовом пространстве.

При таких условиях функция распределения f, произведение которой на общее число частиц N и на элемент фазового объема $d\gamma$ должно равняться фактическому числу частиц, координаты и скорости которых заключены в этом элементе (в данный момент времени), не может иметь того правильного и непрерывного характера, который она имела бы в случае континуума экземпляров ($N \to \infty$).

Эти неправильности или «разрывы» в непрерывности f должны быть тем значительнее, чем меньше общее число частиц или чем меньше элементы объема $d\gamma$. При достаточной малости последних большинство их будет совершенно пустым ($f=0$), причем среди пустых элементов то здесь, то там будут попадаться элементы, содержащие одну частицу, для которых, следовательно, $f=\frac{1}{d\gamma}$, т. е. очень большому числу.

Эти резкие и притом, очевидно, неправильные колебания фактической функции распределения f могут быть в большей или меньшей степени сглажены путем увеличения элементов объема $d\gamma$ и перехода к так называемым «макроскопически малым» элементам, которые в среднем содержат достаточно большое число частиц. При этом, однако, мы никогда не сможем поручиться за *точное значение* числа частиц dn, находящихся в данном элементе фазового объема, так как при переходе от одного элемента к соседнему, одинаковой с ним величины и даже формы, это число может и, вообще говоря, должно меняться более или менее резким и неправильным образом.

Подобного рода изменения числа dn, вытекающие из неизбежных неправильностей в распределении конечного числа дискретных частиц в непрерывной (фазовой) протяженности, называются *флюктуациями*. Флюктуации можно рассматривать, таким образом, как непосредствен-

ное следствие прерывного (атомистического) строения материальных тел, в рассматриваемом случае — газов.

Наличность флюктуаций исключает возможность правильного и точного определения фактической функции распределения f, как некоторой непрерывной функции координат (и скоростей). Это обстоятельство выдвигает необходимость замены фактической функции распределения f, при описании состояния идеального газа, некоторой «сглаженной» или «усредненной» функцией распределения f, которая являлась бы столь же правильной и непрерывной, как и в случае континуума экземпляров, рассмотренного в гл. 1, §§ 1 и 2. Физический смысл подобной «сглаженной» функции заключается в том, чтобы произведение ее на N и на $d\gamma$ равнялось не фактическому, а *среднему* или *вероятному* числу частиц dn, содержащихся в элементе объема $d\gamma$ (в данный момент времени). При этом слово «средний» или «вероятный» означает тот факт, что среднее значение фактической функции f для большого числа соседних элементов объема $d\gamma$, образующих совместно макроскопически малый объем фазовой протяженности, или для большого числа соседних моментов времени, образующих совместно макроскопически малый промежуток времени, приближалось к сглаженной функции $\bar{f}$. Мы поступаем совершенно таким же образом во всякого рода статистических исследованиях, где нам приходится иметь дело с большим, но *конечным* числом одинаковых объектов, распределенных в некоторой *непрерывной* протяженности (например, распределение населения по возрастам, по росту, по территории и т. д.). При этом сглаженная функция распределения $\bar{f}$, умноженная на элемент протяженности $d\gamma$, обычно определяется как *вероятность* нахождения одного из объектов в этом элементе (в данный момент времени).

На первый взгляд представляется необходимым дать более точное определение если не понятия вероятности, то, по крайней мере, способа ее расчета (связанного, согласно предыдущему определению, с макроскопической малостью некоторого фазового объема или некоторого промежутка времени). При ближайшем анализе оказывается, однако, что точное определение понятия вероятности, а равным образом и ее численного значения, из апостериорных соображений, т. е. из изучения фактического распределения частиц, — невозможно, хотя бы вследствие практической необозримости этого распределения, а также бесчисленного множества различных случайных факторов, которые его определяют.

Заметим, что вероятность какого-либо события (например, данного значения f или dn) определяется обычно как отношение числа таких испытаний, при которых это событие наблюдается, к общему числу испытаний в предположении, что все рассматриваемые события (значения f или dn) «равновозможны», т. е., другими словами, «равновероятны».

Мы получаем, таким образом, порочный круг[1], выскочить из которого оказывается возможным только одним способом, приняв a priori некоторое физически обоснованное определение вероятности.

На основе подобного определения можно построить математическую теорию вероятностей, задача которой заключается в вычислении вероятности различных сложных событий, исходя из заданной вероятности простых или элементарных событий, и, далее, в вычисле-

[1] Ср. А. Пуанкаре. Наука и гипотеза.

нии среднего или вероятного значения («математического ожидания») различных величин, связанных с этими событиями. При этом математическая теория вероятностей основывается на теореме сложения вероятностей (для составного события, состоящего в осуществлении одного или нескольких простых взаимно-исключающихся событий) и теореме умножения вероятностей (для сложного события, заключающегося в *одновременном* осуществлении нескольких независимых друг от друга событий).[1]

Возвращаясь к теории идеального газа, мы можем воспользоваться для определения вероятного или среднего числа частиц в элементе объема $d\gamma$, т. е. сглаженной функции распределения f в формуле $dn = Nf\,d\gamma$, *отождествлением этой функции с функцией распределения для континуума экземпляров одной частицы.*

При этом произведение $fd\gamma$, равное вероятному значению относительного числа экземпляров данной частицы в элементе фазового объема $d\gamma$, можно трактовать как вероятность нахождения в $d\gamma$ одной из рассматриваемых частиц (независимо от их общего числа N).

Нельзя, конечно, утверждать, что такое определение вероятности является единственно возможным и правильным; однако оно является несомненно самым простым и естественным. Нам остается поэтому лишь проверить его путем сравнения вытекающих из него следствий с данными опыта, т. е. сравнения вероятности значений, даваемых теорией, с фактическими значениями соответствующих величин, даваемыми опытом. При достаточно большом числе частиц, а оно в действительности бывает обычно необозримо велико, эти значения должны приблизительно совпадать, в согласии с так называемым «*законом больших чисел*».

Следует отметить, что внедрение понятия вероятности в описание поведения системы N одинаковых частиц не означает принципиального отказа от детерминистического описания их поведения. Оно означает лишь как бы замену дискретного множества частиц, начальные положения которых в фазовом пространстве распределены с некоторой долей случайности (в соответствии с законами вероятности), континуумом экземпляров, распределение которых выражается сравнительно простой и «гладкой» функцией $\bar{f}$, принимающей, в случае стационарного распределения, Максвелл — Больцмановский вид: $\bar{f} = e^{-\frac{H}{kT}}$.

Итак, произведение $\bar{f}d\gamma$, которое в применении к континууму экземпляров рассматривалось нами как относительное число экземпляров в элементе $d\gamma$, будет трактоваться нами, в применении к дискретному множеству N частиц, как вероятность того, что одна какая-либо частица находится в элементе $d\gamma$.

То обстоятельство, что частица обязательно находится в каком-нибудь месте фазового пространства, выражается равенством $\int \bar{f}\,d\gamma = 1$, причем вероятность 1 соответствует достоверности. Функция $\bar{f}$, с этой точки зрения, представляется как «плотность вероятности» при локализации в фазовой протяженности.

Всюду, где мы говорили об относительной концентрации экземпляров частицы, мы будем в дальнейшем говорить о вероятности нахождения

[1] Эти теоремы будут иллюстрированы многочисленными примерами, связанными с дальнейшим изложением.

самой частицы. Так, например, выражения $\bar{f}_V\, dV$ и $\bar{f}_\omega\, d\omega$ [§ 1, формула (4)] могут быть интерпретированы, как вероятности нахождения частицы в объеме dV обычного пространства и в элементе пространства скоростей $d\omega$. Допущение независимости распределения по скоростям от распределения по координатам эквивалентно *независимости положения частицы от ее скорости.*

Таким образом, нахождение частицы в элементе фазовой протяженности $d\gamma$ представляется сложным событием, состоящим из совместного осуществления двух простых независимых событий, — нахождения ее в dV и $d\omega$.

Вероятность такого сложного события равна произведению вероятностей простых независимых событий, в совмещении которых оно состоит. Последнее обстоятельство может быть выражено равенством

$$\bar{f}\, d\gamma = \bar{f}_V\, dV \cdot \bar{f}_\omega\, d\omega \quad \text{или} \quad \bar{f} = \bar{f}_V \cdot \bar{f}_\omega.$$

При выводе закона распределения Максвелла мы пришли к функциональному уравнению

$$\varphi_1(\dot{x}^2)\,\varphi_2(\dot{y}^2)\,\varphi_3(\dot{z}^2) = \varphi(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2),$$

которое, с вероятностной точки зрения, интерпретируется как выражение того обстоятельства, что вероятность частице газа иметь скорость, лежащую в данном интервале $d\dot{x}$, $d\dot{y}$, $d\dot{z}$, равна произведению вероятностей того, что слагающие скорости заключены соответственно в интервалах $d\dot{x}$, $d\dot{y}$ и $d\dot{z}$. Так как распределения в различных направлениях мы считаем независимыми друг от друга, то произведение $\varphi_1\varphi_2\varphi_3 d\dot{x}d\dot{y}d\dot{z}$ представляет собой вероятность сложного события, состоящего в совмещении трех простых, вероятности появления которых равны соответственно $\varphi_1 d\dot{x}$, $\varphi_2 dy$ и $\varphi_3 d\dot{z}$. В примере с мишенью вероятность попадания в элемент площади dS также равна произведению вероятностей попадания в полосы толщиной dx и dy, пересечением которых образуется элемент dS. Допущение независимости отклонений вправо и влево от отклонений вверх и вниз эквивалентно независимости простых событий, из которых состоит сложное событие — попадание в данный элемент мишени.

§ 2. Теория флюктуаций плотности в газах

Отказавшись от определения истинного числа частиц $dn = \bar{N}\bar{f}d\gamma$, находящихся в данном элементе фазового объема $d\gamma$, и рассматривая вместо него вероятное число частиц $d\bar{n} = N\bar{f}\, d\gamma$, соответствующее сглаженному квази-непрерывному распределению, мы можем, однако, подсчитать вероятность того обстоятельства, что фактическое число dn имеет (для данного момента времени) то или иное произвольно выбранное значение, сколь угодно отличное от вероятного или среднего $d\bar{n}$. Учет этих отклонений, или *флюктуаций*, является существенным коррективом к подмене фактического распределения усредненным или наиболее вероятным. Заметим, что мерой флюктуаций обычно считается среднее значение квадрата разности $dn - d\bar{n}$ (сама эта разность принимает одинаково часто как положительные, так и отрицательные значения, обращаясь в среднем в нуль).

Квадратный корень из этого среднего значения, т. е. величина $\sqrt{\overline{(dn-\overline{dn})^2}}$, называется *средней квадратичной флюктуацией.*

Вычисление вероятности флюктуаций, а также средней квадратичной флюктуации основывается на обычных приемах теории вероятностей, которые сводятся к применению упомянутых выше законов сложения и умножения.

Для конкретности мы разберем этот вопрос в связи с простейшим примером флюктуаций, а именно в связи с флюктуацией концентрации (числа) частиц в некоторой части объема V, занимаемого газом при отсутствии каких-либо внешних сил.

В этом случае все положения каждой частицы являются равновероятными, так что вероятность нахождения одной из них в некотором элементарном объеме dV равна отношению последнего ко всему объему:

$$\frac{dV}{V}.$$

Это значит, другими словами, что среднее, или *вероятное* число частиц в единице объема равно отношению $\frac{N}{V}$. Заменяя dV через v и dN (число частиц в dV) через n, мы получаем для среднего значения числа n выражение

$$n=N\frac{v}{V}. \tag{1}$$

Его можно рассматривать как произведение вероятности $\frac{v}{V}$ того, что одна какая-нибудь частица находится в элементе объема v, на общее число частиц газа N.

Заметим, что вероятность нахождения какой-либо частицы вне объема v, т. е. в остальном объеме $V-v$, равна разности $1-\frac{v}{V}$ $\left(\text{или, что то же самое, отношению } \frac{V-v}{V}\right)$. Поскольку взаимодействие между разными частицами не принимается во внимание, нахождение одной из них в том или ином месте представляет собой событие не зависящее от положения других.

Так как вероятность сложного события, заключающегося в совместном осуществлении нескольких независимых простых событий, равна произведению вероятностей последних, то вероятность нахождения определенных n частиц в объеме v, а остальных $N-n$, в объеме $V-v$ выражается произведением

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}. \tag{2}$$

Следует подчеркнуть, что это выражение предполагает *определенный выбор* частиц, основанный на различии их по тому или иному индивидуальному признаку, хотя бы чисто формального характера. Мы можем себе представить, например, что все частицы, будучи фактически тождественными, отличаются друг от друга номерами. Выражение (1) представляет собой вероятность того или иного *именного* распределения частиц, характеризуемого не только значением

числа n, но также «именами» (или «номерами») частиц, находящихся в обеих частях объема V. Число подобных именных распределений, соответствующих одному и тому же значению n, равно числу сочетаний из N элементов по n, т. е.

$$\frac{N}{n!(N-n)!}.$$

Умножая это число на (2), мы получаем вероятность *безыменного* распределения, соответствующего переходу на *обезличку* в отношении разных частиц:

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}\, p^n q^{N-n}, \tag{3}$$

где для краткости положено

$$p = \frac{v}{V} = \frac{n}{N}; \quad q = \frac{V-v}{V} = \frac{N-n}{N}. \tag{3а}$$

Составляя сумму подобных выражений для всех значений n от нуля до N, находим

$$\sum_{n=0}^{N} P_n = (p+q)^N = 1.$$

Возьмем теперь какую-нибудь величину φ, зависящую от значений числа n, каждое значение $\varphi = \varphi_n$ умножим на вероятность P_n соответствующего значения n и составим сумму всех подобных произведений.

Эта сумма

$$\bar{\varphi} = \sum_{n=0}^{N} \varphi_n P_n \tag{4}$$

представляет собой так называемое «математическое ожидание», или «взвешенное среднее» значение φ. В дальнейшем мы будем называть $\bar{\varphi}$ просто «средним» значением φ (не смешивая его с обычным «средним арифметическим», которое представляет собой частный случай (4), соответствующий равновероятности всех значений n, т. е. $P_n = 1/(N+1)$.

Среднее значение φ не следует смешивать с его «наиболее вероятным значением» φ_{n_0}, где n_0 — наиболее вероятное значение n, соответствующее максимуму вероятности P_n.

Заметим, что n_0 фактически совпадает с $\bar{n}$, причем оба определения $\bar{n}$ как «вероятного» значения n по формуле (1) и как среднего по формуле (4) при $\varphi = n$ также совпадают друг с другом.

Для нахождения n_0 рассмотрим отношение

$$\frac{P_{n+1}}{P_n} = \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!}\, p^{n+1} q^{N-n-1} \cdot \frac{n!(N-n)!}{N!\, p^n q^{N-n}} = \frac{N-n}{n+1}\,\frac{p}{q}.$$

Возрастанию P_n с увеличением n (до максимума) соответствует $\frac{P_{n+1}}{P_n} > 1$, а убыванию (после максимума) $\frac{P_{n+1}}{P_n} < 1$.

Таким образом, в самом максимуме отношение $\frac{P_{n+1}}{P_n}$ должно — если не точно, то по крайней мере приблизительно — равняться 1. Мы имеем, следовательно,

$$\frac{n_0+1}{N-n_0} \approx \frac{p}{q}$$

или, так $p=\frac{n}{N}$ и $q=\frac{N-n}{N}$, согласно (3),

$$n_0 \approx \bar{n}.$$

С другой стороны, полагая в (4) $\varphi_n = n$, имеем

$$\bar{} = \sum_{n=1}^{N} n\, C_N^n\, p^n\, q^{N-1}.$$

Суммирование по n производится от 1 до N, а не от 0, так как значение $n=0$ практически отпадает. Замечая, что

$$N-n=N-1-(n-1),$$

и вводя обозначения $N-1=N$ и $n-1=n$, перепишем предыдущее равенство согласно (3) в виде

$$\bar{n} = Np \sum_{n=1}^{N} \frac{(N-1)!}{(n-1)![N-1-(n-1)]}\, p^{n-1}\, q^{N-1-(n-1)} =$$

$$= Np \sum_{n_1=0}^{N_1} \frac{N_1!}{n_1!(N_1-n_1)!}\, p^{n_1}\, q^{N_1-n_1} = Np\,(p+q)^{N_1},$$

т. е.

$$\bar{n} = Np = N\frac{v}{V},$$

что совпадает с исходным определением $\bar{n}$ по формуле (1). Положим теперь в формуле (4) $\varphi_n = (n-\bar{n})^2$, т. е. вычислим среднее значение квадрата флюктуации n (наиболее вероятное значение самой флюктуации равно, очевидно, нулю). Мы получим при этом

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2 - 2n\bar{n} + \bar{n}^2} = \overline{(n^2)} - (\bar{n})^2,$$

или, пользуясь тождеством

$$n^2 = n(n-1) + n,$$

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - (\bar{n})^2.$$

Таким образом, нахождение $(n-\bar{n})^2$ сводится к вычислению $\overline{n(n-1)}$.

Вычисляя это выражение по формуле (4), имеем:

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=2}^{N} n(n-1)\, \frac{N!}{n!(N-n)!}\, p^n\, q^{N-n}.$$

В этом случае суммирование можно производить от $n=2$, так как при значениях n, меньших чем 2, $n(n-1)$ обращается в нуль. Введем обозначения $N-2=N_2$ и $n-2=n_2$; при этом предыдущее равенство перепишется в виде

$$\overline{n(n-1)}=N(N-1)p^2\sum_{n_2=0}^{N_2}\frac{N_2!}{n_2!(N_2-n_2)!}p^{n_2}q^{N_2-n_2}=N(N-1)p^2.$$

Таким образом, $\overline{(n-\bar{n})^2}=N(N-1)p^2+Np-N^2p^2=Np(1-p)=Np\cdot q$

или

$$\overline{(n-\bar{n})^2}=\bar{n}\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right). \tag{5}$$

В том случае, когда $v\ll V$, т. е. $n\ll N$, мы можем приближенно положить $q=1$ и переписать предыдущую формулу в виде

$$\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}=\sqrt{\bar{n}}, \tag{5а}$$

где

$$\Delta n=n-\bar{n}.$$

Мы видим, следовательно, что средняя квадратичная флюктуация числа частиц в некоторой части v всего объема V, занимаемого газом, равна квадратному корню из среднего или наиболее вероятного числа частиц, приходящихся на эту часть. Составляя отношение

$$\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}$$

к $\bar{n}$, мы получаем так называемую «относительную флюктуацию»:

$$\sqrt{\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{\bar{n}^2}}=\frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}.$$

Последняя, как и следовало ожидать заранее, убывает с возрастанием среднего числа частиц.[1]

Формулу (5а) можно вывести следующим простым, хотя и не совсем строгим образом.

Разделим рассматриваемый объем v на $\bar{n}$ частей так, чтобы на каждую из них приходилась в среднем одна частица. Фактическое число частиц в различных частях будет при этом отличаться от 1 на δ_1, $\delta_2,\ldots\delta_n$. Среднее значение этих отклонений, или флюктуаций, равно, очевидно, нулю:

$$\bar{\delta}_1=\bar{\delta}=\ldots=\bar{\delta}_n=0.$$

---

[1] Флюктуациями плотности в газах обусловливается диффузное рассеяние проходящего через них света (последнее отсутствует в случае кристаллов при достаточно низких температурах, когда частицы расположены совершенно правильно). Рассеянием солнечного света в атмосферном воздухе объясняется видимость его в форме «неба». Голубой цвет неба зависит от того, что светорассеяние возрастает с уменьшением длины волны; синие лучи рассеиваются при этом в 16 раз сильнее, чем красные.

Результирующая флюктуация числа частиц в объеме v может быть представлена в виде суммы

$$n-\bar{n}=\Delta n=\delta_1+\delta_2+\ldots+\delta_{\bar{n}},$$

отдельные слагаемые которой флюктуируют *независимо друг от друга* около среднего значения 0.

Возвышая предыдущее равенство в квадрат и беря среднее значение, получаем

$$\overline{(\Delta n)^2}=\sum_{i=1}^{\bar{n}}\overline{\delta_i^2}+2\sum_{i<k}\overline{\delta_i\delta_k}$$

или, так как $\overline{\delta_1^2}=\overline{\delta_2^2}=\ldots=\overline{\delta_{\bar{n}}^2}$ и $\overline{\delta_i\delta_k}=0$ $(i\neq k)$,

$$\overline{(\Delta n)^2}=\bar{n}\overline{\delta^2}.$$

Так как $\overline{\delta^2}$ не зависит от $\bar{n}$, то отсюда непосредственно явствует, что средняя квадратичная флюктуация $\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}$ пропорциональна $\sqrt{\bar{n}}$, в согласии с формулой (5а). Для получения этой формулы остается лишь доказать, что при $\frac{\bar{n}}{N}\ll 1$ $\overline{\delta^2}=1$. Строгое доказательство этого результата возможно лишь с помощью изложенного выше метода. Для оценки величины $\overline{\delta^2}$ можно, однако, воспользоваться следующим простым соображением. Возможные значения δ равны: $-1,0,+1,+2\ldots$ При этом наиболее вероятны, очевидно, лишь первые три. Если бы они были равновероятны, а остальные значения были невозможны, то среднее значение $\overline{\delta^2}$ равнялось бы $^2/_3$. Учет значений $\delta>1$, однако, приводит к увеличению этого среднего до 1.

Предыдущий результат совершенно не зависит от специального характера рассматриваемых нами объектов. Он может быть применен равным образом к флюктуациям числа любых дискретных объектов (одинакового рода), распределенных в любой непрерывной протяженности, поскольку это распределение не имеет вполне закономерного характера.[1]

В частности, мы можем применить формулы (5) или (5а) к флюктуации числа частиц $dn=Nf\,d\gamma$ в элементе объема $d\gamma$ фазовой протяженности. Мы получаем при этом следующее выражение для квадратичной флюктуации функции распределения:

$$\overline{(f-\bar{f})^2}=\frac{f}{N\,d\gamma}. \tag{6}$$

В приложениях формулы

$$P_n=\frac{N!}{n!(N-n)!}\,p^n\,q^{N-n},$$

определяющей вероятность различных отклонений числа n от наиболее вероятного значения $\bar{n}$, приходится обычно рассматривать весьма большие значения $\bar{n}$ (а тем более N) и, вместе с тем, лишь относительно небольшие отклонения $n-\bar{n}$.

[1] Вместо отдельных предметов мы могли бы рассматривать также дискретные акты, неправильно распределенные во времени (например, элементарные акты радиоактивного распада).

Легко показать, что при этих условиях ($\bar{n} \ll 1$, $|n-\bar{n}| \ll \bar{n}$) вероятность P_n как функция числа n или разности $\xi = n - \bar{n}$ может быть аппроксимирована с достаточной степенью точности Гауссовой функцией вида

$$P(\xi) = C e^{-\gamma \xi^2}. \tag{7}$$

Заметим, что подобной функцией характеризуется вероятность «случайных ошибок» всякого рода, так что отклонение от наиболее вероятного значения $\bar{n}$ на ξ можно рассматривать как событие, эквивалентное ошибке ξ в определении n. При этом (взвешенное) среднее значение какой-либо функции $\varphi_n = \varphi(\xi)$ может быть определено интегралом

$$\bar{\varphi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) P(\xi) d\xi,$$

заменяющим сумму (4).

Постоянные C и γ могут быть определены из условий:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\xi) d\xi = C \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = 1 \qquad \bar{\xi}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 P(\xi) d(\xi) = \frac{C}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = N pq.$$

Последнее из них определяет согласно (5) величину квадратично флюктуации n. Таким образом, мы получаем следующее приближенное выражение для вероятности флюктуаций:

$$P(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{\xi}^2}} e^{-\frac{\xi^2}{2\bar{\xi}^2}} \qquad (\bar{\xi}^2 = N pq). \tag{7a}$$

Это выражение может быть получено из исходного выражения (3) для P_n следующим образом: поскольку значения n велики в сравнении с 1, постольку любую функцию $f(n)$ можно заменить функцией непрерывной переменной, принимающей для целых n заданные значения.[1] При этом производная $\frac{df}{dn}$ для данного целого значения n может быть определена как разность $f(n+1) - f(n)$ или $f(n) - f(n-1)$. Полагая, в частности, $f(n) = \lg P_n$ и разлагая эту функцию в ряд Тэйлора по степеням разности $n - n_0 = n - \bar{n} = \xi$, имеем, в предположении малости $|\xi|$ в сравнении с $\bar{n}$,

$$f(n) = f(\bar{n}) + \xi \left(\frac{dt}{dn}\right)_{n=\bar{n}} + \frac{1}{2} \xi^2 \left(\frac{d^2 f}{dn^2}\right)_{n=\bar{n}} \tag{8}$$

(члены высшего порядка, ввиду предполагаемой малости ξ, мы опускаем).

---

[1] Эта функция изображается плавной кривой, проведенной через точки, изображающие $f(n)$ при целых значениях n.

Замечая, что $f(n)=\lg N!-\lg n!-\lg(N-n)!+n\lg p+(N-n)\lg q$ и что

$$\lg(n+1)!-\lg n!=\lg(n+1)\cong\lg n, \tag{8a}$$

$$\lg[N-(n+)]!-\lg(N-n)!=-\lg(N-n),$$

получаем

$$\frac{df}{dn}=\lg n-\lg(N-n)+\lg p-\lg q$$

и далее

$$\frac{d^2f}{dn^2}=\frac{1}{n}+\frac{1}{N-n}.$$

Значение $n=n_0$, соответствующее максимуму f, определяется условием $\frac{df}{dn}=0$, из которого вытекает соотношение $\frac{n_0}{N-n_0}=\frac{p}{q}$, совпадающее с тем, которое уже было найдено выше. При $\bar{n}=n_0$ формула (8) сводится, таким образом, к

$$f(n)=f(\bar{n})-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\bar{n}}+\frac{1}{N-\bar{n}}\right)\xi^2.$$

Переходя от логарифмов к числам, получаем

$$P_n=C\,e^{-\gamma\xi^2},$$

т. е. формулу (7). При этом значение $C=e^{f(\bar{n})}=P_{\bar{n}}$ определяется через γ формулой $C=\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$ без использования приближенных выражений для числовой функции $n!$ при больших значениях n.

Заметим, что при расчете средних значений мы должны были бы, строго говоря, пользоваться суммами вида

$$\bar{\varphi}=\sum_{\xi}\varphi(\xi)P(\xi),$$

распространенными на все целые положительные и отрицательные значения ξ (слишком большие значения, для которых формула (7а) неприменима, практически отпадают, так как вероятность их ничтожно мала). Поскольку, однако, мы принимаем во внимание лишь большие значения $\bar{n}$ и ξ, можно, практически не меняя результата, заменить предыдущую сумму интегралом (7).

В том случае, когда избранный нами элемент объема (v) столь мал, что число $\bar{n}$ невелико (в сравнении с 1), предыдущие результаты утрачивают смысл. Однако и в этом случае исходное выражение для P_n может быть приведено к более простому виду: замечая, что $\frac{N!}{n!(N-n)!}=\frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{1.2\dots n}$, мы имеем при условии $n\ll N$

$$P_n\approx\frac{N^n}{n!}\left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}\approx\frac{(\bar{n})^n}{n!}\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^N$$

или, согласно определения числа e, как предела $\left(1+\frac{1}{x}\right)^x$ при $x \to \infty$,

$$P_n = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}}.$$

Эта формула была получена еще Пуссоном, а позже Смолуховским в связи с теорией Броуновского движения; ее можно с успехом применять при сколь угодно малых значениях n (если только общее число частиц N достаточно велико).

§ 3. Вероятность данного распределения и распределение Максвелла — Больцмана, как наиболее вероятное при данной суммарной энергии газа

Формула (2) для вероятности того или иного распределения N частиц между двумя частями данного объема V может быть обобщена на случай распределения N частиц между любым числом частей этого объема. Предположим, например, что объем V разделен на s элементарных объемов: $v_1, v_2, \ldots v_k, \ldots, v_s$. Вероятность нахождения какой-нибудь определенной частицы в объеме v_k мы будем попрежнему считать пропорциональной этому объему, т. е. равной

$$p_k = \frac{v_k}{V}.$$

Мы будем также трактовать разные частицы как отличимые друг от друга индивидуумы, характеризуемые, например, определенными номерами.

Вероятность «именного» распределения частиц, при котором n_1 *определенных* частиц находится в объеме v_1 n_2 *определенных* частиц — в объеме v_2 и т. д. выразится, очевидно, произведением

$$p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots p_s^{n_s}.$$

Число различных именных распределений, соответствующих данным значениям чисел $n_1, n_2, \ldots, n_s$ и отличающихся друг от друга лишь «именами», т. е. номерами молекул, отнесенных к одному и тому же элементарному объему, равно

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_s!},$$

т. е. числу перестановок всех N частиц, деленному на числа перестановок частиц, заключенных в одних и тех же элементарных объемах.

Таким образом, вероятность обезличенного распределения, характеризуемого числами $n_1, n_2, \ldots, n_s$, независимо от того, какие именно частицы находятся в тех или иных элементах объема, выражается формулой

$$P_{n_1, n_2, \ldots, n_s} = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_s!} p_1^{n} \cdot p_2^{n_2} \ldots p_s^{n_s}. \tag{9}$$

Легко показать, что эта вероятность имеет максимальную величину для такого распределения, для которого числа $n_1, n_2, \ldots, n_s$, принимают значения

$$\bar{n}_k = N p_k. \tag{9a}$$

Далее легко показать, что эти «вероятные» или «наиболее вероятные» значения совпадают с «взвешенными средними», определяемыми общей формулой

$$\bar{\varphi} = \sum_{n_1, \ldots, n_s} \varphi_{n_1 n_2, \ldots, n_s} P_{n_1 n_2, \ldots, n_s}, \tag{9b}$$

которая представляет собой непосредственное обобщение формулы (4). Равенство (9a) может быть получено из формулы (9) таким же точно образом, как и в частном случае, когда $s=2$. Что же касается того обстоятельства, что значения $n_k = \bar{n}_k$ соответствуют максимуму выражения (9), то для доказательства его рассмотрим максимум $\lg P_{n_1, n_2, \ldots, n_s}$ при условии $n_1 + n_2 + \ldots + n_s = N = \text{const}$. Пользуясь методом Лагранжа для разыскания подобных «условных», или «относительных» максимумов, мы приходим к равенству

$$\delta \lg P_{n_1 n_2, \ldots, n_s} + \lambda \delta \sum_1^s n_k = 0, \tag{10}$$

где λ обозначает лагранжев неопределенный множитель, введение которого позволяет считать вариации δ_{n_k} независимыми друг от друга величинами. Предыдущее равенство сводится при этом к s уравнениям

$$\frac{\partial \lg P}{\partial n_k} + \lambda = 0. \tag{10a}$$

В предположении, что все числа n_k велики по сравнении с 1, можно положить по прежнему $\frac{\partial \lg n_k!}{\partial n_k} = \lg (n_k+1)! - \lg n_k! = \lg (n_k+1) \cong \lg n_k$, и, следовательно,

$$\frac{\partial \lg P}{\partial n_k} = -\lg n_k + \lg p_k.$$

Мы получаем, таким образом,

$$\lg \frac{n_k}{p_k} = \lambda = \text{const.},$$

т. е. $n_k = \text{const.}\ p_k$, или, так как

$$\sum_k n_k = N \quad \text{и} \quad \sum_k p_k = 1,$$

$$\bar{n}_k = N p_k. \tag{10b}$$

в согласии с (9a)

Мы не будем останавливаться на обобщении формулы (7a) для вероятности флюктуаций

$$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{s-1} \quad (\xi_s = -\xi_1 - \xi_2 - \ldots - \xi_{s-1}),$$

так как она не представляет особенного интереса.

Предыдущие результаты можно применять не только к распределению частиц газа в элементах занимаемого им объема, но и к более

общему вопросу о вероятности *того или иного распределения их в элементах фазовой протяженности.* Для этого необходимо лишь подразумевать под величинами $p_1, p_2, \ldots, p_s$ вероятности нахождения одной какой-либо частицы в элементах $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_s$, из которых составляется общий объем фазового пространства γ. Последний при этом должен иметь *конечную* величину. Что касается элементов этого объема или, как их часто называют, *фазовых клеток* γ_k, то они могут быть сколь угодно малы.

Вычисление вероятности того или иного распределения, согласно формуле (9), сводится к определению «элементарных вероятностей» p_k. Наиболее естественным представляется, как уже упоминалось в предыдущем параграфе, определение, соответствующее «сглаженному» распределению Максвелла — Больцмана для континуума экземпляров:

$$p_k = \frac{\bar{n}_k}{N} = \bar{f}_k \gamma_k = A e^{-\alpha H_k} \cdot \gamma_k, \tag{11}$$

где H_k представляет собой полную энергию частицы в элементе γ_k, а постоянная A определяется из условия

$$A \sum e^{-\alpha H_k} \cdot \gamma_k = A \int e^{-\alpha H} d\gamma = 1.$$

Наряду, однако, с этим определением элементарных вероятностей, основанном на распределении Максвелла — Больцмана, возможно, однако, и другое определение, а именно такое, при котором все состояния каждой частицы были бы принципиально равновероятны, т. е. при котором вероятность p_k нахождения частицы в клетке γ_k была бы пропорциональна объему последней, *независимо от соответствующего значения энергии.*

Мы приходим, таким образом, к формуле

$$p_k = \frac{\gamma_k}{\gamma}, \tag{11a}$$

которая представляет собой аналог формулы $p_k = \frac{v_k}{V}$, рассмотренной выше, и в которой γ обозначает полный объем фазового пространства, доступный частицам газа; для конечности этого объема необходимо ввести условие, чтобы энергия одной частицы не превышала некоторого предела $H_{\max}$.

С точки зрения определения (11a), наиболее вероятным распределением представляется такое, при котором

$$n_k = \bar{n}_k = N \frac{\gamma_k}{\gamma}.$$

Этот результат справедлив, однако, лишь постольку, поскольку при определении максимума вероятности $P_{n_1, n_2, \ldots, n_s}$ не ставится никаких условий, кроме условия постоянства частиц

$$\sum n_k = N.$$

Нетрудно, однако, показать, что если к этому условию мы прибавим условие постоянства *полной энергии* всех частиц:

$$\sum_{k=1}^{s}$$

то определение (11a) оказывается совершенно эквивалентным определению (11), т. е. распределению Максвелла — Больцмана.

В самом деле, составляя уравнение

$$\delta \lg P + \lambda \delta \sum n_k + \mu \delta \sum n_k H_k = 0, \tag{12}$$

соответствующее максимуму P при дополнительных условиях:

$$\sum n_k = \text{const}; \quad \sum n_k H_k = \text{const} \tag{12a}$$

(где μ, так же как и λ, представляет собой неопределенный лагранжев множитель), получаем:

$$-\lg\left(\frac{n_k}{p_k}\right) + \lambda + \mu H_k = 0,$$

е., следовательно:

$$n_k = p_k e^{\lambda + \mu H_k} \tag{12b}$$

Полагая в этой формуле $p_k = \frac{\gamma_k}{\gamma}$, согласно (11a), заменяя параметры λ и μ через $\lg(A\gamma)$ и $\alpha = -\mu$, мы возвращаемся к формуле (11) для $\bar{n}_k$.

Мы можем, следовательно, сказать, что распределение Максвелла — Больцмана является наиболее вероятным из всех распределений с данной полной энергией:

$$\sum n_k H_k = E.$$

Необходимо, однако, иметь в виду, что этот результат имеет не абсолютное значение (обычно ему приписываемое), а лишь *относительное* значение, соответствующее определению «элементарной вероятности», согласно формуле (11a), т. е. *априорной равновероятности всех состояний.*

В случае изолированной частицы (с произвольной энергией) подобное определение является наиболее простым и естественным. Оно характеризуется, между прочим, своей *инвариантностью во времени:* согласно теореме Лиувилля, фазовый объем, занимаемый данной совокупностью экземпляров (которые заменяют собой одну частицу с неточно определенными начальными условиями), остается неизменным при их движении. Таким образом, новое состояние, получающееся при движении частицы под влиянием неизменных внешних сил, имеет ту же самую априорную вероятность, как и исходное состояние. Следует, впрочем, заметить, что это свойство инвариантности сохра-

няется и в случае более общего определения вероятности нахождения частицы в элементе γ_i формулой $\gamma_i F(H_i)$, где $F(H)$ — произвольная функция от энергии частицы. Однако введение энергии в определение априорной вероятности является ничем неоправданным усложнением.

Физический смысл дополнительного условия о постоянстве энергии $\sum n_k H_k = E$ всех частиц данного газа заключается в том, что оно *неявным образом учитывает наличие слабого взаимодействия между этими частицами* — взаимодействия, практически не изменяющего вида энергии E, как аддитивной функции координат (и скоростей) всех частиц (в действительности ему должны соответствовать весьма малые добавочные члены в выражении E, характеризующие действие разных частиц друг на друга и зависящие от их *взаимного* расположения) и проявляющегося лишь в *обмене энергии между разными частицами*.

Этот физический смысл условия $\sum n_k H_k = E$ выявляется еще более отчетливо, если от рассмотренного выше частного случая газа, состоящего из частиц одного и того же сорта, перейти к случаю *смеси* двух или большего числа газов.

Обозначая величины, относящиеся к частицам первого сорта, штрихом (n_i', H_i' и т. д.), а к частицам второго сорта — двумя штрихами (n_i'', H_i''...), мы получаем вместо двух условий (12а), три условия, а именно — два условия для числа частиц каждого сорта:

$$\sum n_i' = N'; \quad \sum n_k'' = N''$$

и одно условие для их полной энергии:

$$\sum n_i' H_i' + \sum n_k'' H_k'' = E = \text{const},$$

соответствующее возможности обмена энергии между частицами как одного и того же сорта, так и различных сортов.

Вероятность того или иного распределения частиц обоих сортов между разными состояниями выражается, очевидно, произведением соответствующих вероятностей (10) для частиц каждого сорта в отдельности.

Наиболее вероятное распределение, совместное с формулированными выше дополнительными условиями, определяется при этом уравнениями

$$-\lg \frac{n_i'}{p_i'} + \lambda' + \mu H_i' = 0$$

$$-\lg \frac{n_k''}{p_k''} + \lambda'' + \mu H_k'' = 0,$$

из которого вытекает закон Максвелла — Больцмана:

$$n_i' = p_i' e^{\lambda' + \mu H_i'}; \quad n_k'' = p_k'' e^{\lambda'' + \mu H_k''}.$$

Существенным является при этом то обстоятельство, что множитель μ имеет *одно* и *то же значение* для обоих компонентов смеси.

Полагая $\mu = -\frac{1}{kT}$, мы можем заключить, что в случае статисти-

ческого равновесия частицы обоих сортов имеют в среднем *одну и ту же кинетическую энергию* $^1/_2 m'\overline{v'^2} = {}^1/_2 m''\overline{v^2} = {}^3/_2\, kT$; ввиду одинаковости температуры ($T' = T'' = T$), отсюда вытекает уже отмеченная выше «универсальность» (т. е. независимость от массы частиц) газовой постоянной k. Заметим, что эта постоянная, равная $1.37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{град}}$, обычно называется *постоянной Больцмана.*

Равномерное распределение кинетической энергии между разными частицами или, как часто говорят, между разными «степенями свободы» (при этом имеется в виду равенство средних кинетических энергий, соответствующих трем составляющим движения каждой частицы), непосредственно обусловливается взаимодействием частиц друг с другом и вытекающим отсюда обменом энергии между ними при столкновениях.

Мы покажем ниже, что это взаимодействие не только не нарушает распределения Максвелла — Больцмана, но, наоборот, приводит к постепенному его установлению в случае, если оно первоначально не имело места. Приближение к стационарному распределению характеризуется постепенным возрастанием вероятности (9), при условии, что априорные вероятности определены согласно принципу равновероятности всех состояний, т. е. по формуле (11а). Этот результат, установленный Больцманом, следует считать основным положением статистической механики.

ГЛАВА IV

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ГАЗА И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 1. Геометрическая теория столкновений между двумя частицами

Взаимодействие между частицами газа, если последний находится в достаточно разреженном состоянии, практически ограничивается лишь теми сравнительно весьма короткими промежутками времени, когда какие-нибудь две частицы «сталкиваются» друг с другом, т. е. приближаются друг к другу на сравнительно очень близкое расстояние.

При этом столкновение следует, вообще говоря, понимать не в грубом смысле «соударения», аналогичного соударению двух упругих шаров, но в смысле быстрого изменения величины и направления скорости соответствующих частиц (которые можно рассматривать как материальные точки) при их сближении друг с другом.

Наиболее существенной чертой столкновений между частицами является их «парность», т. е. то обстоятельство, что в каждом из столкновений принимают участие практически лишь *две* частицы; одновременное сближение («столкновение») трех или более частиц представляется хотя и возможным, но крайне маловероятным, поскольку мы имеем дело с достаточно разреженным газом.

Подобные «тройные», «четверные» и еще более сложные столкновения можно поэтому совершенно не принимать во внимание и ограничиваться рассмотрением обычных двойных столкновений.

Так как обе сталкивающиеся частицы образуют временно «замкнутую систему» (не взаимодействующую с остальными частицами), то к ним можно применять законы сохранения общей энергии и общего количества движения. Законы эти сводятся к тому, что сумма кинетических энергий или количества движения обеих частиц «до» и «после» столкновения оказывается одинаковой.[1] При этом имеются в виду такие положения их, при которых они практически еще не начали или уже перестали действовать друг на друга, оставаясь вместе с тем на достаточно большом расстоянии от остальных частиц и не успев заметным образом изменить своей потенциальной энергии во внешнем силовом поле.

Ввиду чрезвычайно быстрого убывания мелекулярных сил с расстоянием, эти условия можно считать выполненными не только для

---

[1] Закон сохранения энергии в указанной форме имеет место лишь в предположении, что столкновение имеет *упругий* характер, т. е. не сопровождается изменением внутреннего состояния частиц.

очень разреженного газа, но, равным образом, и для газа, находящегося при давлении порядка нескольких атмосфер.

Поскольку длительность столкновения между двумя частицами весьма мала по сравнению с промежутком времени от одного столкновения до другого, детальное рассмотрение процесса столкновения не представляется существенным для выяснения тех свойств газа, которые обусловливаются столкновениями. Эти свойства определяются лишь *результатами* столкновений, т. е. изменением кинетической энергии и количества движения, а также момента количества движения каждой из сталкивающихся частиц за время столкновения (с учетом неизменности суммы кинетических энергий, количеств движения и моментов количества движения обеих частиц) и средним числом столкновений, испытываемых каждой частицей за единицу времени. При определении этого числа мы можем трактовать частицы газа как упругие твердые шарики определенных размеров, подобно тому, как мы это делали выше (глава II), при элементарном рассмотрении вопроса о столкновениях между частицами. Другими словами, мы можем приписывать частицам газа определенный «эффективный радиус» или «эффективное поперечное сечение», соответствующее некоторым, вообще говоря, весьма сложным по характеру силам взаимодействия между ними. Заметим, что эффективное сечение, как геометрическая характеристика закона взаимодействия между двумя частицами, сохраняет смысл даже в том случае, если истинными геометрическими размерами частиц можно пренебречь, т. е. если эти частицы можно рассматривать, как непротяженные материальные точки.

Мы рассмотрим этот случай несколько подробнее. Предположим, что одна из частиц A_1 покоится в точке O (рис. 8), а другая A_2 движется в плоскости чертежа таким образом, что при отсутствии взаимодействия с частицей A_1 она пролетела бы мимо нее на расстоянии q. Это расстояние, равное длине перпендикуляра OQ, опущенного из O на прямую MN, представляющую собой ассимптоту к истинной траектории частицы A_2, мы будем называть «прицельным расстоянием». Следует отметить, что продолжение истинной траектории (изображенной на рис. 8 пунктирной линией) имеет вторую ассимптоту $N'M'$, проходящую от точки O на таком же расстоянии $OQ'=OQ=q$, как и первая ассимптота. Это обстоятельство вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому скорость v частицы до «столкновения», т. е. в точках M, достаточно удаленных от O, численно равна скорости ее v' «после столкновения» (т. е. в точках N', достаточно удаленных от O), и закона сохранения количества движения, который для точек M и N' выражается равенством

$$mvq = mv'q',$$

где $q'=OQ'$ (m — масса частицы A_2).

Угол θ между обеими ассимптотами, т. е. между направлением движения A_2 «до» и «после» столкновения, называется углом отклонения или рассеяния. Этот угол представляет собой некоторую функцию прицельного расстояния $\theta(q)$, определяемую зависимостью силы, испытываемой частицей A_2 со стороны частицы A_1 от расстояния A_1A_2 (мы предполагаем, что эта сила направлена по прямой, соединяющей A_1 с A_2, и имеет, вообще говоря, характер *отталкивания*; случаю притяжения соответствовали бы отрицательные значения угла θ).

Представим себе в плоскости P, перпендикулярной к MN и проходящей через O, круговое кольцо с центром в O и бесконечно близкими радиусами q (внутренний) и $q+dq$ (внешний). Площадь этого кольца $2\pi q dq$ называется «дифференциальным сечением» частицы A_1 по отношению к A_2 для таких столкновений, при которых A_2 отклоняется на угол, заключенный в пределах между $\theta(q)$ и $\theta(q+dq)=\theta(q)+\frac{d\theta}{dq}dq$. В тех случаях, когда имеет значение не только угол

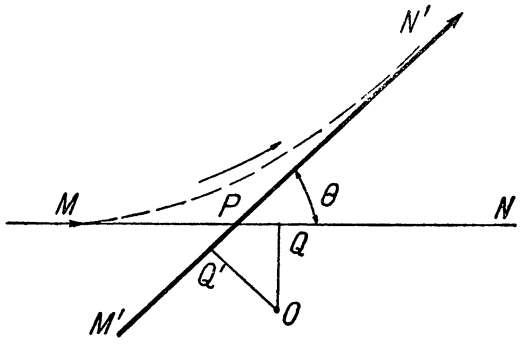


Рис. 8

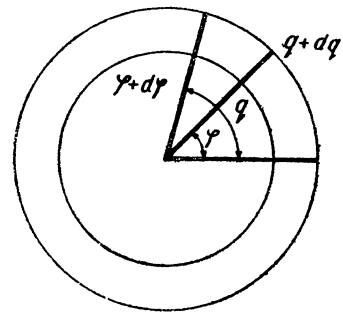


Рис. 9

отклонения, но и *плоскость*, в которой это отклонение происходит, дифференциальное сечение определяется выражением

$$dS = q\,dq\,d\varphi, \tag{1}$$

где φ — так называемый «азимут столкновения», т. е. угол между фактическим направлением вектора $OQ=q$ и каким-либо «нулевым» направлением его в той же самой плоскости P.

Заметим, что для полной характеристики столкновения необходимо задать, помимо прицельного расстояния q и азимута φ, также ориентацию плоскости, изображенной на черт. 9, т. е., следовательно, направление движения частицы A_2 до столкновения (при условии неподвижности A_1).

Полное сечение A_1 по отношению к A_2 может быть определено как площадь πq_0^2 такого круга, радиус которого q_0 соответствует максимальному прицельному расстоянию, при котором частица A_2 испытывает заметное отклонение. Если A_1 и A_2 представляют собой два твердых шарика с радиусами r_1 и r_2, то $q_0=r_1+r_2$, так что эффективное сечение оказывается равным

$$s_{12}=\pi(r_1+r_2)^2. \tag{2}$$

Это означает, что A_1 действует на A_2 так, как круглая мишень с радиусом r_1+r_2 действует на точечную пулю. Это определение эффективного сечения не имеет, однако, вполне точного смысла, если сила взаимодействия между рассматриваемыми частицами с увеличением расстояния r между ними убывает постепенно, обращаясь в нуль лишь при $r=\infty$. Определение «максимального» прицельного расстояния q_0 зависит в этом случае от того, какие отклонения считаются «заметными».

Эта неопределенность не имеет, однако, существенного значения при описании явлений, связанных с столкновениями. Столкновения играют роль лишь постольку, поскольку они приводят к изменению той или иной величины, характеризующей движение участвующих в ней частиц. В рассматриваемом случае этой величиной является единичный вектор, определяющий направление скорости частицы A_2 (напомним, что численное значение скорости до и после столкновения оказывается одинаковым). Среднее изменение этого вектора для различных азимутов столкновения φ определяется очевидно разностью $1-\cos\theta$ ($v\cos\theta$ представляет собой проекцию скорости A_2 после столкновения на начальное направление движения). Полное эффективное сечение частицы A_1 по отношению к A_2 можно поэтому определить интегралом

$$s_{12}=2\pi\int_0^\infty (1-\cos\theta)\,qdq, \tag{2a}$$

который сохраняет конечное значение, несмотря на бесконечный верхний предел, благодаря быстрому уменьшению разности $1-\cos\theta$ с увеличением q.

В случае столкновения двух упругих шариков интегрирование обрывается при $q=r_1+r_2$; легко показать, далее, что в этом случае $\int_0^{r_1+r_2}\cos\theta\,qdq=0$ (все углы рассеяния оказываются равновероятными), так что интеграл (2a) сводится к $\pi(r_1+r_2)^2$. В общем случае мы можем положить

$$s_{12}=\pi q_{12}^2, \tag{2b}$$

где q_{12} представляет собой «эффективный диаметр» сталкивающихся частиц, трактуемых как шарики одинаковых размеров.

Для иллюстрации предыдущих результатов, а также для доказательства равновероятности всех углов рассеяния в случае столкновения двух упругих шаров, мы рассмотрим этот случай подробнее. При этом частицу A_2 мы будем трактовать как точку, а частицу A_1 как шар с радиусом $r=r_1+r_2$. Это обстоятельство, очевидно, не оказывает влияния на зависимость между прицельным расстоянием q и углом рассеяния θ. Для определения этой зависимости заметим, что угол падения A_2 на касательную плоскость к A_1 в точке их соприкосновения B должен равняться углу отражения. Проводя к этой плоскости перпендикуляр OBC (рис. 10), мы имеем, следовательно,

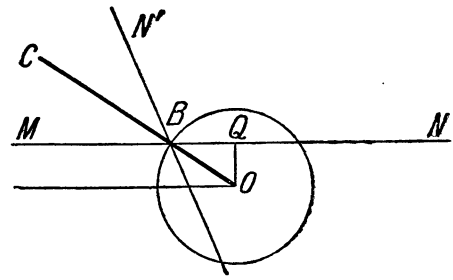


Рис. 10

$$\angle MBC=\angle CBN'.$$

Обозначая этот угол через α, а угол рассеяния MBN' через θ, получаем соотношение:

$$\alpha=\frac{1}{2}(\pi-\theta)$$

и далее, так как $\overline{OQ} = \overline{OB} \sin \alpha$,

$$q = r \cos \frac{\theta}{2}. \tag{3}$$

Этой формулой и определяется зависимость между q и θ.

Дифференциальное сечение $ds = 2\pi q\, dq$, выраженное через угол θ и его дифференциал $d\theta$, оказывается при этом равным

$$ds = -2\pi r^2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d \frac{\theta}{2},$$

т. е.

$$ds = -\frac{\pi}{2} r^2 \sin \theta\, d\theta; \tag{3а}$$

отсюда следует:

$$\int \cos \theta\, ds = \frac{\pi}{2} r^2 \int_{\pi}^{0} \cos \theta \sin \theta\, d\theta = 0$$

и

$$2\pi \int (1 - \cos \theta)\, qdq = 2\pi \int_{0}^{r} qdq = \pi r^2,$$

как уже было указано выше.

§ 2. Частота столкновений в газе; средняя длина и средняя длительность свободного пробега

Представим себе газ, состоящий из N_1 неподвижных частиц A_1 и N_2 частиц A_2, движущихся с одной и той же скоростью V. Частицы будем считать распределенными по объему газа равномерно (если не учитывать флюктуаций) с концентрациями $n_1 = \frac{N_1}{V}$ и $n_2 = \frac{N_2}{V}$. Определим число столкновений ν_{12}, испытываемых частицами A_2 с частицами A_1 за время dt.

При определении этого числа мы можем трактовать частицы A_2 как точки, а частицы A_1 — как шарики радиуса q_{12} или, что еще проще и приводит к тому же самому результату, как плоские круговые мишени, перпендикулярные к направлению движения частиц A_2 с площадью $s_{12} = \pi q_{12}^2$; число ударов, испытываемых этими мишенями со стороны частиц A_2 за время dt, должно, очевидно, равняться числу ударов, испытываемых за то же время какой-либо наружной стенкой с общей площадью $S = N_1 s_{12}$, т. е.

$$N_1 s_{12} \frac{N_2}{V} v dt,$$

где v — скорость частиц A_2 по отношению к A_1. Величина

$$\frac{N_2}{V} v dt = n_2 v dt$$

равна числу частиц A_2, которые находятся в слое толщины vdt, прилежащем к S (ср. вывод формулы (21), гл. II).

Разделив это число на общее число частиц A_2, мы получим среднее число столкновений, испытываемых одной частицей A_2 за время dt. Отнесенное к единице времени, это среднее число столкновений на одну частицу равно, следовательно:

$$\nu_{12} = \frac{N_1 s_{12} v}{V} = n_1 s_{12} v. \tag{4}$$

Заметим, что эти столкновения приводят к всевозможным отклонениям частиц A_2. Число столкновений, при которых отклонение частицы A_2 характеризуется углами θ, φ, соответствующими эффективному сечению $ds = q\,dq\,d\varphi$, выражается формулой:

$$d\nu_{12} = n_1 v ds_{12}, \tag{4a}$$

которая получается из (4) заменой s_{12} на ds_{12}.

Введенное нами разделение частиц газа на покоящиеся и движущиеся с одной и той же скоростью не соответствует действительности. Фактическое положение вещей может быть, однако, сведено к рассмотренному выше фиктивному, если под частицами A_1 и A_2 мы будем подразумевать две группы частиц (одинакового или разного сорта) со скоростями, заключенными соответственно в интервалах $d\omega_1$ и $d\omega_2$, а под $\mathbf{v}$ будем подразумевать *относительную* скорость этих частиц:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_{12}.$$

Число частиц A_1 и A_2 может быть представлено при этом в виде $N_1 f_1(\mathbf{v}_1)\,d\omega_1$ и $N_2 f_2(\mathbf{v}_2)\,d\omega_2$, где f_1 и f_2 — функции, характеризующие их распределение по скоростям (в случае частиц одинакового сорта обе функции имеют, конечно, один и тот же вид).

Число столкновений определенного типа между частицами обеих групп, отнесенное к единице объема и единице времени, равно

$$dz_{12} = n_1 n_2 f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2)\, ds_{12} v_{12}\, d\omega_1\, d\omega_2. \tag{5}$$

При этом под $ds_{12} = q dq d\varphi$ подразумевается дифференциальное сечение для столкновений рассматриваемого типа, т. е. соответствующих определенным бесконечно малым интервалам углов θ, φ, характеризующих отклонение частиц A_2 в их *относительном* движении (по отношению к частицам A_1).

Общее число столкновений в единице объема и за единицу времени может быть представлено при этом в виде:

$$z_{12} = n_1 n_2 s_{12} \bar{v}_{12}, \tag{5a}$$

где $\bar{v}_{12}$ — среднее значение относительной скорости A_1 и A_2 при всех возможных значениях их абсолютных скоростей.

Разделяя это выражение на n_1, получаем среднее число столкновений, испытываемых за единицу времени *одной* частицей A_1 с частицами A_2:

$$\nu_{12} = n_2 s_{12} \bar{v}_{12}. \tag{6}$$

Это выражение совпадает с формулой (4), если подразумевать в ней под v среднее значение относительной скорости.

Средний путь, проходимый частицей A_1 за время dt, равен $\bar{v}_1\,dt$, где $\bar{v}_1 = \int v_1 f_1(\omega_1)\,d\omega_1$ — среднее значение скорости ее абсолютного движения. А так как за время dt она испытывает $\nu_{12}\,dt$ столкновений с частицами A_2, то число подобных столкновений, приходящихся на единицу пути A_1, равно

$$\frac{\nu_{12}}{v_1} = n_2 s_{12} \frac{\bar{v}_{12}}{\bar{v}_1}.$$

Обратное значение этого выражения, т. е. величина

$$l_{12}=\frac{\bar{v}_1}{\nu_{12}}=\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_{12}}\cdot\frac{1}{n_2 s_{12}} \tag{6a}$$

называется средней длиной свободного пути частицы A_1 (по отношению к столкновениям с частицами A_2). При этом $N_1\frac{dx}{l_{12}}$ представляет собой среднее (или вероятное) число частиц A_1, испытывающих на пути dx столкновение с одной из частиц A_2.

В случае газа, состоящего из частиц одного сорта, индекс 2 в предыдущих формулах можно заменить индексом 1. В общем случае смеси нескольких газов число столкновений (в единице объема и за единицу времени), испытываемых частицами i-го сорта как друг с другом, так и со всеми остальными, выражается суммой:

$$z_i=z_{i1}+z_{i2}+\ldots=\sum_k z_{ik},$$

где

$$z_{ik}=n_i n_k s_{ik}\bar{v}_{ik}.$$

Отнесенное к одной частице i-го сорта, это число равно

$$\nu_i=\sum_k \nu_{ik}=\sum_k \mu_{ik}\bar{v}_{ik},$$

где $\mu_{ik}=n_k s_{ik}$ представляет собой эффективное сечение частиц k-го сорта, заключенных в единице объема, по отношению к одной частице i-го сорта. Обратное значение величины ν_i

$$\tau_i=\frac{1}{\nu_i}$$

может быть определено как *среднее время* свободного пути, а произведение его на среднюю скорость i-ой частицы

$$l_i=\tau_i\bar{v}_i,$$

как *средняя длина* свободного пути.

Отношение $\frac{v_{ik}}{\bar{v}_i}$ представляет собой число порядка 1, зависящее от отношения масс соответствующих частиц, а также от закона распределения их по скоростям; в случае максвелловского распределения оно принимает весьма простой вид, который мы определим двумя разными способами.

Первый способ основывается на том, что средние значения кинетических энергий всех частиц газовой смеси при наличии статистического равновесия должны быть одинаковы. Мы имеем, следовательно,

$$m_1\bar{v}_1^2=m_2\bar{v}_2^2.$$

С другой стороны, $\bar{v}_{12}^2=\bar{v}_1^2+\bar{v}_2^2-2\mathbf{v}_1\cdot\mathbf{v}_2$; но $\mathbf{v}_1\cdot\mathbf{v}_2=0$, так как все направления между векторами $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ равновероятны.

Таким образом,

$$\bar{v}_{12}^2=\bar{v}_1^2\left(1+\frac{m_1}{m_2}\right) \tag{7}$$

и, следовательно,

$$\frac{\bar{v}_{12}}{\bar{v}_1} = \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}. \tag{7a}$$

Строго говоря, эта формула не вытекает из предыдущей, так как соотношение между линейной и квадратичной скоростями может оказаться различным для относительного и для абсолютного движения.

Более строгое доказательство формулы (7а) для максвелловского распределения получается следующим образом.

Рассмотрим сначала движение двух частиц (материальных точек) под влиянием их взаимодействия друг с другом.

Это движение определяется уравнениями:

$$m_1 \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = \mathbf{F}_{12}, \quad m_2 \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = \mathbf{F}_{21},$$

где $\mathbf{F}_{21} = \mathbf{F}$ — сила, испытываемая второй частицей со стороны первой, а $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}$ — сила, испытываемая первой частицей со стороны второй.

Складывая эти уравнения, получаем:

$$\frac{d^2}{dt^2}(m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2) = 0$$

или, вводя радиус-вектор «центра масс» (или тяжести) обеих частиц:

$$\mathbf{r}_0 = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2},$$

$$\frac{d\mathbf{r}_0}{dt} = \mathbf{v}_0 = \text{const}. \tag{8}$$

Таким образом, при отсутствии внешних сил, центр масс движется с постоянной скоростью.

Рассмотрим теперь относительное движение обеих частиц. Для этого разделим предыдущие уравнения на соответствующие массы и вычтем их друг из друга.

Полагая при этом $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{12}$, получаем:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_{12}}{dt^2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \mathbf{F} \tag{8a}$$

или

$$m_{12} \frac{d^2 \mathbf{r}_{12}}{dt^2} = \mathbf{F}, \tag{9}$$

где

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \tag{9a}$$

Уравнение (9) показывает, что *относительное* движение двух частиц A_1 и A_2 происходит таким образом, как если бы одна из них, например A_1, была неподвижной, а другая, A_2, обладала «приведенной» или «эффективной» массой (9а). Решая уравнения (8) и (8а) относительно $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, имеем:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_0 - \frac{m_2}{m_0} \mathbf{r}_{12}; \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_0 + \frac{m_1}{m_0} \mathbf{r}_{12},$$

где для краткости положено:

$$m_0 = m_1 + m_2$$

и, следовательно,

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_0 - \frac{m_2}{m_0}\mathbf{v}_{12}, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_0 + \frac{m_1}{m_0}\mathbf{v}_{12}. \tag{9b}$$

Отсюда получаем:

$$\frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 = \frac{1}{2}m_0 v_0^2 + \frac{1}{2}m_{12} v_{12}^2. \tag{9c}$$

Эти формулы показывают, что рассмотрение движения двух взаимодействующих частиц можно заменить рассмотрением движения их центра тяжести и относительного движения, связав с этими движениями две фиктивные частицы, не действующие друг на друга и имеющие массы $m_1 + m_2$ и $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Поскольку кратковременное взаимодействие двух частиц газа при их столкновении друг с другом учитывается нами лишь с точки зрения обусловленного им изменения в их свободном движении до и после столкновения, мы можем описывать распределение частиц по состояниям, не принимая во внимание этого взаимодействия. В случае статистического равновесия мы получаем при этом распределение Максвелла, характеризуемое функциями:

$$f_1(v_1) = A_1 e^{-\alpha K_1}, \quad f_2(v_2) = A_2 e^{-\alpha K_2}, \tag{10}$$

где

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \quad K_i = \frac{1}{2}m_i v_i^2 \quad \text{и} \quad A_i = \left(\frac{m_i \alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (i = 1, 2) \tag{10a}$$

[см. (11), гл. II].

Подставляя эти выражения в формулу (5) для числа столкновений, получаем:

$$dZ_{12} = n_1 n_2 A_1 A_2 e^{-\alpha(K_1 + K_2)} v_{12}\, ds_{12}\, d\omega_1\, d\omega_2.$$

Введем теперь рассмотренные выше фиктивные частицы, связанные с движением центра тяжести и относительным движением, и перейдем от переменных $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ к переменным $\mathbf{v}_0$, $\mathbf{v}_{12}$.

Мы имеем при этом, согласно (10a),

$$A_1 A_2 = A_0 A_{12},$$

где

$$A_0 = \left(\frac{m_0 \alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}; \quad A_{12} = \left(\frac{m_{12}\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}};$$

далее, согласно (9c),

$$e^{-\alpha(K_1 + K_2)} = e^{-\alpha(K_0 + K_{12})}$$

и наконец, согласно (9b)

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{v}_0, \mathbf{v}_{12})} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{m_2}{m_0} & \frac{m_1}{m_0} \end{vmatrix} = \frac{m_1 + m_2}{m_0} = 1,$$

т. е., следовательно,

$$d\omega_1\, d\omega_2 = d\omega_0\, d\omega_{12}.$$

Таким образом,

$$f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2)\, d\omega_1\, d\omega_2 = f_0(\mathbf{v}_0) f_{12}(\mathbf{v}_{12})\, d\omega_0\, d\omega_{12}, \tag{11}$$

где

$$f_0(\mathbf{v}_0) = A_0 e^{-\alpha K_0}, \quad f_{12}(\mathbf{v}_{12}) = A_{12} e^{-\alpha K_{12}} \tag{11a}$$

функции, описывающие распределение по скоростям обеих фиктивных частиц, соответствующих движению центра тяжести и относительному движению. Это распределение оказывается таким же максвелловым, как и распределение (10), относящееся к действительным частицам.

Подставляя формулу (11) в предыдущее выражение для dz_{12} и интегрируя по всем значениям $\mathbf{v}_0$ и $\mathbf{v}_{12}$, получаем следующее выражение для общего числа столкновений между частицами A_1 и A_2 (отнесенного к единице объема и времени):

$$z_{12} = n_1 n_2 s_{12} \int f_0\, d\omega_0 \int v_{12} f_{12}\, d\omega_{12}$$

или, так как

$$\int f_0\, d\omega_0 = 1 \quad \text{и} \quad \int v_{12} f_{12}\, d\omega_{12} = \bar{v}_{12},$$

$$z_{12} = n_1 n_2 s_{12} \bar{v}_{12} \tag{11b}$$

в согласиии с (5a). Среднее значение относительной скорости v_{12} определяется при этом через приведенную массу совершенно таким же образом, как и среднее значение абсолютной скорости одной из частиц через ее истинную массу, т. е. по формулам:

$$\bar{v}_{12} = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{T}{m_{12}}}; \quad \bar{v}_1 = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{T}{m_1}}$$

с одним и тем же значением постоянной (const) (см. формулу 16b, гл. II), откуда следует:

$$\frac{\bar{v}_{12}}{\bar{v}_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_{12}}} = \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}},$$

в согласии с (7a).

§ 3. Прямые и обратные столкновения и устойчивость статистического равновесия по отношению к ним

В главах II и III уже указывалось, что столкновения между частицами не только не нарушают распределения Максвелла — Больцмана, но приводят к его установлению в случае, если оно первоначально

не имело места. Мы можем теперь перейти к доказательству этого утверждения.

Будем рассматривать сначала для простоты газ, состоящий из одинаковых частиц.

Примем во внимание две группы частиц A_1 и A_2, находящихся в момент t в одном и том же макроскопическом элементе объема dV и обладающих скоростями, заключенными соответственно в элементах $d\omega_1$ и $d\omega_2$.

Число частиц первой группы обозначим через dN_1, а второй через dN_2. Мы можем при этом положить

$$dN_1 = nf(\mathbf{v}_1)\,d\omega_1\,dV \quad \text{и} \quad dN_2 = nf(\mathbf{v}_2)\,d\omega_2\,dV,$$

где n — концентрация частиц, т. е. число их в единице объема. Эта концентрация, вообще говоря, зависит от *положения* рассматриваемого элемента объема dV; то же самое относится и к функции f, которая характеризует закон распределения частиц по скоростям. Эту зависимость мы можем, однако, в дальнейшем не принимать во внимание, поскольку мы будем рассматривать то изменение в распределении частиц по скоростям, которое обусловливается их столкновениями друг с другом в течение весьма малого промежутка времени dt. Этот промежуток мы выберем столь малым, чтобы можно было пренебречь изменением числа частиц в элементе dV и, вместе с тем, достаточно большим по сравнению с длительностью отдельных столкновений, так чтобы последние можно было считать практически мгновенными.

Из всех столкновений между частицами обеих групп за время dt мы примем во внимание лишь столкновения определенного типа, характеризующиеся дифференциальным сечением $ds_{12} = qdqd\varphi$.

Число столкновений этого типа равно, согласно формуле (5),

$$dz_{12}\,dt = dtdVn^2 f_1 f_2 v_{12}\,ds_{12}\,d\omega_1\,d\omega_2, \tag{12}$$

где для краткости положено $f_1 = f(\mathbf{v}_1)$ и $f_2 = f(\mathbf{v}_2)$.

Обозначим скорость первой частицы после солкновения через $\mathbf{v}_3$, а второй — через $\mathbf{v}_4$.

Эти скорости ме могут считаться точно определенными, но должны заключаться в бесконечно малых объемах пространства скоростей $d\omega_3$ и $d\omega_4$, соответствующих, *при вполне определенном типе столкновения* $q_1\varphi_1$ первоначальным элементам $d\omega_1$, $d\omega_2$. Соответствие это, согласно теореме Лиувилля для континуума экземпляров системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц (гл. 1, § 7), выражается равенством:

$$d\omega_1\,d\omega_2 = d\omega_3\,d\omega_4, \tag{13}$$

к которому сводится равенство $\gamma = \text{const}$ в рассматриваемом случае, когда положение частиц можно считать практически неизменным.[1]

---

[1] При рассмотрении совокупности столкновений, характеризуемых значениями q и φ, хотя и близкими, но все же отличными друг от друга, интервалы $d\omega_3$ и $d\omega_4$ могут выбираться до некоторой степени независимо друг от друга, как это и было сделано нами в § 6 гл. II. Заметим, что законы сохранения энергии и количества движения устанавливают лишь 4 соотношения между слагающими скоростей v_3, v_4 и v_1, v_2.

Равенство (13) легко доказывается непосредственно, если от движения обеих частиц перейти к движению их центра тяжести и относительному движению. Мы имеем при этом, как уже было показано выше, $d\omega_1 d\omega_2 = d\omega_0 d\omega_{12}$. При столкновении скорость движения центра тяжести, а следовательно и соответствующий элемент скоростного объема $d\omega_0$, остаются неизменным. Относительная скорость изменяется при этом по направлению, однако величина ее не изменяется. Поэтому элемент объема $d\omega_{34}$, в котором содержится относительная скорость частиц после столкновения, хотя и не совпадает по положению с элементом $d\omega_{12}$, совпадает с ним по величине. Таким образом, $d\omega_0 d\omega_{12} = d\omega_0 d\omega_{34}$. Возвращаясь к абсолютному движению обеих частиц после столкновения, мы получаем таким же образом, как и раньше, $d\omega_0 d\omega_{34} = d\omega_3 d\omega_4$, откуда вытекает равенство (13).

Благодаря столкновениям рассматриваемого типа, которые мы будем для краткости обозначать символом $(1, 2) \to (3, 4)$, число частиц в группе первой, а равным образом и в группе второй уменьшается за время dt на величину (12). Наряду с этими столкновениями в том же элементе объема dV могут происходить — и фактически происходят — такие столкновения, в результате которых число частиц в той или иной из групп $d\omega_1$, $d\omega_2$, или же в обеих группах вместе, *увеличивается*. В частности, подобное *совместное* увеличение числа частиц в обеих группах происходит в случае столкновений, *обратных* предыдущим, т. е. переводящих частицы из совокупности состояний $d\omega_3 d\omega_4$ в совокупность состояний $d\omega_1$, $d\omega_2$. Тот факт, что любому «прямому» столкновению $(1, 2) \to (3, 4)$ соответствует в качестве механически возможного «обратное» столкновение $(3, 4) \to (1, 2)$, непосредственно вытекает из общего принципа *пространственно-временной симметрии движения*, который сводится к следующему.

Из общей формы уравнений движения системы взаимодействующих частиц

$$m_k \frac{d^2 \mathbf{r}_k}{dt^2} = \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots), \quad (k = 1, 2, \ldots),$$

(где $\mathbf{r}_k$ — радиус-вектор k-ой частицы по отношению к произвольной точке O, а $\mathbf{F}$ — действующая на нее сила), следует, что если при данном положении всех частиц изменить их скорости на противоположные, то получится движение, обратное рассматриваемому, т. е. соответствующее замене времени t на $-t$.

Действительно, координаты и *ускорения* частиц, т. е. вторые производные координат по времени, остаются неизменными при замене t на $-t$, тогда как скорости $\frac{d\mathbf{r}_k}{dt}$ изменяют при этом свой знак. Заметим, что этот результат обычно формулируется как *принцип обратимости движения*.

Если, далее, частицы движутся под влиянием сил взаимного притяжения или отталкивания, то при замене их координат на противоположные, т. е. при изменении знака радиусов-векторов $\mathbf{r}_k$, все силы $\mathbf{F}$ также изменяют свой знак, так что уравнения движения не нарушаются. Это значит, что, наряду с рассматриваемым движением, может иметь место и такое движение, при котором все частицы занимают положения, симметричные с исходными по отношению к произвольной точке O, причем, конечно, скорости их имеют направления, противоположные исходным. Этот результат мы будем называть *принципом*

симметрии движения (следует помнить, что он относится лишь к случаю центральных сил).

Комбинируя принцип обратимости с принципом симметрии (т. е. изменяя как знак координат, так и знак времени), мы можем получить из исходного движения такое, при котором скорости частиц останутся прежними, координаты же изменят свой знак. Подобное движение мы будем называть обращенно-симметричным по отношению к исходному.

Движением, обращенно-симметричным по отношению к столкновению типа $(1,2)\to(3,4)$, является столкновение типа $(3',4')\to(1',2')$, где штрихованные состояния $3'$ и $4'$ отличаются от соответствующих нештрихованных противоположными значениями радиусов-векторов при одних и тех же значениях скорости и для одного и того же момента времени.[1] Точку O, т. е. центр симметрии, можно при этом выбрать таким образом (совместив O с центром столкновения), чтобы пространственные положения сталкивающихся частиц в промежутке времени между t и $t+dt$ для прямых и обратных столкновений заключались практически в одном и том же элементе объема dV, содержащем частицы как групп 1, 2, 3, 4, так и групп $1', 2', 3', 4'$. При таких условиях эти группы можно соответственно отождествить друг с другом и при обозначении их опускать штрихи.

Если при прямых столкновениях $(1,2)\to(3,4)$ число частиц в группах 1 и 2 уменьшается на величину $z_{12}\,dt$, определяемую формулой (12), то при обратных столкновениях $(3,4)\to(1,2)$ это число в каждой из групп 1,2 увеличивается ровно на столько, на сколько оно уменьшается в группах 3 и 4, т. е. на

$$z_{34}\,dt = dt\,dV n^2 f_3 f_4 v_{34}\,ds_{34}\,d\omega_3\,d\omega_4 \tag{14}$$

или, ввиду равенства (13), а также равенств $ds_{34}=ds_{12}$ и $v_{34}=v_{12}$

$$z_{34}\,dt = dt\,dV n^2 f_3 f_4 v_{12}\,ds_{12}\,d\omega_1\,d\omega_2 \tag{14a}$$

Таким образом, в результате прямых и обратных столкновений типа $(1,2)\to(3,4)$ число частиц в каждой из групп 1,2 изменяется за время dt на

$$(z_{12}-z_{34})\,dt = n^2(f_3f_4-f_1f_2)\,v_{12}\,ds_{12}\,d\omega_1\,d\omega_2\,dV\,dt, \tag{15}$$

тогда как число частиц в каждой из групп 3,4 изменяется на противоположную величину.

Мы можем теперь доказать тот факт, уже констатированный нами в § 6 гл. II несколько гипотетическим образом (исходя из предположения о равенстве коэффициентов $A_{(1,2)\to(3,4)}$ и $A_{(3,4)\to(1,2)}$), что столкновения частиц друг с другом не нарушают распределения Максвелла — Больцмана, если последнее установилось.

В самом деле, полагая

$$f_k = Ae^{-\alpha H_k}\,(k=1,2,3,4)$$

[1] Действием внешних сил за время столкновения, ввиду их малости по сравнению с силами взаимодействия, можно пренебречь.

и, принимая во внимание равенство энергии обеих частиц до и после столкновения[1]

$$H_1 + H_2 = H_3 + H_4,$$

мы видим, что выражение (15) обращается в нуль, т. е., что *прямые и обратные столкновения каждого типа компенсируют друг друга.* Это обстоятельство представляет собой частный случай уже упоминавшегося нами выше *принципа детального равновесия.*

Необходимо отметить, что взаимная компенсация эффектов, обусловливаемых столкновениями противоположного типа, осуществляется лишь в *среднем* для достаточно большого объема и промежутка времени.

Чем меньше элемент объема dV и промежуток времени dt, тем сильнее должны сказываться *флюктуации*, зависящие от дискретной структуры газа и обусловленные неправильными отклонениями отдельных частиц от того «усредненного» или «вероятного» поведения, которое описывается статистическими закономерностями. Величины ndV и $nf_k d\omega_k dV$ $(k = 1, 2, 3, 4)$, введенные нами выше, представляют собой не истинные, а *средние* или *вероятные* значения соответствующих величин. При заданных значениях этих величин выражения (12) и (14) обозначают не фактическое, а *среднее*, или *вероятное* число столкновений соответствующего типа.

Фактическое число столкновений, как прямых, так и обратных, испытывает от одного макроскопически малого промежутка времени dt к другому, неправильные колебания или флюктуации около средних значений (12) и (14). Соответственно этому разность этих чисел (15) не остается все время равной нулю, а неправильно колеблется около нулевого значения. Подобные неправильные колебания, или флюктуации, не обнаруживающие систематического хода, характеризуют «состояние» статистического равновесия.

§ 4. Роль столкновений в установлении статистического равновесия и теорема Больцмана

Изложенные соображения имеют весьма существенное значение для правильного понимания той роли, которую играют столкновения между частицами при *установлении* состояния статистического равновесия в том случае, если оно первоначально отсутствовало.

С макроскопической точки зрения состояние статистического равновесия представляется состоянием покоя, которое устанавливается путем некоторого *необратимого* процесса. Больцман показал, что в случае газа этот необратимый процесс сводится, с микроскопической точки зрения, к столкновениям между частицами. Но подобные столкновения представляют собой, как мы видели выше, обратимые элементарные процессы. Каким же образом результатом их может оказаться процесс необратимый, протекающий в одну определенную сторону?

Ответ на этот вопрос заключается в *статистическом,* вероятностном характере макроскопической необратимости.

---

[1] Фактически мы можем принимать во внимание лишь кинетическую энергию, так как в пределах того сравнительно очень малого объема, в котором происходит столкновение, потенциальная энергия обеих частиц по отношению к *внешним* силам остается постоянной, а их *взаимная* энергия до и после столкновения обращается в нуль.

Отвлечемся на время от каких бы то ни было флюктуаций и рассмотрим, следуя Больцману, каким образом под влиянием столкновений между частицами изменяется распределение их по различным состояниям в том случае, если оно первоначально не являлось равновесным. При этом следует твердо помнить, что речь идет не о фактическом изменении, которое не поддается определению, а лишь о *вероятном*, «среднем» или «сглаженном» изменении.

В последующих вычислениях мы будем пользоваться для простоты следующими сокращенными обозначениями. Элементы фазового объема $dV\,d\omega$ мы будем обозначать через $\gamma_k (k = 1,2\ldots)$, а среднее (вероятное) число заключенных в них частиц — через $F_k\gamma_k = N_k$. Фазовая плотность F_k представляется при этом в виде произведения $n_k f_k$ плотности в обычном и скоростном пространстве. Число столкновений типа $(1,2) \to (3,4)$ в единицу времени мы обозначаем через

$$F_1 F_2 \Delta_{(1,2)\to(3,4)}, \tag{16}$$

где, как показывает сравнение с (12),

$$\Delta_{(1,2)\to(3,4)} = v_{12}\, ds_{12}\, d\omega_1\, d\omega_2\, dV, \tag{16a}$$

если γ_1 и γ_2 соответствуют одному и тому же элементу объема dV; в противоположном случае выражение (16) равно нулю. Мы имеем при этом

$$\Delta_{(1,2)\to(3,4)} = \Delta_{(3,4)\to(1,2)} \tag{16b}$$

(соотношение обратимости).

Изменение числа частиц в группе 1 за единицу времени, благодаря прямым и обратным столкновениям рассматриваемого типа, выразится при этом формулой:

$$(F_3 F_4 - F_1 F_2)\,\Delta_{(1,2)\to(3,4)}, \tag{17}$$

а полное изменение числа частиц в группе 1 вследствие столкновений всех возможных типов — формулой:

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial t}\right)\gamma_1 = \sum (F_3 F_4 - F_1 F_2)\,\Delta_{(1,2)\to(3,4)}, \tag{17a}$$

где суммирование распространяется на все величины, способные изменяться при заданном фазовом элементе γ_1. В наших исходных обозначениях эта формула после сокращения на $d\omega_1\, dV$ принимает вид

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{столкн.}} = n_2 \int\int (f_3 f_4 - f_1 f_2)\, v_{12}\, ds_{12}\, d\omega_2, \tag{17b}$$

где функции f_2, f_3 и f_4 относятся к тому же элементу объема dV, что и f_1, а $n_2 = n_1$.

Заметим, что в предыдущих формулах не учитывается то изменение фазовой плотности $F_1 = n_1 f_1$, которое происходит и в отсутствии столкновений под влиянием невозмущенного движения частиц в поле внешних сил. Это изменение определяется формулой (8) главы 1,

которая в обозначениях этого параграфа может быть переписана в виде

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial t}\right)_0 = -\sum_{i=0}^{6} \frac{\partial F_1}{\partial v_i}\dot{\gamma}_i. \tag{18}$$

Умножая это равенство на γ_1 и складывая с (17a), получаем следующее выражение для полного изменения F_1 за единицу времени:

$$\frac{dF_1}{dt}\gamma_1 = -\sum_{i=1}^{6} \frac{\partial F_1}{\partial r_i} r_i + \sum (F_3 F_4 - F_1 F_2)\,\Delta_{(1,2)\to(3,4)} \tag{18a}$$

или в обозначениях формулы (17b):

$$\frac{d}{dt}(n_1 f_1) = -\left[\frac{\partial (n_1 f_1)}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial (n_1 f_1)}{\partial y}\dot{y} + \frac{\partial (n_1 f_1)}{\partial z}\dot{z}\right] -$$
$$- n_1\left[\frac{\partial f_1}{\partial v_x}\dot{v}_x + \frac{\partial f_1}{\partial v_y}\dot{v}_y + \frac{\partial f_1}{\partial v_z}\dot{v}_z\right] + n_1^2 \int\int (f_3 f_4 - f_1 f_2)\, v_{12}\, ds_{12}\, d\omega_2, \tag{18b}$$

где $\dot{v}_x$, $\dot{v}_y$, $\dot{v}_z$ обозначают слагающие ускорения, обусловленного внешними силами.

Заметим, что аргументы функций $f_3 = f(\mathbf{v}_3)$ и $f_4 = f(\mathbf{v}_4)$, т. е. скорости частиц после столкновения, определяются однозначным образом скоростями частиц до столкновения $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ и характером столкновения, соответствующим дифференциальному сечению ds_{12} (ср. гл. II, § 6).

Равенство (18a) или (18b) представляет собой основное уравнение *статистической кинетики* реального газа. Мы применим его к выяснению основного вопроса о характере процессов, приближающих газ к состоянию статистического равновесия, при отсутствии последнего в исходный момент времени.

Для этого введем некоторую функцию $\varphi(x_1 y_1 z_1 v_x v_y v_z)$ от координат и слагающих скорости одной из частиц, составим сумму значений этой функции для всех частиц газа:

$$\Phi = \sum_k \varphi_k F_k \gamma_k, \tag{19}$$

где φ_k представляет собой значение этой функции для одной из частиц, находящихся в фазовом участке γ_k, и рассмотрим (вероятное) изменение этой функции за единицу времени. Заметим, что в обозначениях формулы (18a) эта функция представляется в виде

$$\Phi = \int\int \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v})\, n(\mathbf{r}) f(\mathbf{v}, \mathbf{r})\, d\omega\, dV. \tag{19a}$$

Мы рассмотрим сначала лишь ту часть изменения Φ, которая обусловлена столкновениями частиц друг с другом.

Эта часть может быть представлена в следующем виде:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum \varphi_k \left(\frac{\partial N_k}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \sum \varphi_k \left(\frac{\partial F_k}{\partial t}\right)_{\text{ст}} \gamma_k,$$

где суммирование распространяется по всем элементам γ_k фазового пространства. Индекс k мы заменим для удобства индексом 1, подразумевая при этом под γ_1 не какой-нибудь определенный элемент объема фазового пространства, а один (любой) из его элементов.

Пользуясь формулой (17), мы получаем при этом:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum\sum \varphi_1 \gamma_1 (F_3 F_4 - F_1 F_2)\, \Delta_{(1,2)\to(3,4)},$$

где индексы 2, 3, 4 обозначают состояния, сопряженные в рассмотренном выше смысле с состоянием 1; второе суммирование производится по всевозможным состояниям, отмеченным индексом 1. Так как изменение числа частиц в состояниях 1 и 2 при столкновениях $(1,2) \rightleftarrows (3,4)$ равны друг другу и противоположны изменению числа частиц в состояниях 3, 4, то предыдущее выражение можно переписать в одном из следующих видов:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum\sum \varphi_2 \gamma_1 (F_3 F_4 - F_1 F_2)\, \Delta_{(1,2)\to(3,4)}$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\sum\sum \varphi_3 \gamma_1 (F_3 F_4 - F_1 F_2)\, \Delta_{(1,2)\to(3,4)}$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\sum\sum \varphi_4 \gamma_1 (F_3 F_4 - F_1 F_2)\, \Delta_{(1,2)\to(3,4)}$$

Складывая эти выражения друг с другом, мы получаем следующую, более симметричную формулу:[1]

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{1}{4}\sum\sum \gamma (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)(F_1 F_2 - F_3 F_4)\, \Delta_{(1,2)\to(3,4)} \qquad (20)$$

Положим теперь в этой формуле

$$\varphi_k = \lg F_k, \qquad (21)$$

т. е.

$$\Phi = \sum_k F_k \gamma_k \lg F_k. \qquad (21a)$$

При этом она принимает вид:

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{1}{4}\sum\sum \gamma [\lg (F_1 F_2) - \lg (F_3 F_4)](F_1 F_2 - F_3 F_4)\, \Delta_{(1,2)\to(3,4)} \qquad (22)$$

Нами не учитывалось выше влияние *внешних сил* на изменение функции Ф. Мы должны дополнить правую часть формулы (22) членом:

$$\sum \varphi_k \left(\frac{\partial F_k}{dt}\right)_0 \gamma_k = \int \varphi \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_0 d\gamma, \qquad (22a)$$

---

[1] В выражении (20) мы должны были бы написать $\gamma_1 \varphi_1 + \gamma_2 \varphi_2 - \gamma_3 \varphi_3 - \gamma_4 \varphi_4$. Однако, не ограничивая общности результата, мы можем положить

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = \gamma$$

где $\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_0 = -\sum_{i=1}^{6} \frac{\partial F}{\partial v_i} \dot{r}_i$ — изменение (вероятного) распределения вследствие движения отдельных частиц в заданном внешнем силовом поле.

Выражение (22a), вообще говоря, отлично от нуля. Оно обращается, однако, в нуль при $\varphi = \lg F$. Действительно, мы получаем при этом:

$$\varphi \frac{\partial F}{\partial r_i} = \frac{\partial}{\partial r_i}(\varphi F) - F \frac{\partial \varphi}{\partial r_i} = \frac{\partial}{\partial r_i}(F \lg F) - \frac{\partial F}{\partial r_i};$$

и, следовательно, ввиду

$$\frac{\partial \dot{r}_i}{\partial r_i} = 0, \quad \sum \varphi \frac{\partial F}{\partial r_i} \dot{r}_i = \sum \frac{\partial}{\partial r_i}(\varphi F \dot{r}_i) + \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Таким образом:

$$\int \lg F \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_0 d\gamma = -\int \sum_{i=1}^{6} \frac{\partial}{\partial r_i}(F \lg F \cdot \dot{r}_i)\, d\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \int F\, d\gamma;$$

Первый член правой части исчезает, как интеграл от расхождения шестимерного вектора, слагающие которого обращаются в нуль (вместе с F) на границах области движения,[1] второй член равен нулю, так как $\int F\, d\gamma = N =$ общему числу частиц.

Таким образом, равенство (22) остается в силе при учете того изменения в распределении частиц газа, которое вызывается свободным движением их во внешнем силовом поле.

Ввиду того, что произведение, стоящее под знаком суммы в (22) не может иметь отрицательного значения, мы приходим к неравенству:

$$\frac{d\Phi}{dt} \leqslant \qquad (22b)$$

означающему, что вероятным изменением величины Ф под влиянием столкновений является *убывание*, прекращающееся лишь при условии

$$F_1 F_2 = F_3 F_4 \qquad (23)$$

Выше было показано, что это условие выполняется в случае распределения Максвелла — Больцмана. Нетрудно показать, что последнее из него непосредственно вытекает. Для этого необходимо лишь скомбинировать равенство (23) с равенством

$$H_1 + H_2 = H_3 + H_4.$$

Учитывая то обстоятельство, что F_k должно иметь вид $F(H_k)$ в предположении, что газ не движется поступательно и не вращается, как целое, мы получаем при этом функциональное уравнение:

$$F(H_1) F(H_2) = F(H_3) F(H_4)$$

или

$$\lg F(H_1) + \lg F(H_2) = \lg F(H_3) + \lg F(H_4),$$

[1] В предположении, что эти границы неподвижны.

которое совместимо с условием $H_1+H_2=H_3+H_4$ лишь при

$$F(H)=Ae^{-\alpha H}.$$

Функция F, ввиду своей непрерывности, может описывать не фактическое, а лишь вероятное («сглаженное») распределение. Соответственно этому неравенство $\frac{d\Phi}{dt}\leqslant 0$ также имеет не нормативный, а статистический характер, характеризуя *вероятное* изменение Ф, а не фактическое изменение, которое не поддается определению. Фактическое изменение величины Ф, как функции времени, должно, вообще говоря, неправильно отклоняться от вероятного, искажая мелкой рябью ход плавной «вероятностной» кривой $\Phi(t)$.

С увеличением t функция Ф должна в среднем приближаться к своему минимальному значению, соответствующему стационарному распределению или, другими словами, состоянию «статистического равновесия». При этом флюктуации, конечно, не прекращаются, но продолжают происходить в соответствии со статистическими законами, которые были найдены в предыдущем параграфе.

Функция Ф имеет весьма простой и важный статистический смысл, который также был вскрыт Больцманом.[1] Полагая в (21а) $F_k=\frac{n_k}{\gamma_k}$,

$$\Phi=\sum_k n_k \lg\frac{n_k}{\gamma_k}.$$

Нетрудно показать, что это выражение, взятое с обратным знаком, отличается лишь постоянным членом от приближенного выражения для логарифма вероятности распределения, характеризуемого числами n_k, в предположении, что последние велики в сравнении с 1 и что элементарные вероятности p_k определены по формуле (11а) гл. III, соответствующей априорной равновероятности всех состояний отдельных частиц газа. В самом деле, полагая в формуле (9) гл. III $p_k=\frac{\gamma_k}{\gamma}$ и пользуясь приближенным выражением $n_k(\lg n_k-1)$ для $\lg n_k!=\sum_1^{n_k}\lg x$, которое получается заменой суммы интегралом, взятым в тех же пределах, получаем:

$$\lg P_{n_1,n_2,\ldots n_s}=N(\lg N-1)-\sum n_k(\lg n_k-1)+\sum n_k\lg\frac{\gamma_k}{\gamma}$$

или, так как $\sum n_k=N$,

$$\lg P_{n_1,n_2,\ldots}=-\sum n_k\lg\frac{n_k}{\gamma_k}+N\lg\frac{N}{\gamma}, \tag{24}$$

т. е.

$$\lg P_{n_1,n_2,\ldots n_s}=N\lg\frac{N}{\gamma}-\Phi. \tag{24а}$$

---

[1] Больцман обозначил эту функцию через H, ввиду чего полученный им результат называется обычно «H-теоремой».

Таким образом, неравенство (22b) принимает вид:

$$\frac{d}{dt} \lg P_{n_1, n_2, \ldots n_s} \geqslant 0, \tag{24b}$$

выражая знаменитый закон Больцмана о возрастании вероятности распределения частиц газа под влиянием их столкновений друг с другом.

Следует помнить, что при этом речь идет не о фактическом возрастании вероятности, а лишь о *вероятном* ее возрастании. Это обстоятельство обычно упускается из вида, что, как уже указывалось выше, приводит к кажущимся противоречиям при сопоставлении теоремы Больцмана с принципом обратимости всех механических процессов, на котором основывается ее вывод. Легко убедиться в том, что именно столкновения частиц друг с другом, а не их свободное движение под действием внешних сил, является причиной вероятного увеличения вероятности их распределения по фазовым клеткам. В самом деле, выше было показано, что выражение (22a), представляющее собой изменение функции Ф под влиянием внешних сил, обращается в нуль при $\varphi = \lg F$, т. е. при $\Phi = -\lg P$. Таким образом, при отсутствии столкновений между частицами новые распределения их по фазовым клеткам, получающиеся из исходного в результате свободного движения в произвольном (консервативном) внешнем поле, обладают одной и той же вероятностью, равной вероятности исходного распределения. Иными словами, вероятность распределения частиц газа является постоянной движения системы, образуемой этими частицами при отсутствии столкновений между ними. Если принять во внимание то обстоятельство, что элементарные вероятности p_k пропорциональны объему соответствующих клеток шестимерного фазового пространства γ, описывающего состояние (положение и скорость) отдельных частиц, и что, следовательно, вероятность $P_{n_1 n_2 \ldots}$ пропорциональна объему $6N$-мерного фазового пространства Γ, характеризующего состояние всей системы частиц (при условиях их «обезлички», ср. ниже гл. VI,), то неизменность вероятности P во времени представляется непосредственным следствием теоремы Лиувилля так же, как и неизменность вероятности последовательных состояний или, вернее, интервалов состояний, проходимых каждой частицей газа в отдельности.

Для того чтобы понять роль, играемую столкновениями в отношении вероятного возрастания вероятности распределения частиц газа по фазовым клеткам, необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что при вычислении этой вероятности мы считали частицы газа *независимыми* друг от друга (применяя соответственно этому теорему умножения вероятностей для независимых событий). Тем самым мы, очевидно, совершенно исключали из рассмотрения какое бы то ни было взаимодействие между частицами газа, и, в частности, исключали возможность их столкновений друг с другом. Таким образом, точная формулировка теоремы Больцмана заключается в том, что взаимодействие между частицами газа обусловливает вероятное возрастание вероятности состояния газа, вычисленной без учета этого взаимодействия. Результатом подобной непоследовательности нашего расчета — или, если угодно, его приближенности — является кажущееся нарушение теоремы Лиувилля для системы частиц, образующих газ, если вероятность состояния этой системы измерять величиной соответствующей протяженности в $6N$-мерном фазовом пространстве.

При точном учете взаимодействия между частицами газа такого противоречия не получилось бы, и вероятность любого его состояния оставалась бы неизменной во времени, подобно элементарным вероятностям состояния отдельных невзаимодействующих частиц.[1]

«Половинчатый» учет взаимодействия между частицами, выражающийся в оценке влияния, оказываемого этим взаимодействием на вероятность того или иного распределения их $P_{n_1, n_2, \ldots}$, вычисленную без этого учета, приводит к выводу о вероятном увеличении P, который находится в противоречии с теоремой Лиувилля, но согласуется с фактически наблюдаемой тенденцией всякого реального газа к состоянию статистического равновесия, характеризуемого максимальным значением P.

С подобным противоречивым положением вещей нам придется встретиться ниже (гл. VI), при рассмотрении общей теории произвольных молекулярных систем. В этом общем случае, так же как и в рассматриваемом нами частном случае газа, силы, связывающие отдельные части системы в одно целое, не учитываются непосредственно ни в суммарном энергетическом балансе, ни при вычислении вероятности состояния системы в целом; однако силы эти трактуются как некий закулисный фактор, обеспечивающий обмен энергии между частями системы и притом не поддающийся точному определению, т. е. действующий не вполне детерминированно, подобно внешним силам, но с некоторым элементом случайности, учитываемым лишь статистическим образом, т. е. путем замены фактических процессов вероятными.

Таким закулисным статистическим фактором в случае газообразной системы являются столкновения между ее частицами. Поскольку число разного рода столкновений вычисляется, исходя не из фактического, а из «сглаженного» распределения частиц в фазовом пространстве, без учета флюктуаций, вероятность этого распределения обнаруживает тенденцию возрастать с течением времени, что соответствует фактически наблюдаемому стремлению к состоянию равновесия, характеризуемому стационарностью распределения и максимальным значением вероятности.

Заметим, что флюктуации часто смешиваются с систематическим изменением распределения частиц, причем наличие флюктуаций в состоянии статистического равновесия рассматривается как указание на возможность обратить вспять тот процесс, который привел к этому состоянию и который, по самому существу своему, является процессом *необратимым* (в том же самом статистическом или вероятностном смысле). Само собой разумеется, что при наличии статистического равновесия принципиально возможны сколь угодно большие флюктуации, фактически его нарушающие. Однако вероятность подоб-

[1] Заметим, что точный учет взаимодействия между частицами несовместим с описанием состояния образуемого ими газа как некоторого распределения частиц по фазовым клеткам *конечной* величины $\gamma_1, \gamma_2, \ldots$, каждая из которых содержит конечное — и даже большое число частиц. В самом деле, при таких условиях оказывается возможным учесть лишь действие внешних сил, энергия которых почти не меняется в пределах этих клеток (точнее, той части их, которая соответствует изменению положения частиц), между тем как силы взаимодействия между частицами ограничиваются лишь очень маленьким расстоянием. Таким образом, для учета этого взаимодействия необходимо делить фазовое пространство на *бесконечно малые* клетки $d\gamma$, для которых n_i большей частью равно нулю и в относительно редких случаях оказывается равным 1. При таких условиях, однако, определение вероятности $P_{n_1, n_2, \ldots}$, данное выше, утрачивает смысл.

ных флюктуаций тем меньше, чем больше число частиц газа; во всех реальных случаях, с которыми нам приходится иметь дело на практике, она столь мала, что ее можно совершенно не принимать в расчет. По забавному замечанию Э. Бореля, вероятность такой флюктуации, при которой частицы, содержащиеся в литре воздуха, сосредоточились бы в одной лишь половине этого литра, гораздо меньше вероятности того, что тысяча обезьян, посаженных за пишущие машинки, напечатают обрывки фраз, образующие вместе поэму.

До сих пор мы имели в виду газ, состоящий из частиц одного и того же сорта. Предыдущие результаты легко обобщаются на случай смеси двух (или более) газов. Поскольку взаимодействие частиц разного сорта, так же как и частиц одного и того же сорта, не принимается во внимание, для вероятности распределения, характеризуемого числами n_1', n_2',... частиц первого сорта и n_1'', n_2'',... частиц второго сорта и априорными вероятностями $p_k' = \frac{\gamma_k'}{\gamma'}$ и $p_k'' = \frac{\gamma_k''}{\gamma''}$, получается произведение найденных выше выражений.

$$P = P'_{n_1', n_2', \ldots} \cdot P''_{n_1'', n_2'', \ldots} \tag{25}$$

Для учета столкновений между частицами разного рода мы можем воспользоваться той же формулой (17), как и в случае частиц одинакового сорта, заменяя при этом F_1 и F_3 через F_1' и F_3', а F_2 и F_4 через F_2'', F_4''. В частности, мы можем убедиться в том, что условие детального равновесия (23) в случае одинаковых, и равенство

$$F_1' F_2'' = F_3' F_4'' \tag{26}$$

в случае различных частиц, оказываются выполненными, если положить

$$F_k' = A' e^{-\alpha H_k'}, \qquad F_k'' = A'' e^{-\alpha H k''} \tag{25b}$$

с одним и тем же параметром α.

Последнее обстоятельство показывает, что для равновесия разных газов по отношению друг к другу необходимо, чтобы их *температуры были одинаковы*. В частности, отсюда следует, что среднее значение кинетической энергии разных молекул $\left(\frac{1}{2} m' v'^2 \text{ и } \frac{1}{2} m'' v''^2\right)$ должно равняться одной и той же величине $\frac{3}{2} kT$, не зависящей от их массы (см. § 3, гл. III).

В общем случае нестационарного состояния мы должны ввести вместо (19) функцию вида

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' = \sum_{k'} \varphi_{k'}' n_{k'}' + \sum_{k''} \varphi_{k''}'' n_{k''}'', \tag{27}$$

вероятное изменение которой в зависимости от времени выражается, как легко убедиться, формулой:

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{1}{4} \sum\sum (\varphi_1' + \varphi_2' - \varphi_3' - \varphi_4')(F_1' F_2' - F_3' F_4') \gamma' \Delta_{(1', 2') \to (3', 4')} -$$
$$- \frac{1}{4} \sum\sum (\varphi_1' + \varphi_2'' - \varphi_3' - \varphi_4'')(F_1' F_2'' - F_3' F_4'') \gamma \Delta_{(1', 2'') \to (3', 4'')} -$$
$$- \frac{1}{4} \sum\sum (\varphi_1'' + \varphi_2'' - \varphi_3'' - \varphi_4'')(F_1'' F_2'' - F_3'' F_4'') \gamma'' \Delta_{(1'', 2'') \to (3'', 4'')}. \tag{27a}$$

При $\varphi'_{k'} = \lg F'_{k'}$ и $\varphi''_{k''} = \lg F''_{k''}$ она дает, так же как и в случае одного газа:

$$\frac{d\Phi}{dt} \leqslant 0,$$

причем попрежнему можно положить

$$-\Phi' = \lg P' - N' \lg \frac{N'}{\gamma'}, \quad -\Phi'' = \lg P'' - N'' \lg \frac{N''}{\gamma''}$$

$$-\Phi = \lg P + \text{const}$$

Таким образом, сложение функций Φ' и Φ'' в формуле (27) соответствует умножению вероятностей P' и P'' в (25).

§ 5. Связь между вероятностью и энтропией

Согласно представлениям статистической механики, температура и давление принадлежат к «макроскопическим» свойствам, которые характерны лишь для совокупности громадного числа молекул, а при переходе к отдельным молекулам теряют смысл. Газ состоит из совершенно одинаковых элементарных частиц, каждая из которых не обладает ни одним из этих свойств и характеризуется лишь своей массой, скоростью и положением в пространстве.

Одной из важнейших макроскопических величин, характеризующих тепловое состояние всякого газообразного (и негазообразного) тела, является, наряду с энергией, температурой и давлением, *энтропия* (введенная впервые Клаузиусом).

Энтропия, в ее обычном термодинамическом определении, представляет собой весьма отвлеченную величину S, определяемую формулой:

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

где dQ — количество тепла, сообщенное телу обратимым путем, т. е. без нарушения равновесия, а T — абсолютная температура.

Тот факт, что при всяком необратимом адиабатическом процессе, приближающем систему к состоянию равновесия, энтропия возрастает, так же как и вероятность состояния, указывает на возможность статистической интерпретации энтропии как определенной функции вероятности. Вид этой функции (если только допустить существование функциональной зависимости между P и S) легко найти, если учесть, что энтропия двух газов (смешанных друг с другом) или двух частей одного и того же газа равна *сумме* энтропий этих частей, а вероятность их состояния равна *произведению* вероятностей для каждой части в отдельности.

Сопоставляя равенства $S = S_1 + S_2$ и $P = P_1 \cdot P_2$ и полагая, что S есть функция P, мы получаем для этой функции выражение

$$S = k \lg P + \text{const}, \tag{28}$$

где k — некоторая (покамест неопределенная) постоянная.

К тому же результату приводит сравнение выражения для S, получающегося из термодинамического определения и относящегося

к состоянию статистического равновесия, с выражением для $\lg P_{\max}$, вытекающим из статистической теории.

Представим себе газ, занимающий объем V и обладающий энергией

$$E = K + U.$$

Предположим, что внешние силы отсутствуют. Тогда

$$U = 0 \quad \text{и} \quad E = K.$$

Сообщим газу извне некоторую энергию (в виде количества теплоты dQ). Эта энергия пойдет на увеличение кинетической энергии теплового движения отдельных молекул и на внешнюю работу pdV, связанную с изменением объема газа. Таким образом,

$$dQ = dE + pdV$$

или, полагая $E = \frac{3}{2} NkT$ и $p = nkT = \frac{N}{V} kT$,

$$dQ = \frac{3}{2} Nk\, dT + NkT \frac{dV}{V}.$$

Деля на T и интегрируя, получаем:

$$S = kN\left(\frac{3}{2} \lg T + \lg V\right) + \text{const}. \tag{29}$$

С другой стороны, по определению вероятности, согласно формуле (24), имеем:

$$\lg P = N \lg \frac{N}{\gamma} - \sum_k n_k \lg \frac{n_k}{\gamma_k}.$$

В состоянии статистического равновесия

$$n_k = N\gamma_k A e^{-\alpha H_k}$$

и, следовательно, так как

$$\sum_k n_k = N; \quad \sum n_k H_k = E,$$

$$\lg P = -\sum n_k \cdot \lg\left(A e^{-\alpha H_k}\right) - N \lg \gamma,$$

т. е.

$$\lg P = -N \lg A + \alpha E - N \lg \gamma.$$

Принимая во внимание, что

$$\sum f_k \gamma_k = A \int e^{-\alpha H} d\gamma = 1 \tag{29а}$$

и что, далее:

$$\int e^{-\alpha H} d\gamma = V\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{mv_x^2}{kT}} dv_x\right)^3 = V\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}},$$

получаем:

$$\lg P = N \lg V \left(\frac{2\pi kK}{m}\right)^{\frac{3}{2}} - N \lg \gamma =$$

$$= N\left(\lg V + \frac{3}{2}\lg T + \lg\left(\frac{2\pi k}{m}\right)^{\frac{3}{2}} - \lg\gamma\right). \tag{30}$$

Если считать γ величиной постоянной, не зависящей ни от V ни от T, то это выражение оказывается тождественным с энтропией (29), деленной на постоянную Больцмана k.

В действительности, однако, γ, т. е. весь доступный частицам объем фазового пространства, отнюдь не является постоянной величиной, но представляет собой произведение геометрического объема V на объем шара в пространстве скоростей ω, радиус которого равен максимальной скорости одной частицы. Эта максимальная скорость получится, если всю (кинетическую) энергию газа E мы припишем одной единственной частице, считая все остальные покоящимися.

Таким образом,

$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 = E$$

и, следовательно,

$$\omega = \frac{4\pi}{3} v_{\max}^3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{3}{2}},$$

откуда, заменяя E через $N\frac{3}{2}kT$:

$$\gamma = V \cdot \omega = \frac{4\pi}{3} V \left(3\frac{N}{m} kT\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{30a}$$

При подстановке этого выражения в (30) мы получаем

$$\lg P = -\frac{3}{2} N \lg\left[3\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} N\right],$$

т. е. величину, не зависящую ни от объема, ни от температуры газа и ничего общего с энтропией не имеющую. Этот результат является вполне естественным следствием того обстоятельства, что рассматриваемое нами максимальное значение вероятности P представляет собой отвлеченное число, зависящее лишь от N и весьма малое в сравнении с 1.

Отсутствие непосредственной связи между энтропией и вероятностью в состоянии равновесия газа не мешает, однако, существованию логарифмического соотношения между *изменениями* этих величин при отклонении газа от равновесного состояния. Так как, впрочем, термодинамическое определение энтропии по формуле (29) относится лишь к равновесному состоянию и не может быть распространено на состояния не равновесные (для которых, например, температура и давление различны в различных точках), то соотношение

$$\Delta S = k\Delta \lg P \tag{30b}$$

можно рассматривать, как статистическое обобщение понятия энтропии на любые — неравновесные — состояния газа.

При применении статистической механики к термодинамике представляется целесообразным видоизменить определение вероятности таким образом, чтобы имело место не только равенство (30b) но и равенство $S = k \lg P$. Для этого необходимо заменить величину γ в (30) некоторой вполне определенной постоянной γ_0, зависящей лишь от природы (массы) частиц газа, но не от его температуры или объема. Соответственно этому необходимо видоизменить определение априорных вероятностей p_k так, чтобы

$$p_k = \frac{\gamma_k}{\gamma_0}. \tag{31}$$

При этом сумма всех p_k должна равняться не 1, а величине $\frac{\gamma}{\gamma_0}$, что соответствует несколько необычной нормировке вероятностей. Подобные видоизмененные вероятности называются часто «термодинамическими вероятностями» (в отличие от математических) или *статистическими весами.* Введение их взамен обычных вероятностей диктуется, как мы увидим ниже (часть III), теорией квантов, которая, между прочим, фиксирует значение делителя γ_0 в (31) согласно формуле:

$$\gamma_0 = \left(\frac{h}{m}\right)^3, \tag{31a}$$

где h — постоянная Планка ($= 6.55 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.).

Заметим, что все результаты предыдущих параграфов остаются в силе при замене вероятностей статистическими весами. Понятие вероятностей в обычном смысле слова приходится применять лишь при рассмотрении флюктуаций.

Интересно отметить также то обстоятельство, что при определении энтропии в *состоянии равновесия* по формуле $S = k \lg P$ статистический вес $P (= P_{\max})$ можно заменить, не меняя результата, величиной $\frac{\gamma}{\gamma_0}$, так как из (29) и (30a) следует, что

$$S_{\max} = kN \lg \frac{\gamma}{\gamma_0} + \text{const}. \tag{31b}$$

В случае смеси двух или более газов, находящихся в состоянии равновесия при отсутствии внешних сил, концентрация каждого газа должна быть постоянной во всем объеме V. При этом результирующее давление газа P складывается из парциальных давлений

$$P_i = \frac{N_i}{V} kT,$$

где N_i — число частиц i-го газа.

Представим себе, что газы отделены друг от друга и что каждый из них занимает в объеме V такую часть

$$V_i = V \frac{N_i}{N},$$

где

$$N=\sum N_i,$$

чтобы давление его одного в этой части равнялось полному давлению p. Хотя при этом, с чисто гидростатической точки зрения, наша система газов будет находиться в равновесии, однако, с точки зрения молекулярно-кинетической, равновесие не будет иметь места: газы будут диффундировать друг в друга до тех пор, пока они полностью не перемешаются. Эта взаимная диффузия нескольких газов, первоначально разделенных друг от друга, при постоянной температуре и постоянном общем давлении, представляет собой простейший пример необратимого процесса. Соответствующее ему увеличение энтропии может быть вычислено согласно формуле (29) как разность

$$\Delta S=\sum_i kN_i \lg V-\sum_i kN_i \lg V_i.$$

Оно равно, следовательно (в связи с условием $V_i=V\frac{N_i}{N}$, выражающим постоянство давления):

$$\Delta S=-k\sum N_i \lg\frac{N_i}{N}=k\sum_i N_i \lg\frac{N}{N_i}. \tag{32}$$

Легко проверить, что $\frac{\Delta S}{k}$ равно разности логарифмов вероятностей (или статистических весов) состояний системы при перемешанных и разделенных газах.

Так, например, в случае двух компонентов с числом частиц N_1 и N_2, занимающих до смешения доли

$$V_1=V\frac{N_1}{N}$$

и

$$V_2=V\frac{N_2}{N}$$

объема V, вероятность смешанного состояния по отношению к несмешанному может быть вычислена по формуле:

$$P=\frac{N_1!}{n_{1,1}!\,n_{1,2}!}\,\frac{N_2!}{n_{2,1}!\,n_{2,2}!}\,p_1^{n_{1,1}+n_{2,1}}\,p_2^{n_{1,2}+n_{2,2}},$$

где $n_{1,1}=\frac{N_1}{V}V_1=\frac{N_1^2}{N}$ — число частиц первого сорта в объеме V_1 (после смешения); $n_{2,2}=\frac{N_2^2}{N}$ — число частиц второго сорта в V_2, а $n_{1,2}=n_{2,1}=\frac{N_1N_2}{N}$ — число частиц первого сорта в V_2 или второго в V_1; $p_1=\frac{V_1}{V}=\frac{N_1}{N}$ — вероятность нахождения какой-либо частицы в V_1, а $p_2=\frac{V_2}{V}=\frac{N_2}{N}$ — в V_2.

Переходя к логарифмам и полагая приближенно $\lg n! = n(\lg n - 1)$, получаем, после ряда сокращений,

$$\lg P = N_1 \lg \frac{N}{N_1} + N_2 \lg \frac{N}{N_2} = \frac{\Delta S}{k}.$$

Добавочную энтропию ΔS, характеризующую смешение, необходимо учитывать в том случае, когда энтропия смеси нескольких газов выражена в функции температуры и общего давления p. Полагая в (29) $V = \frac{NkT}{p}$, имеем:

$$S = kN\left(\frac{5}{2}\lg T - \lg p\right) + \text{const}. \tag{33}$$

В случае смеси газов энтропия может быть представлена в виде суммы выражений (33) для отдельных компонентов, если при этом для каждого из них брать не полное давление p, а *парциальное* давление

$$p_i = p\frac{N_i}{N}.$$

В результате получаем:

$$S = \sum_i kN_i\left(\frac{5}{2}\lg T - \lg p\,\frac{N_i}{N}\right),$$

т. е.

$$S = kN\left(\frac{5}{2}\lg T - \lg p\right) + k\sum_i N_i \lg \frac{N}{N_i}, \tag{33а}$$

где первый член учитывает общее количество частиц, а второй — их качество.

Возвращаясь к случаю отдельного газа, рассмотрим некоторые общие термодинамические соотношения, вытекающие из статистической теории при отсутствии каких-либо ограничительных условий относительно внешних сил (кроме их консервативного характера).

Прежде всего вычислим среднее значение энергии одной из частиц

$$H = K + U.$$

Для этого мы имеем формулу:

$$\overline{H} = \frac{\sum H_k n_k}{N} = \frac{\sum H_k n_k}{\sum n_k}$$

или, переходя от суммы к интегралу:

$$\overline{H} = \frac{\int H e^{-\alpha H} d\gamma}{\int e^{-\alpha H} d\gamma}.$$

Замечая, что

$$\int H e^{-\alpha H} d\gamma = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\int e^{-\alpha H} d\gamma$$

и вводя обозначение

$$\frac{1}{A}=z=\int e^{-\alpha H}\,d\gamma,\quad \left(\alpha=\frac{1}{kT}\right), \tag{34}$$

(где интегрирование распространяется по всему доступному объему фазового пространства), получаем:

$$\overline{H}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\lg z, \tag{35}$$

или, вводя вместо α температуру:

$$\overline{H}=kT^2\frac{\partial}{\partial T}\lg z.$$

Если, далее, положить

$$z=e^{-\alpha f},$$

т. е. ввести функцию

$$f=-kT\lg z=kT\lg A,$$

то формула (35) перепишется в виде:

$$\overline{H}=f+\alpha\frac{\partial f}{\partial\alpha}=f-T\frac{\partial f}{\partial T}, \tag{36}$$

или, помножая на N, т. е. переходя к полной энергии всего газа E и полагая $Nf=F$:

$$E=F-T\frac{\partial F}{\partial T}\cdot \tag{36a}$$

Функция F называется свободной энергией газа; f представляет собой значение ее, отнесенное к одной частице.

Принимая во внимание формулу (29a), имеем в связи с (36)

$$\frac{S}{k}=-\frac{F}{kT}+\frac{E}{kT}, \tag{36b}$$

т. е.

$$E=F+TS.$$

Сравнивая эту формулу с (36a), получаем следующее выражение энтропии через свободную энергию:

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}\cdot$$

В частном случае отсутствия внешних сил

$$z=V\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}$$

и, следовательно,

$$F = -NkT\left(\lg V + \frac{3}{2}\lg T + a\right), \tag{37}$$

где a — некоторая постоянная, характерная для данного газа. Она не имеет значения для энергии, выпадая при вычислении последней по формуле (36), но входит в энтропию в виде аддитивной постоянной.

Из формулы (37) вытекает следующее выражение для давления газа:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}. \tag{37a}$$

Не мешает помнить, однако, что это выражение имеет место, вообще говоря, лишь в случае отсутствия или малости внешних сил.

Заметим, что в этом случае теплоемкость газа при постоянном объеме c_v сводится к $\frac{3}{2}Nk$ (напомним, что частицы газа трактуются как материальные точки, т. е. представляются одноатомными), а теплоемкость при постоянном давлении $c_p = \frac{5}{2}N \cdot k$.

В общем случае теплоемкость при постоянном объеме определяется формулой

$$c_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v, \tag{37b}$$

тогда как теплоемкость при постоянном давлении не имеет смысла, ибо давление не остается постоянным внутри газа, но меняется от точки к точке, в соответствии с уравнениями

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -n\frac{\partial U}{\partial x} \text{ и т. д.}$$

Наличие внешних сил должно обусловливать некоторое увеличение теплоемкости (при постоянном объеме), так как с повышением температуры увеличивается число частиц с большей потенциальной энергией.

Практически, однако, этот эффект настолько мал, что его можно не принимать в расчет.

ГЛАВА V

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРИИ НА СЛУЧАЙ ГАЗА СО СЛОЖНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

§ 1. Общая теория статистического равновесия и термодинамических свойств сложного газа

До сих пор мы рассматривали газ, состоящий из частиц, которые можно трактовать как материальные точки. Это представление применимо к атомам, сложное строение которых обнаруживается (в виде диссоциации на ионы и электроны) лишь при чрезвычайно высоких температурах. Таким образом, предыдущая теория относится лишь к случаю простейших одноатомных газов. Она может быть, однако, легко обобщена на случай газов с более сложными частицами, т. е. молекулами, состоящими из нескольких или даже многих атомов.

Последние мы будем рассматривать попрежнему как материальные точки, прочно связанные друг с другом особыми внутренними силами, зависящими от их относительного расположения. Движение образуемой ими системы может быть разложено на *трансляционное* (переносное) движение, совместно с *центром тяжести,* и на относительное движение, т. е. движение *по отношению к центру тяжести,* слагающееся, в свою очередь, из *вращательного* движения молекулы как твердого тела и *колебательного* движения атомов по отношению к определенным положениям взаимного равновесия.

Мы не будем вдаваться здесь в более подробный анализ этих движений. Отметим лишь следующее существенное для дальнейшего обстоятельство: общая кинетическая энергия K может быть всегда[1] выражена в виде *суммы* двух частей, соответствующих переносному движению (K_c) и относительному движению (K_s).

В самом деле, обозначая массы и радиусы-векторы разных атомов (по отношению к какой-либо произвольной точке O) через m_k, $\mathbf{r}_k$, ($k = 1, 2, \ldots, n$, где n — число атомов в молекуле), мы можем определить положение центра тяжести (C) формулой

$$\mathbf{r}_c \sum_1^n m_k = \sum_1^n m_k \mathbf{r}_k,$$

[1] Так же, как и в рассматриваемом в главе IV, §2 частном случае системы двух материальных точек.

откуда для скорости его $\mathbf{v}_c = \frac{d}{dt}\mathbf{r}_c$ получается соотношение

$$\sum m_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_c) = 0,$$

где $\mathbf{v}_k = \frac{d\mathbf{r}_k}{dt}$ — абсолютная скорость k-го атома. Обозначая относительную скорость его, т. е. скорость $\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_c$ по отношению к центру тяжести, через $\mathbf{v}_{kc}$, мы получаем следующее выражение для полной кинетической энергии:

$$K = \frac{1}{2}\sum m_k v_k^2 = \frac{1}{2}\sum m_k(\mathbf{v}_c + \mathbf{v}_{kc})^2 =$$

$$= \frac{1}{2}\sum m_k(v_c^2 + 2\mathbf{v}_c \cdot \mathbf{v}_{kc} + v_{kc}^2) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\sum m_k\right) v_c^2 + \mathbf{v}_c \sum m_k \mathbf{v}_{kc} + \frac{1}{2}\sum m_k v_{kc}^2.$$

Так как сумма $\sum m_k \mathbf{v}_{kc}$, согласно предыдущему, равна нулю, то K сводится к сумме первого и третьего членов, представляющих собой соответственно кинетическую энергию переносного и относительного движений. Заметим, что, с точки зрения переносного движения, молекула, как бы сложна она ни была, может трактоваться как материальная точка, образованная сосредоточением массы всех составляющих ее атомов в центре тяжести.

Необходимо, однако, иметь в виду, что потенциальная энергия молекулы U при наличии внешних сил не является, вообще говоря, *аддитивной* функцией того же рода, как и кинетическая энергия, но содержит члены, в которых комбинируются друг с другом (обычно мультипликативным образом) как координаты центра тяжести, так и относительные координаты.

Как бы то ни было, полная энергия H молекулы может быть всегда представлена в виде:

$$H = K_c + H', \tag{1}$$

где

$$K_c = \frac{1}{2}\left(\sum m_k\right) v_c^2. \tag{1a}$$

кинетическая энергия центра тяжести, а H' — вся остальная часть H.

Если рассматриваемая молекула состоит из n атомов, то состояние ее может быть охарактеризовано совокупностью $3n$ обобщенных координат q_α и сопряженных с ними импульсов $p_\alpha (\alpha = 1, 2 \ldots 3n)$, зависимость которых от времени определяется уравнениями:

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}, \qquad \frac{dq_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_\alpha} \tag{2}$$

(см. главу 1, § 5, 6). В качестве трех, из общего числа координат q_α, мы можем выбрать прямоугольные координаты центра тяжести молекулы; в качестве сопряженных импульсов им будут соответ-

ствовать при этом прямоугольные слагающие результирующего количества движения $\left(\sum m_k\right)\mathbf{v}_c$. Остальные $3n-3$ координаты и $3n-3$ импульса должны характеризовать вращательное движение молекулы вокруг центра тяжести и колебательное движение атомов по отношению друг к другу.

Более детальное определение этих «относительных» координат будет дано в связи с исследованием важнейших частных случаев.

Совокупность всех $6n$ переменных q_α, p_α мы будем трактовать как координаты точек в *фазовом пространстве,* т. е. некоторой протяженности $6n$ измерений, представляющей собой обобщение шестимерного фазового пространства, с которым мы имели дело до сих пор, и служащей, подобно последнему, для наглядной характеристики механического состояния рассматриваемой молекулы.

Движение всех n частиц, ее образующих, в обычном трехмерном пространстве изображается при этом движением некоторой фиктивной точки в фазовом пространстве $6n$ измерений. С этой точки зрения канонические уравнения (2) определяют скорость «фазовой точки» в зависимости от ее положения. Поскольку энергия, или гамильтонова функция H, является однозначной и непрерывной функцией всех $6n$ координат (q, p), постольку путь каждой фазовой точки однозначно определяется ее начальным положением (в момент $t=0$), так что разным начальным положениям соответствуют разные, нигде не пересекающиеся пути, а бесконечно близким начальным положениям — бесконечно близкие положения в любой момент времени.

Вместо того, чтобы следить за движением одной определенной фазовой точки, мы примем во внимание *континуум экземпляров* одной и той же точки, соответствующей бесчисленному множеству экземпляров рассматриваемой молекулы, со всевозможными значениями координат и скоростей образующих ее атомов. Элемент объема фазового пространства $d\gamma$ мы попрежнему будем измерять произведением дифференциалов всех фазовых координат:

$$d\gamma = dq_1 \ldots dq_{3n}\, dp_1 \ldots dp_{3n}, \tag{3}$$

а относительное число экземпляров, заключенных в этом элементе, определять как произведение его объема на фазовую плотность $f(q_1 \ldots p_{3n}; t)$. Интеграл $\int f d\gamma$, распространенный по всему (доступному) фазовому пространству, должен при этом равняться 1.

Инвариантность выражения (3) по отношению к преобразованию координат, а также «перманентность» его, т. е. неизменность во времени, для произвольно выделенной совокупности экземпляров уже были доказаны нами в § 7 и § 2 главы 1.

Дальнейшая теория континуума экземпляров рассматриваемой системы (молекулы) и далее, идеального газа, образованного конечным числом N одинаковых молекул, развивается совершенно таким же образом, как и в рассмотренном в предыдущих главах простейшем случае одноатомного газа. Мы можем поэтому ограничиться лишь указанием на главнейшие результаты.

Во-первых, основываясь на теореме Лиувилля (гл. 1, § 7), мы получаем стационарное распределение континуума экземпляров, полагая

$$f = f(H). \tag{4}$$

Далее, принимая во внимание аддитивность кинетической энергии поступательного (переносного) движения, согласно формуле (1), и вводя предположение *о независимости этого движения от относительного,* вернее независимости *распределения* по скоростям поступательного движения от всех прочих переменных (включая и координаты центра тяжести), мы получаем, совершенно так же, как и в случае одноатомных частиц [гл. II, § 1 формулы (2)—(7)]:

$$f = Ae^{-\frac{H}{kT}},$$

где T — абсолютная температура — может быть попрежнему определена, как мера средней энергии поступательного движения по формуле:

$$\frac{1}{2} m v_c^2 = \frac{3}{2} kT, \qquad \left(m = \sum m_k\right). \tag{4a}$$

Наконец, переходя к газу, состоящему из конечного числа N молекул рассматриваемого сорта, мы должны прежде всего ввести в рассмотрение *флюктуации,* которые выражаются совершенно так же, как и в случае частиц простейшего сорта (одноатомных), с той лишь разницей, что под фазовым объемом нужно теперь подразумевать более сложную протяженность, чем раньше. При этом, считая все состояния каждой молекулы a priori равновероятными, т. е. определяя вероятность ее нахождения в элементе фазового объема $d\gamma$ формулой

$$dp = \frac{d\gamma}{\gamma}, \tag{5}$$

можно показать, что распределение Максвелла—Больцмана является наиболее вероятным *при данной величине общей энергии всех частиц*:

$$E = \int HNf d\gamma. \tag{5a}$$

Последнее обстоятельство соответствует *учету в неявной форме слабого взаимодействия частиц друг с другом,* практически не изменяющего вида E, как суммы частей, относящихся к отдельным молекулам, но приводящего к обмену энергией между ними.

Непосредственный учет этого взаимодействия в форме парных столкновений приводит к теореме Больцмана о (вероятном) возрастании логарифма вероятности распределения

$$\lg P = N \lg W - \sum_i n_i \lg \frac{n_i}{p_i} = -N \int f \lg f d\gamma + \text{const}. \tag{6}$$

и о связи этой вероятности с энтропией S по формуле

$$S = k \lg P, \tag{6a}$$

при условии замены вероятности (5) «статистическим весом»

$$dp = \frac{d\gamma}{\gamma_0}, \tag{6b}$$

где γ_0 — некоторый постоянный множитель той же размерности, что и γ.

Далее, наряду с энергией E и энтропией S мы можем ввести свободную энергию F по формуле:

$$F = NkT \lg A = -NkT \lg z, \tag{7}$$

где

$$z = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\gamma, \tag{7a}$$

через которую E и S выражаются формулами:

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}; \qquad S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{7b}$$

Остается таким образом лишь вычислить величину z — так называемый «статистический интеграл» — чтобы определить все те тепловые и механические свойства газа, которые относятся к состоянию статистического равновесия.

В случае отсутствия внешних сил z принимает вид:

$$z = \int e^{-\frac{K_c}{kT}} d\gamma_c \int e^{-\frac{H'}{kT}} d\gamma_s,$$

т. е.

$$z = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} Z_s, \qquad \left(m = \sum m_k\right), \tag{8}$$

где множитель

$$z_s = \int e^{-\frac{H'}{kT}} d\gamma_s$$

характеризует роль относительного — вращательного и колебательного — движения молекулы. Мы увидим ниже, что он может быть выражен в форме $z_s = \text{const} \cdot T^{\nu}$, где ν — число, зависящее от числа атомов в молекуле и равное 0 при $n = 1$, 2 при $n = 2$ и 3 $(n - 1)$ при $n > 2$.

При этом мы получаем:

$$F = -NkT\left[\lg V + \left(\frac{3}{2} + \nu\right)\lg T + a\right], \tag{9}$$

$$E = Nk\left(\frac{3}{2} + \nu\right)T, \tag{9a}$$

$$S = kN\left[\lg V + \left(\frac{3}{2} + \nu\right)\lg T + a + \frac{3}{2} + \nu\right], \tag{9b}$$

откуда, между прочим, видно, что

$$c_v = Nk\left(\frac{3}{2} + \nu\right) \tag{10}$$

представляет собой теплоемкость газа при постоянном объеме. Давление газа p может быть определено попрежнему из формулы

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

которая приводит к уравнению

$$pV = NkT,$$

т. е. к тому же самому (клапейронову) уравнению состояния, как и в случае одноатомного газа.

§ 2. Вращательное и колебательное движение двухатомных молекул и ориентация дипольных молекул в электрическом поле

Движение сложной молекулы может быть описано наиболее естественным образом с помощью следующих координат (и соответствующих им скоростей или импульсов):

1) координат центра тяжести x, y, z;

2) эйлеровых углов ϑ, φ и ψ, характеризующих ориентацию молекулы как идеального твердого тела, при равновесном относительном расположении атомов;

3) «нормальных» координат $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_{3n-6}$, характеризующих малые колебания атомов около их положений равновесия (по отношению к координатной системе x', y', z', неподвижно связанной с молекулой, т. е. участвующей в ее поступательном и вращательном движении).

Эти результаты относятся, впрочем, лишь к случаю $n > 2$. В случае *двухатомной* молекулы мы можем ввести в рассмотрение всего лишь два угла ϑ, φ, определяющие ориентацию ее оси, т. е. прямой, соединяющей оба атома и одну только координату ξ, характеризующую изменение нормальной длины этой прямой. Мы получаем таким образом всего шесть координат (x, y, z; ϑ, φ, ξ), соответственно числу степеней свободы системы, образованной двумя материальными точками.

Рассмотрим сначала «относительное», т. е. вращательное и колебательное движения подобной системы. Вместо того, чтобы рассматривать движение обоих атомов по отношению к центру тяжести, мы можем при этом рассматривать движение одного из них (1) по отношению к другому (2), считая последний неподвижным и приписывая первому «эффективную» массу

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Вводя полярную систему координат (с началом в «неподвижном» атоме) $r = r_{12}$, ϑ, φ и пользуясь формулами

$$v_r = \frac{dr}{dt}, \qquad v_\vartheta = r\frac{d\vartheta}{dt}, \qquad v_\varphi = r\sin\vartheta\frac{d\varphi}{dt}$$

для трех взаимно перпендикулярных слагающих скорости подвижного атома в его относительном движении, мы получаем для кинетической энергии этого движения выражение

$$K_s = \frac{1}{2} m_{12}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2 + r^2\sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}^2), \tag{11}$$

откуда следует, согласно определению импульсов, сопряженных координатам r, ϑ, φ $\left(p_\alpha = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_\alpha}\right)$:

$$p_r = m_{12}\dot{r}, \quad p_\vartheta = m_{12}r^2\dot{\vartheta}, \quad p_\varphi = m_{12}r^2\sin^2\vartheta\dot{\varphi}. \tag{11a}$$

Таким образом, в функции этих импульсов энергия K_s определяется формулой

$$K_s = \frac{1}{2m_{12}}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}\,p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\,p_\varphi^2\right). \tag{11b}$$

Первое слагаемое в этой формуле соответствует колебательному движению атомов (в направлении соединяющей их прямой), а вторые два — вращательному движению.

При отсутствии внешних сил полная энергия рассматриваемой двухатомной молекулы представляется в виде:

$$H = K_c + K_s + U(r),$$

где

$$K_c = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\,v_c^2 = \frac{1}{2(m_1+m_2)}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

кинетическая энергия поступательного движения, а $U(r)$ — взаимная потенциальная энергия обоих атомов. Поскольку колебательное движение последних связано лишь с незначительным отклонением их расстояния r от некоторого среднего значения, соответсвующего положению равновесия, мы можем положить

$$r = r_0 + \xi$$

и

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\gamma\xi^2,$$

где U_0 — значение U при $r = r_0$, а $\gamma = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}$ коэффициент «квазиупругой» силы, стремящейся восстановить равновесие. При этом расстояние r в выражении (11b) можно заменить без большой ошибки равновесным расстоянием r_0 так, что полная энергия H приводится к виду:

$$H = H_c + H_r + H_v, \tag{12}$$

где $H_c = K_c$ — часть, соответствующая поступательному (переносному) движению;

$$H_v = \frac{1}{2m_{12}}\,p_\xi^2 + \frac{1}{2}\gamma\xi^2 + U_0 \tag{12a}$$

часть, соответствующая колебательному движению,

$$(p_\xi = m\dot{\xi} = m\dot{r} = p_r),$$

и, наконец,

$$H_r = \frac{1}{2m_{12}}\left(\frac{1}{r^2}\,p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\,p_\varphi^2\right) \tag{12b}$$

часть, соответствующая вращательному движению.

При наличии внешних сил к потенциальной энергии необходимо прибавить еще сумму двух членов $U_1(\mathbf{r}_1)$ и $U_2(\mathbf{r}_2)$, характеризующих действие этих сил на оба атома (заметим, что выражение (11b) для кинетической энергии совершенно не зависит от присутствия внешних сил). Ввиду малости расстояния $r_1 - r_2 = r$ можно при этом положить:

$$U_1(\mathbf{r}_1) = U_1(r_2) + \mathbf{r} \cdot \nabla U_1(\mathbf{r}_2).$$

Потенциальная энергия $U_1(\mathbf{r}_1) + U_2(\mathbf{r}_2)$ сводится при этом к сумме $U_1(\mathbf{r}_2) + U_2(\mathbf{r}_2)$, которую можно трактовать, как потенциальную энергию результирующей внешней силы, приложенной к центру тяжести U_c и к добавочному члену $\mathbf{r}\nabla U_1$, который может быть представлен в виде $U(\mathbf{r}_c, \vartheta, \varphi)$ и который соответствует силе, стремящейся изменить не только положение (центра тяжести) молекулы, но и ее ориентацию.

Так, например, в случае молекулы, состоящей из двух атомов с равными по величине и противоположными по знаку электрическими зарядами ($\pm e$) в присутствии внешнего электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}_c)$ мы имеем:

$$U_c = 0 \quad \text{и} \quad U(\mathbf{r}_c, \vartheta, \varphi) = -e\mathbf{r}_0\mathbf{E}$$

или, вводя вместо $e\mathbf{r}_0$ электрический момент молекулы μ,

$$U(\mathbf{r}_c, \vartheta, \varphi) = -\mu\mathbf{E}. \tag{13}$$

Для того, чтобы учесть влияние соответствующих сил на вращательное движение молекулы, нужно прибавить это выражение к выражению (12). Впрочем, так как энергия (13) зависит не только от ориентации молекулы, но, вообще говоря, и от ее положения, т. е. положения ее центра тяжести, то она оказывает влияние не только на вращательное, но и на поступательное движение. Исключение составляет тот случай, когда внешнее электрическое поле $\mathbf{E}$ имеет постоянную величину и направление во всем рассматриваемом объеме.

При этом выражение (13) может быть представлено в виде:

$$U(\vartheta) = -\mu E \cos\vartheta,$$

если под ϑ подразумевать угол между направлением оси молекулы и электрическим полем $\mathbf{E}$.

Полная энергия молекулы сводится в этом случае, так же, как и в случае отсутствия внешних сил, к сумме трех членов, относящихся соответственно к поступательному, колебательному и вращательному движениям, причем выражение (12) для энергии вращательного движения следует лишь дополнить потенциальной энергией $U(\vartheta)$. Заметим, что аддитивность энергии, согласно формуле (12), обозначает, с физической точки зрения, независимость всех трех видов движения друг от друга.

Подставляя выражение (12) в формулу (7a), получаем

$$z = z_c \cdot z_r \cdot z_v, \tag{14}$$

где

$$z_c = \int \cdots \int e^{-\frac{H_c}{kT}} dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{14a}$$

$$z_v = \int \int e^{-\frac{H_v}{kT}} d\xi\, dp_\xi, \tag{14b}$$

$$z_r = \int \cdots \int e^{-\frac{H_r}{kT}} d\vartheta\, d\varphi\, dp_\vartheta\, dp_\varphi. \tag{14c}$$

Интегрирование по координатам и импульсам центра тяжести дает:

$$z_c = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}, \tag{15}$$

где m обозначает сумму $m_1 + m_2$, т. е. массу всей молекулы [ср. формулу (8)].

При вычислении z_v мы можем интегрировать по ξ (так же, как и по p_ξ) в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, ввиду того, что подинтегральная функция при слишком больших значениях ξ, не имеющих физического смысла, практически обращается в нуль.

Таким образом, мы получаем:

$$z_v = e^{-\frac{U_0}{kT}} (2\pi m_{12} kT)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2\pi kT}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}} = 2\pi kT \sqrt{\frac{m_{12}}{\gamma}}\, e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

или

$$z_v = kT\tau_0 e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{15a}$$

где

$$\tau_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m_{12}}{\gamma}} \tag{15b}$$

представляет собой не что иное, как *период колебания* молекулы, а U_0 — ее потенциальную энергию в состоянии равновесия (т. е. при $\xi = 0$). Считая взаимную потенциальную энергию обоих атомов при бесконечном расстоянии между ними равной нулю, мы можем определить величину $-U_0 (> 0)$ как *работу диссоциации молекулы на отдельные атомы.*

Для вычисления (14c) мы произведем сначала интегрирование по вращательным импульсам p_ϑ и p_φ (в пределах от $-\infty$ до $+\infty$). При этом получается, согласно формуле (12b)

$$z_r = 2\pi m_{12} r_0^2 kT \int \int e^{-\frac{U(\vartheta, \varphi)}{kT}} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi. \tag{16}$$

Для общности мы подразумеваем здесь под $U(\vartheta, \varphi)$ функцию, зависящую как от угла ϑ («полярное расстояние»), так и от азимута φ. Заметим, что в случае отсутствия внешних сил $U = 0$ интеграл в правой части (16) сводится к 4π, так что мы получаем

$$z_r = z_r^0 = 8\pi^2 IkT, \tag{16a}$$

где

$$I = m_{12} r_0^2$$

представляет собой момент инерции молекулы вокруг поперечной оси, т. е. оси, перпендикулярной к ее длине.

В случае потенциальной энергии вида (13), соответствующей ориентировке дипольных молекул в однородном электрическом поле, мы имеем:

$$\int\int e^{-\frac{U(\vartheta)}{kT}} \sin\vartheta d\vartheta\, d\varphi = 2\pi \int_0^{\pi} e^{\frac{\mu E}{kT}\cos\vartheta} \sin\vartheta d\vartheta.$$

С помощью подстановки $\cos\vartheta = \eta$ это выражение приводится к виду

$$2\pi \int_{-1}^{+1} e^{a\eta}\, d\eta = 2\pi \frac{e^a - e^{-a}}{a} = 4\pi \frac{\operatorname{sh} a}{a},$$

где для краткости положено

$$a = \frac{\mu E}{kT}.$$

Таким образом, мы получаем для z_r следующее выражение:

$$z_r = 8\pi^2 IkT \frac{\operatorname{sh} a}{a}, \quad \left(a = \frac{\mu E}{kT}\right). \tag{17}$$

Мультипликативному характеру величины z соответствует, согласно формулам (7) и (7b), аддитивный характер свободной энергии, полной энергии и энтропии газа (не только в смысле сложения величин, относящихся к отдельным молекулам, но и величин, относящихся к их поступательному, колебательному и вращательному движениям). В случае отсутствия внешних сил, мы получаем при этом уже рассмотренные выше формулы (9) и (9a), в которых следует положить, согласно (15a) и (16a),

$$\nu = 2.$$

При наличии внешних сил, характеризуемых потенциальной энергией $U(\vartheta) = -\mu E \cos\vartheta$, в выражении (7) для свободной энергии появляется добавочный член

$$\Delta F = -NkT \lg\left(\frac{\operatorname{sh} a}{a}\right), \tag{18}$$

которому соответствует, согласно (7b) добавочная энергия

$$\Delta E = W = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}[\lg(\operatorname{sh} a) - \lg a],$$

т. е.

$$W = -N\mu E\left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a}\right). \tag{18a}$$

Это выражение можно переписать в виде:

$$W = -N\bar{\mu}_E \cdot E, \tag{18b}$$

где $\bar{\mu}_E$ — среднее значение проекции электрического момента молекулы в направлении поля. Отсюда следует

$$\bar{\mu}_E = \mu \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a}\right), \quad \left(a = \frac{\mu E}{kT}\right). \tag{19}$$

Развертывая функцию $\operatorname{cth} a$ в ряд по степеням a, имеем, воспользовавшись формулой:

$$e^{\pm a} = 1 \pm a + \frac{a^2}{2} \pm \frac{a^3}{6} \cdots,$$

$$\operatorname{cth} a = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} = \left(1 + \frac{a^2}{2} + \ldots\right) : \left(a + \frac{1}{6} a^3 + \ldots\right) \approx \frac{1}{a}\left(1 + \frac{a^3}{3}\right).$$

Таким образом, при малых значениях a, т. е. при условии

$$\mu E \ll kT,$$

формула (19) сводится приближенно к

$$\bar{\mu}_E = \frac{\mu^2 E}{3kT}. \tag{19a}$$

Предыдущие формулы могут быть выведены непосредственно на основании следующих соображений.

Вероятность ориентации, характеризуемой интервалами $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ и $(\varphi, \varphi + d\varphi)$, может быть определена *независимо от величины вращательных импульсов,* т. е., другими словами, при любых значениях этих импульсов (а равным образом и всех прочих координат и импульсов), по формуле:

$$dP_r = \frac{1}{z_r} d\vartheta\, d\varphi e^{-\frac{U(\vartheta, \varphi)}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\frac{K_r}{kT}} dp_\vartheta\, dp_\varphi,$$

где z_r определяется формулой (14c). Подставляя в двойной интеграл выражение

$$K_r = \frac{1}{2I}\left(p_\vartheta^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta} p_\varphi^2\right),$$

получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\frac{K_r}{kT}} dp_\vartheta\, dp_\varphi = 2\pi I\, kT \sin\vartheta$$

и, следовательно:

$$dP_r = \frac{e^{-\frac{U(\vartheta, \varphi)}{kT}} \sin\vartheta d\,\vartheta d\varphi}{\int\int e^{-\frac{U(\vartheta\varphi)}{kT}} \sin\vartheta d\,\vartheta d\varphi}. \tag{20}$$

Это выражение соответствует априорной равновероятности всех ориентаций молекулы, т. е. пропорциональности вероятности ориентации, характеризуемой телесным углом $\sin\vartheta d\vartheta d\varphi$, величине этого угла.

В случае, если потенциальная энергия U зависит только от угла ϑ, среднее значение какой-либо функции F от этого угла определяется формулой:

$$\overline{F}=\frac{\int_0^{\pi} e^{-\frac{U}{kT}} F(\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta}{\int_0^{\pi} e^{-\frac{U}{kT}}\sin\vartheta d\vartheta}. \qquad (20a)$$

Полагая здесь $U=-\mu E\cos\vartheta$ и $F(\vartheta)=\mu_E=\mu\cos\vartheta$, мы приходим к формуле (19).

Если $a=\frac{\mu E}{kT}\ll 1$, то мы можем положить в (20a)

$$e^{a\cos\vartheta}\approx 1+a\cos\vartheta,$$

что сразу же приводит к упрощенной формуле (19).

Предыдущие формулы образуют основу теории электрических свойств дипольных газов (и жидкостей), предложенной в 1911 г. Дебаем и представляющей собой точную копию теории парамагнитных явлений, которая была дана в 1905 г. Ланжевеном. Результаты теории Ланжевена выражаются теми же самыми формулами, если подразумевать в них под μ магнитный момент частицы газа, а под E — напряженность магнитного поля.

Заметим, что в обоих случаях при полях порядка нескольких десятков тысяч вольт на сантиметр или нескольких десятков тысяч гаусс и при обычных температурах величина $a=\frac{\mu E}{kT}$ остается весьма малой по сравнению с 1 (порядка 1/100), так что упрощенная формула (19a) оправдывается с большой точностью. Именно с помощью этой формулы и удалось измерить электрические и магнитные моменты большинства молекул и атомов.

Следует отметить тот факт, что ориентирующий эффект, производимый полем, определяется отношением последнего к абсолютной температуре, так что понижение температуры оказывает такое же влияние, как и усиление поля. Это соотношение между силой поля и температурой можно рассматривать как математическое выражение антагонизма между ориентирующим действием поля и дезориентирующим действием теплового движения. Не следует думать, что *столкновения* между молекулами производят при этом только дезориентирующее действие. Как было показано выше, именно благодаря этим же столкновениям и устанавливается равновесное распределение. Так, например, действие магнитного поля на атом, обладающий магнитным моментом, который зависит от быстрого вращения электронов вокруг положительного ядра, сводится благодаря гироскопическому эффекту, обусловленному этим вращением, к «прецессии» орбиты вокруг магнитного поля при неизменной величине угла наклона ϑ. Таким образом, магнитное поле само по себе не в состоянии ориентировать магнитные атомы. Эта ориентация осуществляется именно благодаря столкнове-

ниям их друг с другом. Это обстоятельство, характеризующее кинетику процесса ориентации (или в данном случае намагничения), нисколько не связано, однако, с окончательным результатом, который характеризуется уменьшением степени ориентации (в равновесном состоянии) с повышением температуры.

§ 3. Основы статистической теории газа, образованного многоатомными молекулами

Предыдущая теория газа, развитая нами применительно к двухатомным молекулам, остается применимой в основных чертах к сколь угодно сложным молекулам. В последнем случае к углам ϑ и φ, характеризующим ориентацию какой-либо оси молекулы, необходимо прибавить еще один угол ψ, характеризующий вращение молекулы вокруг этой оси. Кинетическая энергия вращения подобной молекулы, рассматриваемой как твердое тело, вокруг центра тяжести выражается, как известно, формулой:

$$K_v = \frac{1}{2}(Ap^2 + Bq^2 + Cr^2),$$

где A, B, C — главные моменты инерции, а p, q, r — слагающие угловой скорости по соответствующим осям.

Эти скорости связаны с эйлеровыми углами и их производными по времени формулами:

$$p = \dot{\varphi}\sin\vartheta\sin\psi + \dot{\vartheta}\cos\psi,$$
$$q = \dot{\varphi}\sin\vartheta\cos\psi - \dot{\vartheta}\sin\psi,$$
$$r = \dot{\varphi}\cos\vartheta + \dot{\psi},$$

с помощью которых нетрудно определить вид кинетической энергии, как функции импульсов p_ϑ, p_φ, p_ψ, сопряженных эйлеровым углам.

Мы не будем, однако, останавливаться на этом вопросе, так как он не имеет существенного значения для дальнейшего. Отметим лишь то обстоятельство, что трем степеням свободы вращательного движения сложной молекулы соответствует средняя кинетическая энергия той же самой величины $\frac{3}{2}kT$, как и трем степеням свободы поступательного движения. При отсутствии внешних сил, способных влиять на положение или ориентацию молекулы, остается учесть лишь $3n-6$ степеней свободы колебательного движения. Последнее, поскольку дело касается малых колебаний, может быть описано, как суперпозиция $3n-6$ «нормальных» колебаний, характеризуемых нормальными координатами $\xi_1 \ldots \xi_{3n-6}$, через которые потенциальная энергия выражается как сумма квадратичных членов

$$U_v = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3n-6}\gamma_k\xi_k^2 + U_0. \qquad (21)$$

Вместе с тем кинетическая энергия выражается как сумма вида:

$$\frac{1}{2}\sum \mu_k \dot{\xi}_k^2$$

или

$$K_v = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3n-6} \frac{1}{\mu_k} p_{\xi_k}^2, \tag{21a}$$

где p_{ξ_k} соответствующие «нормальные» импульсы.

Легко видеть, что каждой из составных частей U_v (помимо постоянного члена U_0) и K_v соответствует одна и та же средняя энергия $^1/_2 kT$, независимо от величины коэффициентов γ_k и μ_k. В самом деле, согласно общей формуле

$$\overline{F} = \frac{\int e^{-\alpha H} F d\gamma}{\int e^{-\alpha H} d\gamma},$$

имеем, ввиду аддитивного характера U_v и K_v,

$$\frac{1}{2}\overline{\gamma_k \xi_k^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}\gamma_k \xi_k^2 e^{-\frac{\alpha}{2}\gamma_k \xi_k^2} d\xi_k}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha}{2}\gamma_k \xi_k^2} d\xi_k} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2} kT$$

и точно так же

$$\frac{1}{2\mu_k}\overline{p_{\xi_k}^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Этот результат (в связи с соответствующими результатами для поступательного и вращательного движений) обычно формулируется как «закон равномерного распределения энергии по степеням свободы». Необходимо иметь в виду, что этот закон не имеет общего значения, а относится лишь к тем степеням свободы, которые представлены в выражении энергии *H квадратичными членами*. Так, например, вводя в потенциальную энергию (21) члены третьей и более высокой степени относительно координат ξ_k, мы не получили бы для среднего значения потенциальной энергии, соответствующей каждой из них (даже если бы энергия U_v оставалась попрежнему аддитивной), величины $\frac{1}{2} kT$.

Далее необходимо отметить тот факт, что даже при условии справедливости выражения (21) закон равномерного распределения энергии в действительности *неприменим к колебательному движению молекул,* или применим лишь приближенно при достаточно высоких температурах. Эти отступления от него обусловливаются *прерывностью* в ряде возможных значений полной энергии H_v — прерывностью, связанной с квантовыми эффектами, которые нами покамест оставлялись без внимания.

Поскольку указанными отступлениями можно пренебречь, для колебательной части статистического интеграла

$$Z_v = \int \cdots \int e^{-\frac{H}{kT}} dp_{\xi_{3n-6}}$$

получается выражение

$$Z_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \left(2\pi \sqrt{\frac{\mu_i}{\gamma_i}}\, kT\right) e^{-\frac{U_0}{kT}},$$

т. е.

$$Z_v = (kT\tau)^{3n-6} e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{22}$$

где

$$\tau = (\tau_1 \tau_2 \ldots \tau_{3n-6})^{\frac{1}{3n-6}} \tag{22a}$$

представляет собой среднее геометрическое из периодов различных нормальных колебаний молекулы.

Принимая во внимание, что поступательному движению соответствует попрежнему выражение (15), а вращательному — выражение вида

$$Z_r = \text{const}\, T^{\frac{3}{2}},$$

мы приходим к формулам (9), (9a), (9b) и (10) предыдущего параграфа для F, E, S и c_v, причем для параметра ν получается значение

$$\nu = 3(n-1).$$

В заключение отметим еще одно обстоятельство, из которого непосредственно вытекает предыдущее значение ν. А именно, мы могли бы вычислить величину Z, характеризующую поведение молекул с термодинамической точки зрения, т. е. с точки зрения средних величин, пользуясь прямоугольными координатами всех образующих молекулу атомов и соответствующими импульсами. При этом полная энергия может быть представлена в виде суммы кинетической

$$K = \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{2m_k} (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2)$$

и потенциальной U, которая, вообще говоря, в рассматриваемых координатах, не разлагается на сумму частей, соответствующих каждой из них.

Для величины Z мы получаем при этом

$$Z = Z_K Z_U, \tag{23}$$

где

$$Z_K = \int \cdots \int e^{-\frac{K}{kT}} dp_{1x} \ldots dp_{nx} = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}n}, \tag{23a}$$

причем m обозначает среднюю геометрическую из массы всех частиц

$$m = (m_1 m_2 \ldots m_n)^{\frac{1}{n}}$$

и

$$Z_U = \int \cdots \int e^{-\frac{U}{kT}} dx_1 \ldots dz_n. \tag{23b}$$

Переходя от прямоугольных координат $x_1 \ldots z_n$ к координатам центра тяжести (x, y, z), угловым $(\vartheta, \varphi, \psi)$ и нормальным $\xi_1 \ldots \xi_{3n-6}$, мы получаем, далее, при отсутствии внешних сил

$$Z_U = \text{const}\, V \cdot \left(\frac{2\pi kT}{\gamma}\right)^{\frac{3n-6}{2}} e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{24}$$

где постоянная (const) представляет собой интеграл от определителя преобразования

$$x_1 \ldots z_n \to x, y, z; \quad \vartheta, \varphi, \psi; \quad \xi_1 \ldots \xi_{3n-6}$$

по угловым координатам, а $\gamma = (\gamma_1 \ldots \gamma_{3n-6})^{\frac{1}{(3n-6)}}$.

Что касается самого определителя, то он сводится, как легко убедиться, к произведению постоянного множителя на $\sin\vartheta$ так же, как и в простейшем случае двухатомной молекулы. Таким образом, при наличии внешних сил, зависящих как от положения молекулы (центра тяжести), так и ее ориентации, мы получаем вместо (24) выражение

$$Z_U = \text{const} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} \left(\frac{2\pi kT}{\gamma}\right)^{\frac{3n-3}{2}} \int\int\int\int e^{-\frac{U}{kT}} dV \sin\vartheta d\vartheta d\varphi d\psi \tag{24a}$$

или, в частности, если потенциальная энергия зависит только от угла ϑ,

$$Z_U = \text{const} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} \left(\frac{2\pi kT}{\gamma}\right)^{\frac{3n-3}{2}} V \int e^{-\frac{U(\vartheta)}{kT}} \sin\vartheta d\vartheta. \tag{24b}$$

Из формул (23) и (24) непосредственно следуют формулы (9), (9a, и (9b) для свободной энергии и других термодинамических величин) с $\nu = 3(n-1)$. При этом производная от свободной энергии по объему дает попрежнему $-\frac{NkT}{V}$, т. е. давление p (взятое с отрицательным знаком).

ГЛАВА VI

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОИЗВОЛЬНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Статистическое обоснование теории Больцмана — Гиббса

Статистическая теория идеального газа, на которой основывались выводы предыдущих глав, имеет весьма ограниченное применение и не может быть распространена на систему частиц, находящихся в весьма интенсивном взаимодействии друг с другом, например, на жидкости, концентрированные растворы, твердые тела и т. д.

Можно, однако, построить общую теорию статистического равновесия, свободную от указанных недостатков и ограничений. Эта теория, впервые намеченная еще Больцманом и разработанная Гиббсом, может быть установлена двумя различными способами. Первый способ основывается на подразделении рассматриваемой системы на совокупность слабо взаимодействующих частей (каждая из которых содержит большое число частиц), а второй — на трактовке системы, как части некоторого еще более обширного целого. В настоящем параграфе мы рассмотрим первый способ.

Заметим, прежде всего, что понятие статистического равновесия является относительным в том смысле, что оно характеризуется некоторым *взаимоотношением* между частями рассматриваемой системы. Мы говорим, что последняя находится в равновесии в том случае, если части ее находятся в равновесии *по отношению друг к другу* (например, обладают одинаковой температурой, одинаковым давлением и т. д.). В этом смысле понятие равновесия аналогично понятию потенциальной энергии, которая также характеризуется определенным взаимоотношением частей.

Между обоими понятиями существует не только внешнее сходство, но и определенная внутренняя связь. А именно, как легко убедиться на основании рассмотренного нами ранее случая газообразной системы, те части, на которые последняя подразделяется (например, отдельные молекулы), должны быть в среднем слабо связанными друг с другом, т. е. их *взаимная* (потенциальная) энергия должна быть *в среднем* очень мала по сравнению с суммой их собственных как кинетических, так и потенциальных энергий (по отношению к внешним силам).

Именно благодаря этому обстоятельству мы можем описывать состояние газа так, как если бы он был идеальным, т. е. как некоторое распределение частиц по «индивидуальным» состояниям, характеризуемым фазовой протяженностью одной из (одинаковых) частиц, без учета взаимодействия между ними. Эта *квази-независимость*

частиц выступает особенно отчетливо в случае стационарного распределения, определяемого законом Максвелла — Больцмана: в последний входит лишь *собственная* энергия каждой частицы.

Взаимодействие частиц учитывается при этом косвенным образом как тот «закулисный» фактор, которым обусловливается *установление* стационарного распределения, если оно вначале отсутствовало (теорема Больцмана). Поэтому «квази-независимость» частиц не следует смешивать с полной независимостью, *при которой понятие равновесия вообще не имело бы никакого смысла.*

Вместе с тем понятие статистического равновесия газообразной системы не следует смешивать со стационарным *распределением*, соответствующим действию одних лишь *внешних* сил. Стационарное состояние в этом «внешнем» смысле не является однозначно определенным. Оно может характеризоваться *любой* зависимостью функции распределения (т. е. плотности в фазовом пространстве) от энергии отдельной частицы. Из всех стационарных распределений равновесным является лишь распределение Максвелла — Больцмана: устанавливаясь благодаря (слабому) взаимодействию частиц, оно оказывается не зависящим от этого взаимодействия, т. е. может сохраняться и при отсутствии последнего.

К сказанному необходимо прибавить еще одно обстоятельство, а именно, что стационарное состояние всякой газообразной системы, независимо от наличия или отсутствия взаимодействия между ее частицами, неизбежно связано с *флюктуациями.* Таким образом, стационарное или равновесное распределение является лишь обозначением для некоторого среднего распределения, около которого на самом деле непрерывно происходят небольшие отклонения то в одну, то в другую сторону. Относительная величина этих отклонений тем меньше, чем больше число частиц, принимаемых нами во внимание. В этом, в сущности говоря, и выражается роль большого числа частиц в задачах статистической физики.

Разобрав смысл понятия статистического равновесия в случае газа (приближающегося к идеальному), мы можем перейти теперь к рассмотрению этого понятия в случае системы, между частицами которой существует весьма интенсивное взаимодействие (сжатый газ, жидкость, твердое тело и т. д.).

В этом случае описание состояния системы, т. е. «коллективного» состояния всех образующих ее частиц, как некоторого распределения последних по индивидуальным состояниям, без учета их взаимодействия друг с другом, утрачивает всякий смысл. Взаимодействие из-за кулис переходит на авансцену и должно учитываться наравне с внешними силами непосредственно. Вместе с тем утрачивает смысл и понятие о стационарном или равновесном распределении частиц по индивидуальным состояниям.

При таких условиях у нас остается следующая возможность характеристики состояния равновесия рассматриваемой системы (A).

Мы можем разделить ее на большое число *одинаковых* частей $A_1 A_2 \ldots$, каждая из которых содержит много частиц и взаимная потенциальная энергия которых мала по сравнению с суммой внутренних энергий всех этих частей. Последние можно при этом трактовать как сложные молекулы, остающиеся неподвижными и *обменивающиеся энергией друг с другом* не путем сравнительно кратковременных, но сильных столкновений (как в случае газа), *а путем непрерывного, но слабого взаимодействия.*

С точки зрения установления стационарного или равновесного распределения рассматриваемой системы по индивидуальным состояниям ее частей, эти различия не играют существенной роли. Таким образом, мы получим в этом случае для равновесного распределения максвелл—больцмановскую формулу:

$$dN = \text{const}\ e^{-\frac{W}{kT}} d\gamma, \tag{1}$$

где $d\gamma$ — элемент фазовой протяженности одной из частей, на которые подразделена система A; W — энергия этой части в состоянии, характеризуемом элементом $d\gamma$; dN — число частей, находящихся в этом состоянии, или вероятность последнего.

Если части $A_1, A_2 \ldots$ не слишком малы, то каждую из них можно рассматривать как уменьшенную копию всей системы A, отличающуюся от последней, помимо числа частиц, которое при этом не играет существенной роли, лишь неопределенностью энергии W, между тем как энергия H всей системы A считается величиной постоянной (при этом она определяется не вполне точно, как сумма $W_1 + W_2 + \ldots$, без учета взаимодействия между различными частями).

Легко, однако, убедиться, что и это последнее различие не имеет существенного значения. В самом деле, чем больше число частиц, образующих одну из частей A, тем меньше колебания ее энергии около среднего значения

$$W = \frac{\int e^{-\frac{W}{kT}} W d\gamma}{\int e^{-\frac{W}{kT}} d\gamma}$$

или, точнее, тем меньше средняя квадратичная флюктуация

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta W)^2}}}{\overline{W}} = \frac{\sqrt{\overline{(W - \overline{W})^2}}}{\overline{W}}.$$

Таким образом, по мере увеличения частей A (и уменьшения их числа) переменность энергии W в формуле (1) играет все меньшую и меньшую роль, так как практически принимаются во внимание лишь такие состояния, энергия которых лежит в некотором, сравнительно малом промежутке $\sqrt{(\Delta W)^2}$ вблизи W. В пределах этого промежутка в формуле (1) наиболее существенную роль играет множитель $d\gamma$, выражающий то обстоятельство, что вероятность нахождения одной из частей A в фазовом участке $d\gamma$ *прямо пропорциональна величине* (*объему*) *последнего и не зависит от его формы и положения в той части фазового пространства,* которая заключена между двумя «гиперповерхностями»:

$$W = \text{const} \quad \text{и} \quad W + \Delta W = \text{const}.$$

Переходя от частей системы A к самой системе, мы можем поэтому воспользоваться для характеристики вероятности различных ее состояний формулой, аналогичной (1), заменив в последней $d\gamma$ элементом $d\Gamma_A$ фазовой протяженности всей системы, а число dN частей, находя-

щихся в состоянии $d\gamma$, — вероятностью dP_A «коллективного» состояния $d\Gamma_A$.

Мы получаем, таким образом, формулу

$$dP_A = C_A e^{-\frac{H_A}{kT}} d\Gamma_A, \tag{2}$$

причем вместо определенного значения энергии H_A принимаются во внимание всевозможные значения ее, практически, однако, весьма близкие к некоторому среднему (или наиболее вероятному)

$$\overline{H}_A = \frac{\int e^{-\frac{H_A}{kT}} H_A \, d\Gamma_A}{\int e^{-\frac{H_A}{kT}} d\Gamma_A}. \tag{2a}$$

Определяя вероятность совокупности состояний, заключенных в фазовом объеме $d\Gamma_A$, формулой вида

$$dP_A = f(H_A) d\Gamma_A, \tag{2b}$$

Гиббс основывался на том обстоятельстве, что эта *вероятность должна являться постоянной движения,* коль скоро все последующие (или предыдущие) совокупности состояний системы вполне закономерным и однозначным образом вытекают из совокупности состояний, принимаемых во внимание в какой-либо исходный момент времени. Инвариантность же или, вернее, «перманентность» выражения (2b), т. е. неизменность его во времени для произвольно выбранной совокупности экземпляров системы (находившихся в исходный момент $t=0$ в данной совокупности состояний $d\Gamma_A{}^0$), обеспечивается теоремой Лиувилля. (Заметим, что последняя была доказана нами в главе 1, § 7, для произвольных систем, которые мы называли «молекулами», лишь имея в виду последующее применение теории к газам).

С этой точки зрения выбор функции $f_A(H_A)$ остается совершенно произвольным. Гиббс остановился на функции больцмановского типа

$$f_A = C_A e^{-\frac{H_A}{kT}}$$

лишь по соображениям математического удобства, назвав соответствующее стационарное распределение континуума экземпляров данной системы *каноническим.* Наряду, однако, с этим каноническим распределением он рассматривал также «микроканоническое» распределение, введенное и исследованное еще Больцманом (в его Vorlesungen über Gastheorie) и характеризующееся вполне определенным значением энергии $H=H_0$. Последнее условие ограничивает выбор элементов фазового объема $d\Gamma$ и приводит к необходимости замены фазового объема поверхностью или «гиперповерхностью»

$$H = H_0 = \text{const}$$

с элементами do. Именно по этой причине оперирование с микроканоническим распределением представляется более сложным, чем с каноническим или со всяким другим распределением, допускающим, в принципе, всевозможные значения энергии (практически ограниченные сравнительно весьма узким интервалом).

Приведенное выше обоснование формулы Гиббса (2) не может претендовать на строгость, так как оно основывается на перенесении свойств частей системы A на систему в целом. Правда, это перенесение, т. е. переход от формулы (1) к формуле (2), представляется весьма естественным в том случае, когда части A_i достаточно велики — настолько, что они могут трактоваться как уменьшенные копии A.

Одним из убедительных подтверждений правильности закона распределения Гиббса, выражаемого формулой (2), является его «внутренняя согласованность», явствующая из применения его к системе C, которая состоит из двух частей A и B, слабо связанных друг с другом. А именно, мы должны ожидать, что из гиббсовой теории статистического равновесия в отношении системы C должна вытекать справедливость этой теории в отношении каждой из вышеупомянутых частей A и B.

Действительно, мы имеем, прежде всего, соотношение:

$$d\Gamma_C = d\Gamma_A \cdot d\Gamma_B \tag{3}$$

между элементами объема фазового пространства A, B и C. Далее, энергия C может быть представлена в виде

$$H_C = H_A + H_B + H_{A,B}, \tag{3a}$$

где H_A и H_B обозначают внутреннюю энергию каждой из обеих частей, а $H_{A,B}$ — взаимную потенциальную энергию, характеризующую их взаимодействие. Поскольку это взаимодействие предполагается слабым, мы можем пренебречь величиной $H_{A,B}$ в предыдущей формуле и положить

$$H_C = H_A + H_B. \tag{3b}$$

При таких условиях формула Гиббса для вероятности того, что система C находится в интервале состояний $d\Gamma_C$

$$dP_C = \mathrm{const}_C \; e^{-\frac{H_C}{kT}} d\Gamma_C \tag{4}$$

сводится к следующей:

$$dP_C = dP_A \cdot dP_B, \tag{4a}$$

где

$$dP_A = \mathrm{const}_A e^{-\frac{H_A}{kT}} d\Gamma_A; \quad dP_B = \mathrm{const}_B \, e^{-\frac{H_B}{kT}} d\Gamma_B. \tag{4b}$$

Формула (4a) означает, что обе системы можно считать практически независимыми друг от друга (закон умножения вероятностей для независимых событий), а формулы (4b), — что эти системы ведут себя совершенно так же, как и образуемая ими составная система.

Заметим, что формула Гиббса (4) может быть выведена именно из того принципа, что слабо связанная с внешним миром система ведет себя в состоянии равновесия таким же образом, как и слабо связанные друг с другом ее части. При этом нужно отказаться от рассмотрения совершенно изолированных систем, которых в природе не существует (если не считать подобной системой вселенную в целом), и, во-вторых, учесть то обстоятельство, что из всех интегралов движения *одна лишь энергия имеет приблизительно аддитивный характер* в смысле равенства (3a) или (3b) (впрочем аддитивностью обладают также слагающие результирующего количества движения и момента количества движения, которые, однако, не играют роли для макроскопически неподвижных систем, будучи в этом случае всегда равны нулю).[1]

§ 2. Применение теории Гиббса к идеальному газу

Не останавливаясь на дальнейшем развитии этих соображений, мы применим теперь теорию Гиббса к *газообразной* системе, для того чтобы убедиться, что в этом частном случае она дает те же самые результаты, как и теория Максвелла — Больцмана, которая, строго говоря, лишь к этому частному случаю и может применяться.

Мы имеем при этом в виду «*квази-идеальный газ*», частицы которого $A_1, A_2, \ldots A_N$ хотя и оказывают друг на друга некоторое взаимодействие, но так, что энергией этого взаимодействия

$$H_{A_1, A_2, \ldots A_N} = H_{A_1, A_2} + H_{A_1, A_3} + \ldots + H_{A_{N-1}, A_N} \tag{5}$$

можно в среднем пренебречь по сравнению с суммой энергий отдельных частиц

$$H_{A_1} + H_{A_2} + \ldots H_{AN}.$$

Энергию всего газа мы можем поэтому трактовать, как практически аддитивную величину, равную

$$H = \sum_{i=1}^{N} W^{(i)}, \tag{5a}$$

где

$$W^{(i)} = H_{A_i}. \tag{5b}$$

Обозначая элемент фазового пространства, характеризующий состояние i-ой частицы через $d\gamma^{(i)}$, мы имеем далее:

$$d\Gamma = d\gamma^{(1)} d\gamma^{(2)} \ldots d\gamma^{(N)}, \tag{6}$$

так что формула Гиббса

$$dP = C e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma \left(\int dP = 1\right)$$

[1] Согласно (3), в связи с теоремой Лиувилля, логарифм фазовой протяженности $\lg \Delta\Gamma$ также является интегралом движения с приближенно аддитивным характером (см. ниже).

для вероятности «коллективного состояния» всей системы сводится к

$$dP = dP^{(1)}\, dP^{(2)} \ldots dP^{(N)}, \tag{7}$$

где

$$dP^{(i)} = C^{(i)} e^{-\frac{W^{(i)}}{kT}} d\gamma^{(i)} \quad \left(\int dP^{(i)} = 1\right) \tag{7a}$$

представляет собой соответствующую вероятность для индивидуального состояния $d\gamma^{(i)}$ i-ой частицы.

Мы возвращаемся, таким образом, к закону Максвелла — Больцмана, правда, в несколько более общей форме, чем раньше, так как приведенный вывод не предполагает одинаковости всех рассматриваемых частиц.

В частном случае их одинаковости формулы (7а) для вероятности того или иного состояния одной из них, очевидно, эквивалентны формуле

$$dN = CN e^{-\frac{W}{kT}} d\gamma \tag{7b}$$

для вероятного или среднего числа частиц, находящихся в интервале состояний $d\gamma$, причем $C e^{-\frac{W}{kT}} d\gamma$ представляет собой вероятность нахождения любой из частиц в состоянии $d\gamma$.

Поскольку взаимодействие между частицами можно не принимать во внимание, бесконечно малые элементы $d\gamma$ можно заменить конечными $\gamma_1, \gamma_2 \ldots \gamma_k, \ldots \gamma_l$ — настолько малыми, чтобы энергия W оставалась практически одинаковой в различных точках каждого из них, и вместе с тем достаточно большими для того, чтобы на каждый из них — за исключением, быть может, тех, которые соответствуют чрезвычайно большим значениям энергии W (т. е. очень маловероятным состояниям), — приходилось большое число частиц $n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots n_l$.

При этом выражение (6) для элемента объема фазового пространства всей совокупности частиц может быть представлено в виде

$$d\Gamma = \gamma_1^{n_1} \gamma_2^{n_2} \ldots \gamma_l^{n_l}. \tag{8}$$

В этом виде, впрочем, оно представляет собой *неполное* описание состояния всей системы, так как оно не содержит никаких указаний относительно того, какие именно частицы находятся в индивидуальном состоянии γ_1, какие — в γ_2 и т. д. Так как все частицы являются, по предположению, одинаковыми, то вопрос о «персональном» распределении их между различными индивидуальными состояниями не представляет практического интереса. При этом, однако, необходимо иметь в виду то обстоятельство, что «обезличенному» распределению, характеризуемому числами $n_1, n_2, \ldots n_l$, соответствует не один лишь элемент (8) «коллективного» фазового пространства Γ, но совокупность большего числа равновеликих элементов, получаемых друг из друга перетасовкой частиц, которые находятся в различных элементах индивидуального фазового пространства. Это число равно, очевидно,

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_l}.$$

Таким образом, общий объем коллективного фазового пространства, соответствующий «обезличенному» распределению $n_1, n_2, \ldots n_l$, выражается формулой

$$(\Delta\Gamma)_{n_1, n_2 \ldots n_l} = N! \prod_{k=1}^{l} \frac{\gamma_k^{n_k}}{n_k!}. \tag{9}$$

Мы видим, таким образом, что этот объем пропорционален *вероятности рассматриваемого* распределения

$$P_{n_1, n_2, \ldots n_l}$$

в том смысле, в каком эта вероятность была определена нами в § 3 главы III, т. е. при условии равной вероятности всех равновеликих элементов $d\gamma$, независимо от положения их в фазовом пространстве γ.

Для получения конечной вероятности нам приходилось при этом принимать во внимание не все бесконечное пространство γ, а лишь некоторую «доступную» его часть, соответствующую ограниченному объему газа и конечному значению его энергии. Это ограничение является однако неудобным и во многих случаях излишним.

Поэтому представляется более целесообразным не нормировать вероятность так, чтобы достоверности соответствовала вероятность 1, а измерять вероятность либо непосредственно формулой (9), либо формулой, отличающейся от нее заменой элементов γ_k отношениями $\frac{\gamma_k}{\gamma'}$, где γ' — некоторая постоянная величина той же размерности, что и γ, т. е. разделением величины (8а) на γ'^N.

Видоизмененная таким образом вероятность называется обычно, как уже было указано выше, *статистическим весом*. Оставляя следовательно в стороне множитель $(\gamma')^{-N}$ (который можно отнести к постоянной C в формуле Гиббса для вероятности dP), мы можем определить выражение (9) как «вероятность» или «статистический вес» обезличенного распределения $n_1, n_2, \ldots n_l$.

§ 3. Понятия статистического равновесия и необратимого процесса в теории Больцмана — Гиббса

Теория Больцмана — Гиббса связана с рядом трудностей, как в смысле более строгого обоснования ее принципов, так и в особенности в смысле их физической интерпретации.

Эти трудности относятся, прежде всего, к определению понятия статистического равновесия, характеризуемого формулами канонического и микроканонического распределения, и, далее, к истолкованию понятия вероятности состояния, характеризуемого элементом фазового объема $d\Gamma$ или фазовой поверхности $d\sigma$.

Понятие «статистического равновесия» связано с макроскопическим или «феноменологическим» рассмотрением исследуемой сложной системы, при котором мы отвлекаемся от ее корпускулярной структуры и от движения образующих ее частиц, трактуя ее как некий континуум, характеризуемый рядом «макроскопических» параметров, которые определяют *средние* значения разных микроскопических величин, например, кинетической энергии, скорости, квадратов флюкту-

аций и т. д. для различных макроскопически малых элементов объема. Статистически равновесное состояние рассматриваемой молекулярной системы соответствует неизменному во времени состоянию континуума, которым она представляется в макроскопической теории. Однако, при уменьшении элементов объема этого континуума и при сокращении промежутков времени, в течение которых эти элементы объема подвергаются наблюдению, беспорядочное тепловое движение, которое лежит в основе кажущейся макроскопической неподвижности рассматриваемой системы, обнаруживается в форме все более и более интенсивных флюктуаций.

С этой точки зрения состояние статистического равновесия отличается от других — статистически неравновесных — состояний лишь тем, что характер микроскопического движения, лежащего в его основе, не изменяется макроскопически ощутимым образом, тогда как в случае неравновесных состояний подобное макроскопическое изменение — в достаточно больших объемах и за достаточно большие промежутки времени — фактически происходит.

Если не придавать особенного значения отличию, связанному с макроскопической наблюдаемостью, или ненаблюдаемостью, тех или иных изменений в микроскопическом состоянии рассматриваемой системы (характеризуемом расположением и скоростью ее частиц), то противоположность между статистически равновесными и неравновесными состояниями утрачивает смысл: неравновесные состояния, с этой точки зрения, можно трактовать как аномально большие отклонения от наиболее вероятного или среднего состояния, отличающиеся от обычных флюктуаций не по существу, а лишь по величине. Правда, в то время как обычные флюктуации, составляющие неотъемлемую принадлежность состояния статистического равновесия, имеют спонтанный характер, обусловливаясь неполной компенсацией противоположно направленных элементарных процессов, неравновесные состояния возникают обычно в результате того или иного внешнего вмешательства в ход событий; (например, приведением в соприкосновение двух, первоначально изолированных, систем с различными температурами).

Однако это различие в происхождении больших флюктуаций, которые связываются с представлением о неравновесном состоянии, и обычных флюктуаций, связываемых с представлением о статистическом равновесии, не меняет существа дела. С принципиальной точки зрения «неравновесное» состояние могло бы возникнуть из равновесного таким же спонтанным образом, как и обыкновенная флюктуация меньшей величины.

Подобная трактовка неравновесных состояний находится, на первый взгляд, в полном противоречии с обычной трактовкой их, как исходных пунктов некоторых необратимых процессов, приближающих систему к состоянию статистического равновесия в «обычном» или «узком» смысле. Легко, однако, убедиться в том, что необратимость процессов в макроскопических системах отнюдь не вытекает из требований статистической механики. В самом деле, анализируя теорему Больцмана относительно возрастания вероятности при эволюции газообразной системы (§ 4 гл. IV), мы отметили, что это возрастание, т. е. приближение системы к состоянию равновесия в узком смысле, является не достоверным, а лишь вероятным. Таким образом, возможность эволюции системы в противоположном направлении вовсе не исключается законами статистической физики. Более того, в случае малых

флюктуаций подобная эволюция является не только возможной, но и необходимой, причем рано или поздно она должна сменяться эволюцией в обратном направлении, соответствующем «необратимому» процессу. Поскольку же между малыми и большими флюктуациями не существует принципиального различия, сказанное должно относиться также и к макроскопически заметным отклонениям от «равновесного» состояния.

Тот факт, что на опыте макроскопические процессы всегда протекают необратимым образом, объясняется, с этой точки зрения, тем обстоятельством, что исходное состояние, будучи неравновесным в узком смысле, т. е. маловероятным, имеет несравненно больше шансов приближаться к равновесному, т. е. наиболее вероятному, нежели удаляться от него. При достаточно длительном наблюдении изолированной системы она могла бы и даже, более того, должна была бы, рано или поздно, вернуться в состояние, сколь угодно близкое к исходному, как бы маловероятно оно ни было.

Последнее утверждение основывается на теореме, доказанной при некоторых общих предположениях Пуанкаре, Цермело и Каратеодори (так называемый «Wiederkehrsatz») и относящейся к любой замкнутой консервативной системе. Если мы, в действительности, никогда не наблюдаем подобного возвращения в исходное состояние, то лишь, повидимому, по той причине, что рассматриваемая нами система на самом деле *не является вполне замкнутой и подвергается во время своей эволюции неконтролируемым воздействиям со стороны внешнего мира.*

К сказанному необходимо прибавить, что в случае изолированной консервативной системы всякий механический процесс является *обратимым.* Это значит, что в случае внезапного изменения скоростей всех частиц, образующих данную систему, на противоположные, процесс изменения их расположения в пространстве обратится вспять. Принимая же во внимание, что в случае «равновесного» состояния скорости противоположных направлений (для одних и тех же частиц) являются равновероятными, мы приходим к заключению, что всякая система имеет столько же шансов перейти из «неравновесного» состояния в равновесное, как и наоборот — из «равновесного» перейти в неравновесное. Другими словами, необратимость макроскопических процессов с этой точки зрения также является фикцией.

Итак, мы видим, что трактовка макроскопически неравновесных состояний, как флюктуаций около некоторого обычно наблюдаемого состояния — которое можно определить как равновесное в «узком смысле» слова — не только не противоречит основным принципам статистической механики, изложенным в первой главе, но, наоборот, представляет собой их вполне естественное обобщение и уточнение. Определение равновесного состояния в узком смысле вполне соответствует прежнему определению его как наиболее вероятного состояния (или близкого к наиболее вероятному). Принимая во внимание флюктуации — малые (микроскопические) и большие (макроскопические), — мы получаем то определение равновесного состояния в «широком смысле», которое было дано выше и которое, как уже указывалось, фактически стирает принципиальное различие между «равновесным» и «неравновесным».

Это обстоятельство, являясь достоинством теории Больцмана — Гиббса, является вместе с тем и недостатком этой теории, делая ее совершенно непригодной для описания тех скороперехоляших «квази-

необратимых» процессов, которые мы фактически наблюдаем всякий раз, когда исходное состояние системы является мало вероятным, т. е. практически неравновесным. При безусловной справедливости установленного выше тезиса о *кажущейся* необратимости процессов в изолированной системе, мы все же должны признать, что на опыте эта необратимость осуществляется с вероятностью, близкой к достоверности, и что возвращение системы от наиболее вероятного состояния к чрезвычайно маловероятному является хотя и принципиально возможным, но практически совершенно исключенным.

Поскольку мы интересуемся не только теми средними результатами, которые получаются при наблюдении системы в течение очень долгого времени, но и кинетикой макроскопических процессов, разыгрывающихся за обозримые промежутки времени и протекающих в сторону приближения к статистическому равновесию в узком смысле, мы не должны игнорировать различие между теми отклонениями от него, которые обнаруживаются макроскопически, и теми отклонениями, которые мы можем трактовать как флюктуации в обычном смысле слова.[1]

§ 4. Возрастание энтропии при неточном ее определении и неизменность — при точном

Рассматривая в § 4 главы IV вопрос об установлении состояния статистического равновесия в газе, мы убедились в том, что вероятность его состояния увеличивается под влиянием междучастичных столкновений, в то время как свободное движение частиц под действием внешних сил оставляет ее неизменной. В связи с тем обстоятельством, что вероятность $P_{n_1, n_2 \ldots}$ состояния, характеризуемого данным распределением частиц газа по элементам фазового пространства одной из них, тождественна — с точностью до постоянного множителя — с соответствующим обезличенным объемом фазового пространства всего газа в целом $(\Delta\Gamma)_{n_1, n_2 \ldots n_l}$ [ср. формулу (8а) настоящей главы], неизменность ее при таких перераспределениях этих чисел, которые обусловлены свободным движением частиц газа во внешнем силовом поле, представляется непосредственным следствием теоремы Лиувилля для системы частиц, образующей газ, без учета взаимодействия между ними. Наоборот, учет этого взаимодействия, в виде столкновений между отдельными парами частиц, приводит к возрастанию $P_{n_1, n_2 \ldots}$, т. е., следовательно, $(\Delta\Gamma)_{n_1, n_2, \ldots}$, связанному с приближением исходного распределения к равновесному распределению, характеризуемому законом Максвелла — Больцмана. Последнее обстоятельство находится, на первый взгляд, в противоречии с теоремой Лиувилля. Как уже, однако, было отмечено в § 4 гл. IV, это противоречие является в действительности лишь кажущимся, обусловливаясь несоответствием между определением величины $P_{n_1, n_2 \ldots}$, которая относится к случаю невзаимодействующих частиц (ввиду чего распределения разных частиц по фазовым клеткам трактуются как *независимые* события),

[1] Следует иметь в виду, что флюктуации, рассматриваемые как небольшие отклонения от некоторого среднего состояния, связаны не только с состоянием равновесия в узком смысле. Они накладываются также на все те «необратимые» процессы, путем которых это состояние устанавливается, обусловливая мелкую рябь в плавном ходе вероятного возрастания кривой вероятности (ср. § 4 гл. IV).

и учетом взаимодействия между этими частицами при рассмотрении изменения $P_{n_1 n_2}\ldots$ со временем. Возрастание $(\Delta\Gamma)_{n_1, n_2, \ldots}$, соответствующее возрастанию $P_{n_1, n_2}\ldots$, также поэтому не может рассматриваться как нарушение теоремы Лиувилля и объясняется неточностью определения элемента фазовой протяженности всей системы частиц, образующих газ, при учете их взаимодействия друг с другом, по формуле (8а) § 2. Как уже указывалось в § 4 гл. IV, точное определение $\Delta\Gamma$ не может быть связано с *конечными* элементами объема фазового пространства одной частицы $\gamma_1, \gamma_2, \ldots$ и не может поэтому быть связано с конечными значениями чисел $n_1, n_2\ldots$ (помимо нуля и единицы).

Состояние всей системы, образуемой этими частицами, может быть охарактеризовано, с макроскопической точки зрения, некоторой совокупностью микросостояний ее, заключенной в заданном объеме фазового пространства $\Delta\Gamma$ и характеризуемой статистическим весом пропорциональным $\Delta\Gamma$. Заменяя вероятность рассматриваемого макросостояния его статистическим весом, мы определим далее энтропию этого макросостояния по формуле

$$S = k \lg \Delta\Gamma \tag{10}$$

[ср. (30) и (31) гл. IV].

При *точном* определении $\Delta\Gamma$, а следовательно и S, с полным учетом как внешних, так и внутренних сил энтропия системы, согласно теореме Лиувилля, должна, оставаться постоянной:

$$S_{\text{точ.}} = \text{const.} \tag{11}$$

Если же при определении S исходить из неточного определения $\Delta\Gamma$, не учитывающего силы взаимодействия между частицами, то мы приходим к теореме Больцмана о возрастании энтропии

$$\frac{dS_{\text{неточ.}}}{dt} \geqslant 0. \tag{12}$$

Эти результаты, установленные нами выше для газа, могут быть распространены на любую макроскопическую систему. Для этого необходимо подразделить последнюю на более или менее мелкие части с таким расчетом, чтобы энергия их взаимодействия друг с другом была мала в сравнении с суммой их индивидуальных энергий — так же, как это было сделано в § 1 при обосновании теории Гиббса. Трактуя эти части как практически независящие друг от друга, мы можем определить $\Delta\Gamma$ *приближенно*, как произведение величин $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2, \ldots$, для отдельных частей, и, соответственно этому, определить энтропию всей системы, как сумму энтропий отдельных частей $S_1 + S_2 + \ldots$. Тогда как энтропия, вычисленная по точной формуле $S_{\text{точн.}} = k \lg \Delta\Gamma_{\text{точ.}}$, согласно теореме Лиувилля, оказывается постоянной величиной, энтропия, определенная неточным образом

$$S_{\text{неточ.}} = S_1 + S_2 \ldots = k \lg \Delta\Gamma_1 + k \lg \Delta\Gamma_2 + \ldots,$$

должна, вообще говоря, возрастать с течением времени, стремясь к максимальному значению, соответствующему распределению Гиббса, — совершенно так же, как и в случае газа.

Следует отметить то обстоятельство, что понятие энтропии имеет смысл, и численное значение ее — конечную величину, лишь в том случае, когда «состояние» системы — или отдельных частей, ее образующих (например, частиц газа),— определено, с микроскопической точки зрения, с некоторой *неточностью*, т. е. некоторым *конечным* элементом фазового полного объема $\Delta\Gamma$ или парциальных объемов $(\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2, \ldots)$. Само собой разумеется, что бесконечно малый объем фазового пространства всей системы $d\Gamma$ может быть точно представлен как произведение бесконечно малых объемов фазового пространства ее частей $d\Gamma_1 d\Gamma_2 \ldots$. Однако при таких условиях, позволяющих непосредственно учесть силы взаимодействия между этими частями, понятия энтропии как целого, так и частей утрачивает смысл. Другими словами, формула $S_{\text{прибл.}} = \Sigma S_i$ переходит в этом случае в точную в математическом смысле слова, но вместе с тем утрачивает свой физический смысл.

Теорема об увеличении энтропии, при неточном ее определении, остается в силе и в том случае, если вместо разделения рассматриваемой системы A на части $A_1, A_2 \ldots$ рассматривать ее самое как часть еще более обширной системы $C = A + B$, подобно тому, как мы делали это выше, при втором обосновании теории Гиббса (§ 1). Если система C является «замкнутой», т. е. совершенно изолированной от внешнего мира, то энтропия ее, определенная по точной формуле $S_c = k \lg \Delta\Gamma_c$, должна, согласно теореме Лиувилля, оставаться постоянной, в то время как энтропия ее, определенная приближенным образом как сумма $S_A = k \lg \Delta\Gamma_A$ и $S_B = k \lg \Delta\Gamma_B$, возрастает до тех пор, пока не установится распределение Гиббса, причем это возрастание относится и к каждому из слагаемых, взятому в отдельности. Таким образом, энтропия всякой системы (A), находящейся в слабой связи с внешним миром — связи, которая не учитывается при определении этой энтропии, — возрастает с течением времени вследствие возмущающего действия этой связи на движение частиц, образующих рассматриваемую систему.[1]

§ 5. Приближение к равновесию (релаксация) и теория «размешивания» Н. С. Крылова

Мы рассмотрим теперь другой подход к вопросу о необратимых процессах, обеспечивающих приближение молекулярных систем к состоянию статистического равновесия. Этот новый подход, принадлежащий молодому безвременно скончавшемуся (в 1947 г.) советскому ученому Н. С. Крылову, не связан с введением энтропии — ни в точной, ни в приближенной форме — и сводится к изучению изменения состояния системы в том случае, когда в начальный момент времени $t = 0$ это состояние характеризуется не вполне точным образом, т. е. малым, но конечным элементом фазового пространства или фазовой поверхности $H = \text{const}$, содержащим заданную точку.[2]

Для лучшего уяснения теории Крылова представим себе сначала некоторую поверхность S в обычном трехмерном пространстве, опре-

[1] Доказательство этого положения будет дано в общем виде во II части, в связи с обоснованием квантовой статистики.

[2] Неточная характеристика исходного состояния непосредственно вытекает из принципа неопределенности квантовой механики, который сохраняет свое значение даже при описании движения системы с помощью механики классической.

деляемую уравнением $F(x, y, z)=0$, где $F(x, y, z)$ — функция непрерывная вместе со своими первыми производными.

Примем во внимание некоторый малый, но конечный элемент этой поверхности ΔS и через каждую точку его проведем геодезическую линию с таким расчетом, чтобы бесконечно близким точкам p и p' соответствовали бесконечно близкие начальные направления исходящих из этих точек геодезических линий L и L'.[1] Из условия непрерывности функции F следует, что направления этих линий, а равным образом и сами линии останутся бесконечно близкими друг к другу при своем продолжении на конечное расстояние от исходных точек.

Этот результат не распространяется, однако, на геодезические линии, исходящие из точек p и p', которые находятся в том же элементе Δs, но на *конечном* расстоянии друг от друга. При продолжении этих линий за пределы Δs разница в их направлениях, первоначально весьма (но не бесконечно) малая, может оставаться малой, но может также неограниченно возрастать — в зависимости от формы поверхности $F=0$, т. е. от вида функции $F(x, y, z)$. Другими словами, геодезические линии, исходящие из близких — но не бесконечно близких — точек Δs под весьма малым — но конечным — углом друг к другу, при своем удалении от этих точек могут оставаться близкими друг к другу, но могут также все более расходиться в разные стороны в зависимости от свойств, и в первую очередь от кривизны, поверхности $F=0$. В первом случае совокупность точек, находящихся в начальный момент времени на малых конечных расстояниях друг от друга и движущихся в близких начальных направлениях, при дальнейшем своем движении вдоль геодезических линий с численно одинаковой скоростью останутся близкими друг к другу во все времена. Во втором случае — расстояние между ними с течением времени должно, наоборот, все более и более увеличиваться. Маленькое «пятно», образуемое ими вначале на элементе поверхности Δs, в первом случае перемещается по поверхности, сохраняя свой компактный характер, тогда как во втором оно должно постепенно вытягиваться в одних направлениях и сжиматься в других, дробясь на все более и более мелкие участки, распыленные по все более и более широкой части поверхности s. В пределе при $t \to \infty$ они могут распределиться в виде тончайшей «пыли» практически равномерно по всей поверхности s, — в том случае, если последняя имеет конечную величину.

Немецкий математик Хопф, впервые исследовавший этот вопрос с чисто геометрической точки зрения, показал в 1930 г., что свойства поверхности s, определяющие тот или иной характер эволюции начального «пятнышка» — перемещение его с сохранением компактности или же «распыление» по всей поверхности — сводятся к знаку ее гауссовой кривизны $k=\frac{1}{R_1 R_2}$, где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны в какой-либо точке, которые считаются положительными при одном направлении (например, внутрь поверхности $F=0$) и отрицательными при противоположном направлении (наружу). Таким образом, первый случай соответствует $k>0$, т. е. одинаковости знака обеих главных кривизн, а второй случай соответствует противоположности их знаков ($k<0$), т. е. выпуклому характеру поверхности в одном

[1] Геодезической линией называется линия на поверхности, обладающая наименьшей кривизной, т. е. играющая по отношению к этой поверхности ту же роль, какую прямая линия играет по отношению к плоскости.

из главных сечений и вогнутости ее в другом — если не для всех точек s, то по крайней мере для большинства.

Этот результат имеет весьма наглядный смысл, так как при «седлообразном» характере поверхности на всем — или почти на всем — ее протяжении геодезические линии, расходящиеся из соседних точек в соседних направлениях, попадают одни в область подъема, другие в область опускания поверхности (по отношению к «горизонтальной» плоскости, касательной в точке «перевала») и, таким образом, быстро удаляются друг от друга.

После этой «геометрической подготовки» мы можем перейти к рассмотрению нашей механической или статистико-механической задачи о движении произвольной замкнутой системы частиц. При этом, следуя Н. С. Крылову, будем рассматривать это движение не в $6N$-мерном фазовом пространстве, а в $3N$-мерном конфигурационном пространстве, образованном (обобщенными) координатами частиц, $q_1, q_2, \ldots q_f$ ($f=3N$— число степеней свободы), считая, что обобщенные импульсы $p_1, p_2, \ldots p_f$ являются некоторыми непрерывными функциями координат (как это предполагается в методе Гамильтона — Якоби, где $p_i=\frac{\partial s}{\partial q_i}$, причем s обозначает функцию действия). При этом условии уравнение $H=W=\text{const}$ можно трактовать как уравнение некоторой (вообще говоря незамкнутой) гиперповерхности в конфигурационном пространстве, образуемом координатами $q_1, \ldots q_f$, а траекторию, описываемую на этой поверхности точкой, изображающей рассматриваемую систему как одну из геодезических линий на поверхности $H=W$. Последнее обстоятельство вытекает из принципа наименьшего действия (Мопертюи)

$$\delta \int 2T dt = 0, \tag{13}$$

к которому сводится принцип Гамильтона при условии движения системы с постоянной полной энергией $H=W$. При этом разность между кинетической энергией T и потенциальной U сводится к $2T-H=2T+\text{const}$. Полагая $2T=\sum_i \sum_k g_{ik}\frac{dq_i}{dt}\frac{dq_k}{dt}$, где $g_{ik}=g_{ki}$ некоторые функции от координат $q_1, \ldots d_f$, с помощью которых обобщенные импульсы $p_1, \ldots p_f$ выражаются формулами $p_i=\sum g_{ik}\dot{q}_k$, вводя элемент длины в конфигурационном пространстве по формуле $d\sigma^2=\sum\sum g_{ik}dq_i dq_k=2Tdt^2$ и замечая с другой стороны, что при $H=W=\text{const}$, $T=W-U$, имеем $2Tdt=\sqrt{2(W-U)}\,d\sigma$. Таким образом, время ($dt$) исключается из подинтегрального выражения и принцип наименьшего действия сводится к формуле

$$\delta \int \sqrt{2(W-U)}\,d\sigma = 0, \tag{14}$$

в которой он может быть интерпретирован, как выражение того обстоятельства, что траектории, описываемые точкой, изображающей рассматриваемую систему частиц в конфигурационным пространстве при заданной полной энергии $H=W$, представляют собой геодезические линии на поверхности $H=W$ (при определении импульсов через координаты по формулам $p_i=\sum g_{ik}\dot{q}_k$).

Это обстоятельство позволяет перенести соображения Хопфа, относящиеся к двухмерной поверхности, на гиперповерхность $H=W$

в конфигурационном пространстве $3N$ измерений. Кривизна этой поверхности определяется величинами g_{ik} (образующими тензор 2-го ранга), причем основное значение имеет скалярная или средняя кривизна, которой в случае двухмерной поверхности соответствует гауссова кривизна $k=\frac{1}{R_1 R_2}$.

Так же, как и в последнем случае, при отрицательных значениях средней кривизны конфигурационной поверхности $H=\text{const}$, маленькое (но конечное) пятно, представляющее исходное состояние рассматриваемой системы на этой поверхности, с течением времени распыляется, «расплывается» или «размешивается» (все три термина одинаково выразительны) по всей поверхности. При переходе от конфигурационного пространства к фазовому, распылению исходного пятна на $(3N-1)$-мерной конфигурационной поверхности $H=\text{const}$ соответствует распыление или размешивание аналогичного пятна на $(6N-1)$-мерной фазовой поверхности, причем в последнем случае общая величина площади, занимаемой на этой поверхности продуктами распыления, остается постоянной и равной площади исходного пятна, согласно теореме Лиувилля.[1] В этом распылении или размешивании Н. С. Крылов и усматривает основную сущность необратимой эволюции системы из исходного состояния, являющегося с макроскопической точки зрения неравновесным, в конечное, которое соответствует практически равномерному распределению фазовых точек по всей замкнутой поверхности $H=\text{const}$. Этот «релаксационный» процесс может, однако, происходить лишь в том случае, если конфигурационная поверхность $H=\text{const}$ имеет почти всюду отрицательную кривизну. Можно показать, что это условие выполняется для всех тех междучастичных сил, с которыми приходится встречаться на практике и которые более или менее быстро спадают с увеличением расстояния между частицами. Оно не выполняется, однако, в случае строго линейных сил, изменяющихся прямо пропорционально относительным смещениям частиц; это обстоятельство находится в полном согласии с тем фактом, что подобные силы обусловливают стационарные гармонические колебания частиц около некоторых неизменных положений, не вызывая, следовательно, какой-либо монотонной эволюции системы.

Время релаксации, необходимое для практически полного «размешивания» исходного пятна, очень слабо (логарифмически) зависит от его размеров, — при условии конечности последних.

В ходе этого размешивания энтропия системы, определенная точным образом как логарифм площади ΔO фазовой поверхности — или, вернее, логарифм фазового объема $\Delta\Gamma=\int \Delta W\, dO$, должна сохранять постоянное значение. Если, однако, определять ΔO не как сумму элементарных площадок, фактически занятых продуктами распыления исходного пятна, а как макроскопическую площадь, включающую эти пылинки *вместе* с пустыми промежутками, остающимися между ними (подобно тому, как определяется объем, занимаемый молекулами какого-либо газа), то ΔO и $\Delta\Gamma$, а следовательно и энтропия системы, в процессе распыления или размешивания должна будет непрерывно увеличиваться, обращаясь в максимум при равномерном распылении исходного пятна по всей поверхности O (или, точнее, по объему всего

[1] Вместо элемента поверхности do необходимо, строго говоря, рассматривать его произведение на толщину слоя, заключенного между двумя соседними поверхностями $H=W$ и $H=W+\Delta W$.

слоя, заключенного между поверхностью $H=W$ и $H=W+\Delta W$). Таким образом, данное нами выше (§ 4) неточное определение энтропии замкнутой системы, как суммы энтропий отдельных квази-независимых частей, без учета их (слабого) взаимодействия, можно заменить новым неточным определением, эквивалентным предыдущему в отношении принципа возрастания энтропии при приближении к состоянию равновесия, которое сводится к замене фактического объема фазового пространства, занятого продуктами распыления исходного пятна, «макроскопическим» объемом, включающим промежутки между отдельными «пылинками». Заметим, что при неполной изолированности рассматриваемой системы от внешнего мира все эти промежутки фактически заполняются благодаря слабым воздействиям, исходящим из этого мира. Впрочем, это обстоятельство не имеет существенного значения, поскольку на практике при исследовании сложных молекулярных систем с макроскопической точки зрения мы интересуемся лишь средними значениями различных величин, определяемых их микроскопическим состоянием. При практически равномерном распылении исходного пятна наличие пустых промежутков между отдельными пылинками, т. е. квази-дискретное строение образуемого ими множества, не может сказываться ощутимым образом на результате усреднения различных микроскопических величин.

§ 6. Вероятность и длительность в теории Больцмана — Гиббса

Согласно теории Больцмана — Гиббса, состояние статистического равновесия, т. е. макроскопического покоя, представляет собой, с микроскопической точки зрения, некоторый *процесс*, при котором молекулярная система последовательно проходит через всевозможные микросостояния, характеризуемые различными точками фазового пространства, и притом таким образом, что при одном и том же значении полной энергии рассматриваемой системы, совокупности микросостояний, заключенных в *равновеликих* элементах объема фазового пространства $d\Gamma$, оказываются *равновероятными*, независимо от положения этих элементов в пределах слоя, заключенного между двумя бесконечно близкими значениями энергии $H=W$ и $H=W+dW$.

В теории Больцмана, относящейся к замкнутой системе и оперирующей с микроканоническим распределением, принимается во внимание только одно вполне определенное значение энергии и рассматривается распределение фазовых точек, представляющих различные микросостояния системы, на поверхности $H=W$; при этом плотность этих фазовых точек оказывается, строго говоря, не постоянной на всей поверхности $H=W$, но прямо пропорциональной расстоянию последней от соседней поверхности $H=W+dW$ (т. е. обратно пропорциональной градиенту функции $H(q, p)$ в соответствующей точке). В теории Гиббса, оперирующей с каноническим распределением, которое устанавливается автоматически в случае не вполне замкнутой системы, переход от элементов фазового объема $d\Gamma$ к элементам поверхности $H=\text{const}$ является излишним и условие статистического равновесия выражается формулой $F=Ae^{-\frac{H}{kT}}$ для объемной плотности фазовых точек.

Плотность фазовых точек представляет собой, как мы знаем, меру вероятности осуществления микросостояний, определяемых этими точками. Возникает, однако, вопрос, который мы до сих пор

обходили молчанием: что следует при этом понимать под *вероятностью*?

При рассмотрении газообразной системы, состоящей из большого числа одинаковых квази-независимых молекул, мы могли ограничиваться фазовым пространством одной из этих молекул γ; о вероятности состояний, характеризуемых различными элементами объема этого «малого» фазового пространства $\Delta\gamma_1, \Delta\gamma_2, \ldots$ можно было, поэтому, судить *по числу* молекул $\bar{n}_1, \bar{n}_2, \ldots$, которые в среднем *для достаточно больших промежутков времени* находятся в этих элементах. Ясно, однако, что те же самые значения для вероятности различных интервалов состояний $\Delta\gamma_1, \Delta\gamma_2$ мы получили бы, рассматривая не все молекулы одновременно, а последовательные состояния одной из них и определяя вероятность какого-либо элемента $\Delta\gamma_i$ *относительной длительностью* пребывания рассматриваемой молекулы в пределах этого элемента (при многократном прохождении через *все* элементы $\Delta\gamma_1, \Delta\gamma_2, \ldots$).

Первое, «статистическое» определение вероятности через относительное число частиц, находящихся одновременно в соответствующих состояниях или интервалах состояний, оказывается неприменимым при переходе от отдельных частиц к целой системе, рассматриваемой в одном единственном экземпляре.[1] Второе, «хронологическое» определение вероятности — через длительность — остается, однако, при этом в силе и может быть использовано для экспериментальной проверки теории Больцмана — Гиббса. Согласно этой теории, молекулярная система, находясь в состоянии статистического равновесия (т. е. макроскопического, покоя) находится, в действительности, в непрерывном движении, при котором изображающая ее фазовая точка (q, p) последовательно проходит через все элементы объема фазового пространства (или через все элементы поверхности постоянной энергии $H = W$) таким образом, что относительная длительность пребывания ее в различных элементах $d\Gamma$ (или dO_H) оказывается пропорциональной их величине и зависит от положения в пространстве Γ только через множитель $e^{-\frac{W}{kT}}$, оставаясь постоянной для равновеликих элементов объема, соответствующих одинаковым значениям энергии.

Этот последний принцип был впервые введен Больцманом под названием *эргодической гипотезы*. Эргодическая гипотеза Больцмана может быть формулирована (не совсем точно) следующим образом: фазовая точка, изображающая движение изолированной системы с заданной энергией $H = W$, проходит, и притом одинаково часто, через любое микроскопическое состояние, совместимое с этой энергией. Несколько более смягченная и точная формулировка получается, если заменить выражение «через любое микроскопическое состояние» выражением «сколь угодно близко к любому микроскопическому состоянию». В этой формулировке, принадлежащей Эренфесту, гипотеза Больцмана называется обычно «квази-эргодической».

Несмотря на ее большое принципиальное значение, эргодическая (или квази-эргодическая) гипотеза не может считаться доказанной. Наиболее общее и строгое исследование этого вопроса, произведен-

[1] Впрочем, разбивая эту систему на большое число квази-независимых одинаковых частей, можно трактовать последние таким же образом, как отдельные молекулы в случае газа (ср. § 1).

ное в 1932 году немецким математиком Нейманом[1] и американским математиком Биркгофом,[2] приводит к заключению, что условием справедливости эргодической гипотезы является *отсутствие у системы каких-либо однозначных интегралов* (постоянных) *движения, кроме интеграла энергии* (интегралы количества движения и момента количества движения при этом не принимаются во внимание). Установление критериев выполнимости этого условия является, однако, весьма затруднительным. Эргодическая — или квази-эргодическая — гипотеза, в связи с определением вероятности микросостояния через его длительность, обычно рассматривается как принципиальная основа теории Больцмана, обеспечивающая справедливость основного положения этой теории о равновероятности равновеликих интервалов состояний, соответствующих одинаковым значениям энергии.

Эргодическая гипотеза — помимо невозможности ее строгого доказательства — обладает тем недостатком, что она оставляет в стороне вопрос об *установлении* равновесного состояния, в случае если оно первоначально отсутствовало. Как уже отмечалось выше, теория Больцмана — вместе с эргодической гипотезой, лежащей в ее основании — совершенно смазывает различие между равновесными и неравновесными состояниями, трактуя последние, как аномально большие флюктуации, — как кратковременные эпизоды в том своеобразном «топтании на месте», которое составляет процесс, соответствующий состоянию макроскопического покоя, практически не отражающиеся на среднем поведении системы за большие промежутки времени. В этой концепции состояния «статистического равновесия» неравновесные состояния утрачивают самостоятельное значение. Вместе с тем, утрачивает смысл и понятие о «необратимых процессах», путем которых система переходит из неравновесного состояния в равновесное — в более узком смысле слова. Наряду с подобными процессами, в эволюции системы, находящейся в состоянии статистического равновесия в широком смысле слова, должны происходить процессы противоположного характера, удаляющие систему от состояния равновесия в узком смысле и восстанавливающие исходное, или какое-либо иное, неравновесное состояние.

Мы приходим, таким образом, к двум различным определениям понятия равновесного состояния. В «широком смысле» это состояние определяется как единственно возможное, причем понятие «необратимости» утрачивает смысл, а неравновесные состояния трактуются как аномально большие флюктуации. С другой стороны, состояние равновесия, рассматриваемое в «узком смысле» слова, противопоставляется неравновесному как предел, к которому последнее стремится путем тех или иных необратимых процессов.

Эта «двусмысленность» понятия равновесия представляется на первый взгляд принципиальным недостатком статистической теории, свидетельствующим о ее внутренней противоречивости. Нетрудно, однако, убедиться, что это внутреннее противоречие является лишь кажущимся и что, в действительности, обе точки зрения — «широкая» и «узкая» — соответствуют двум различным подходам и статистическому рассмотрению процессов в молекулярных системах. А именно, определение состояния равновесия в широком смысле соответствует наблюдению ее в течение чрезвычайно большого промежутка времени, при-

[1] T. v. Neumann. Proceedings of the Nat. Acad. of Sc., 18, 70. 1932.
[2] Birkhoff and Koopman. Proc. Nat. Acad. 18, 279, 1932.

чем вероятность различных микросостояний, через которые она проходит в своей эволюции, определяется, как предел отношения их длительности к общему времени наблюдения, когда последнее стремится к бесконечности. Что же касается определения состояния равновесия в узком смысле слова, то оно соответствует наблюдению системы в течение *ограниченного* промежутка времени, — достаточно большого для того, чтобы констатировать макроскопическое изменение в состоянии рассматриваемой системы, и вместе с тем достаточно малого для того, чтобы это изменение не успело скомпенсироваться изменением, протекающим в противоположном направлении.

Мы уже указывали выше, при обсуждении теоремы Больцмана о возрастании вероятности состояния газа со временем, что это возрастание является не безусловным, а лишь вероятным, т. е. что необратимость процессов, связанных с переходом из неравновесного состояния в равновесное, имеет лишь статистический (т. е. вероятный), а не динамический характер. Эта статистическая необратимость, составляющая характерную черту теории состояний равновесия — и неравновесия — в узком смысле, исчезает при переходе к теории состояний равновесия в широком смысле. Состояние равновесия в узком смысле соответствует относительно небольшому объему фазового пространства $\Delta\Gamma$, тогда как при определении этого состояния в широком смысле оказывается необходимым, строго говоря, рассматривать *все* фазовое пространство Γ. Неравновесным состояниям также соответствует ограниченный объем фазового пространства $\Delta\Gamma'$, который переходит в $\Delta\Gamma$ путем процесса «размешивания» или «распыления», рассмотренного в предыдущем параграфе. Время релаксации, необходимое для этого размешивания, т. е. время, в течение которого достигается установление равновесного состояния, определяет при этом минимальную длительность наблюдения системы, совместимую с определением состояния равновесия ее в узком смысле. Заметим, что приближение к состоянию равновесия осуществляется не вполне монотонным образом, но что на этот процесс накладывается мелкая «рябь», характеризующая сопровождающие его флюктуации, которые продолжаются и после установления равновесия.

При рассмотрении состояния равновесия с этой узкой точки зрения, исходное неравновесное состояние трактуется не как результат спонтанной флюктуации, обусловленной процессом, противоположным тому, который приводит к установлению равновесия, а как результат постороннего вмешательства, производимого природой или экспериментатором и сводящегося к установлению некоторого взаимодействия между двумя системами, которые до этого находилось в равновесии каждая в отдельности, не будучи связаны друг с другом, или же к нарушению равновесия путем воздействия на систему некоторых *внешних* факторов (механических, тепловых, световых и т. д.).

Следует отметить еще одно обстоятельство, которое позже мы рассмотрим более подробно. Процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное имеет в большинстве случаев сложный характер, складываясь из нескольких различных процессов, протекающих с различной скоростью. Так, например, приближение к равновесию в случае газообразной системы складывается из установления максвелловского распределения молекул по скоростям и из установления их распределения по координатам. Первый из этих двух процессов протекает очень быстро: время релаксации его τ_1 имеет порядок средней длительности пробега молекул в соответствующих небольших элементах

объема, где они сталкиваются друг с другом. Второй процесс, осуществляемый течением газа, является сравнительно очень медленным: время релаксации его τ_2 может быть в миллионы и миллиарды раз больше τ_1. То же самое относится к большинству других процессов, например, к установлению химического равновесия и т. д.

Во всех подобных случаях, т. е. при наличии двух или более времен релаксации, сильно отличающихся друг от друга, оказывается возможным оперировать с состояниями равновесия не только в узком, но и в *относительном* смысле, т. е. такими состояниями, которые являются равновесными (в узком смысле) по отношению к одному или нескольким быстро протекающим релаксационным процессам и, вместе с тем, неравновесными по отношению к другому или другим релаксационным процессам, протекающим сравнительно медленно. Так, например, при наличии двух релаксационных процессов с временами τ_1 и $\tau_2 \gg \tau_1$ и наблюдении системы в течение промежутка времени τ, большого в сравнении с τ_1 и малого в сравнении с τ_2, можно сказать, что эта система достигает относительного равновесия по отношению к первому из этих процессов, и описывать ее поведение в этом относительном равновесии заданием той области фазового пространства, в которой она при этом находится $\Delta\Gamma$, — так, как если бы время $\tau_2 = \infty$, т. е. как если бы она находилась в состоянии абсолютного равновесия (в узком или широком смысле). Такого рода относительно равновесные состояния называются обычно «метастабильными». Примером их могут служить пересыщенные пары, переохлажденные или перегретые жидкости, взрывчатые или горючие вещества при относительно низкой температуре, при которой они оказываются неспособными вступать в химическую реакцию и т. д.

В дальнейшем нас будут интересовать, главным образом, состояния статистического равновесия в широком смысле слова. Впрочем, рассматриваемые в узком смысле слова, отдельно от неравновесных, состояния равновесия в обоих смыслах оказываются практически эквивалентными друг другу, поскольку сильно выраженные флюктуации (к которым сводятся неравновесные состояния) являются очень мало вероятными.

Основной задачей теории статистического равновесия является вычисление различных величин, характеризующих это состояние с макроскопической точки зрения, как состояние макроскопического покоя. Численные значения этих макроскопических величин, например давления и объема, а также других параметров, характеризующих механические, тепловые, электрические и прочие макроскопические свойства изучаемой молекулярной системы, могут быть определены, как средние значения соответствующих микроскопических величин, характеризуемых координатами и слагающими скорости образующих ее частиц, а также действующими на последние внешними силами.

Среднее значение какой-либо величины F, заданной как функция координат q_i и импульсов p_i, определяющих микросостояние системы в данный момент времени t, может быть вычислено в том случае, если зависимость q_i и p_i от времени известна, по формуле

$$\overline{F} = \text{пред}\ \frac{1}{\tau} \int\limits_{-\frac{\tau}{2}}^{+\frac{\tau}{2}} F[q(t), p(t)]\, dt \quad (\tau \to \infty). \tag{15}$$

При рассмотрении состояний относительного равновесия время τ может иметь конечную, а в некоторых случаях даже малую величину. При этом выбор «центрального» момента $t=0$ является совершенно безразличным, поскольку среднее значение $\overline{F}$, характеризующее состояние макроскопического покоя, не должно зависеть от времени.[1]

Сущность теории Больцмана — Гиббса заключается в утверждении, что среднее по времени или *среднее «хронологическое»*, определяемое формулой (15), совпадает, в случае изолированной системы, с средним *статистическим*, вычисленным по формуле

$$\overline{F}=\int\cdots F(p,\ q)\,dP, \tag{15a}$$

в которой p_i и q_i рассматриваются как независимые переменные, а dP обозначает *вероятность* микросостояний, заключенных в бесконечно малом интервале значений p_i и q_i. Понятие вероятности, играющее фундаментальную роль в статистической теории, используется, таким образом, при переходе от микроскопической к макроскопической точке зрения лишь для вычисления средних значений — в соответствии с определением вероятности, как меры длительности. В случае микроканонического распределения Больцмана $dP=\frac{d\Gamma}{\Delta\Gamma}$, где $\Delta\Gamma$ обозначает объем фазового пространства, заключенный в весьма малом промежутке между двумя поверхностями $H=W$ и $H=W+\Delta W$, а $d\Gamma$ — произвольный бесконечно малый элемент этого слоя, содержащий точку с координатами q, p. В теории Гиббса интегрирование производится по всему фазовому пространству, причем вероятность нахождения системы в интервале микросостояний, соответствующих элементу объема $d\Gamma$, выражается формулой

$$dP=Ae^{-\frac{W}{kT}}\,d\Gamma.$$

Замечая, что $A=\dfrac{1}{\int e^{-\frac{W}{kT}}\,d\Gamma}$, мы получаем для среднего значения $\overline{F}$ следующее выражение:

$$\overline{F}=\frac{\int e^{-\frac{W}{kT}}F\,d\Gamma}{\int e^{-\frac{W}{kT}}\,d\Gamma}. \tag{15b}$$

---

[1] Выражение (15), строго говоря, должно быть заменено следующим:

$$\overline{F}(t)=\frac{1}{\tau}\int\limits_{-\frac{\tau}{2}}^{+\frac{\tau}{2}}F[q(t+t'),\ p(t+t')]\,dt',$$

причем условие равновесия сводится к

$$\frac{d\overline{F}(t)}{dt}=0.$$

В теории Больцмана, оперирующей с изолированной системой, совпадение среднего хронологического с средним статистическим обусловливается эргодической гипотезой. Теория Гиббса, предполагающая наличие слабой связи рассматриваемой системы с внешним миром, в этой гипотезе, в сущности говоря, не нуждается. Взаимодействие системы с внешним миром, как бы оно ни было слабо, существеннейшим образом изменяет ход явлений на протяжении значительных промежутков времени. При наличии подобного взаимодействия эргодическая гипотеза может выполняться даже в тех случаях, когда условия для выполнимости ее в *изолированной* системе отсутствуют. Впрочем, для совпадения среднего хронологического (15) с средним статистическим (15а) достаточно *приблизительного* выполнения эргодической гипотезы, т. е. более или менее равномерного заполнения траекторией фазовой точки, изображающей состояние системы, лишь некоторой части поверхности $H=\text{const}$, соответствующей наиболее вероятным макросостояниям (в узком смысле). Маловероятные состояния могут таким образом, вовсе не осуществляться, что́ практически не отразится на результатах наших вычислений (поскольку мы интересуемся лишь средними значениями).

Взаимодействие с внешним миром может иметь существенное значение также для вопроса о *необратимости* макроскопических процессов. При учете его утрачивает силу теорема Пуанкаре — Цермело о неизбежном возвращении системы в состояние, сколь угодно близкое к исходному; мы имеем все основания полагать, что на опыте подобное возвращение никогда не наблюдается именно благодаря неполной изолированности всякой реальной системы от возмущающих воздействий извне.

Для иллюстрации той роли, которую могут играть подобные внешние возмущения, мы рассмотрим один частный случай движения замкнутой системы, *частицы которой заключены в конечной области пространства,* случай так называемых *условно-периодических движений.* Этот тип движений представляет собой особый интерес по той причине, что он соответствует наиболее общим видам движения, которые рассматриваются в бо овской теории квантов и которые характеризуются наличием независимых однозначных интегралов (постоянных) движения (включая сюда и энергию) в количестве, равном числу степеней свободы системы, т. е. утроенному числу частиц. Согласно сказанному выше, квази-эргодическая гипотеза не имеет места при таких условиях. Это обстоятельство может быть проверено путем более детального исследования условно-периодических движений.

§ 7. Теория условно-периодических движений и условия совпадения средних хронологических со средними статистическими [1]

Под условно-периодическим движением подразумевается такое, при котором (прямоугольные) координаты и импульсы каждой из частиц системы, а следовательно, и всякая однозначная функция этих величин может быть представлена в зависимости от времени как сумма гармонически колеблющихся членов вида

$$F(t)=\sum_{n_1,\ldots n_s} A_{n_1,\ldots n_s}\, e^{i2\pi(n_1\nu_1+n_2\nu_2+\ldots+n_s\nu_s)t}. \qquad (16)$$

[1] Этот параграф может быть пропущен читателем без ущерба для понимания последующего.

Здесь $n_1, n_2 \ldots n_s$ представляют собой целые числа, а $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_s$ — так называемые фундаментальные частоты колебаний системы (число их равно числу степеней свободы последней). Амплитуды A должны при этом удовлетворять условию, вытекающему из вещественности функции F.

$$A_{-n_1,-n_2,\ldots-n_s} = A^*_{n_1,n_2\ldots n_s},$$

где A^* — величина, комплексно сопряженная с A.

Амплитуда $A_{0,0,\ldots 0}$, т. е. постоянный член ряда (16), представляет собой не что иное, как «среднее хронологическое» функции F:

$$\overline{F} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{+\frac{\tau}{2}} F(t)\,dt = A_{0,0,\ldots 0}. \tag{16a}$$

Что касается амплитуд переменных членов, то они могут быть вычислены по формулам

$$A_{k_1,k_2,\ldots k_s} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{+\frac{\tau}{2}} F(t)\, e^{-i2\pi(k_1\nu_1+k_2\nu_2+\ldots k_s\nu_s)t}\,dt. \tag{16b}$$

Эти формулы предполагают, что зависимость функции F от t является известной. В действительности именно они и служат для определения этой зависимости.

Таким образом, задача об интегрировании уравнений движения рассматриваемой системы сводится к определению фундаментальных частот $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_s$ и амплитуд $A_{n_1,n_2,\ldots n_s}$ для прямоугольных координат, определяющих положение образующих ее материальных точек.

Эта задача решается, в общих чертах, следующим образом.

Прежде всего, от прямоугольных координат $x_1 \ldots z_{3N}$ или каких-либо других обобщенных координат $q_1, \ldots q_s$, связанных с ними обыкновенным (точечным) преобразованием, и соответствующих импульсов $p_1, \ldots p_s$ мы переходим путем так называемого «контактного преобразования» к «циклическим» координатам $q_1', \ldots q_s'$ и соответствующим импульсам $p_1', \ldots p_s'$.

Под контактным преобразованием понимается при этом такое *совместное* преобразование координат и импульсов, которое определяется формулами вида

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}; \quad q_k' = \frac{\partial S}{\partial p_k'}, \tag{17}$$

где $S(q_1, \ldots q_s; p_1' \ldots p_s')$ обозначает совершенно произвольную функцию старых координат и новых импульсов. Легко показать, что канонические уравнения движения

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial P_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \tag{17a}$$

переходят при подобном преобразовании в уравнения того же вида

$$\dot{q}_k' = \frac{\partial H'}{\partial p_k'}; \quad \dot{p}_k' = -\frac{\partial H'}{\partial q_k'}, \tag{17b}$$

где H' обозначает энергию H, выраженную через новые переменные q', p'.

Для доказательства рассмотрим бесконечно малое изменение, испытываемое «функцией преобразования» S при произвольных бесконечно малых изменениях или вариациях $\delta q_k'$, $\delta p_k'$ ее аргументов:

$$\delta S = \sum \frac{\partial S_k}{\partial q_k} \delta q_k + \sum \frac{\partial S}{\partial p_k'} \delta p_k' = \sum p_k \delta q_k + \sum q_k' \delta p_k'.$$

Беря производную от этой вариации по времени, имеем

$$\frac{d}{dt} \delta S = \sum \left(\frac{dp_k}{dt} \delta q_k + p_k \frac{d}{dt} \delta q_k \right) + \sum \left(\frac{dq_k'}{dt} \delta p_k' + q_k' \frac{d}{dt} \delta p_k' \right).$$

Операции вариирования (δ) и дифференцирования по времени $\left(\frac{d}{dt}\right)$ применительно к величинам, не зависящим явно от времени, *коммутативны*, т. е. могут производиться в любой последовательности без изменения результата. Мы можем поэтому переписать предыдущую формулу следующим образом:

$$\delta \frac{d}{dt} S = \sum (\dot{p}_k \delta q_k + p_k \delta \dot{q}_k) + \sum (\dot{q}_k' \delta p_k' + q_k' \delta \dot{p}_k').$$

С другой стороны, мы имеем

$$\frac{dS}{dt} = \sum \frac{\partial S}{\partial q_k} \frac{dq_k}{dt} + \sum \frac{\partial S}{\partial p_k'} \frac{dp_k'}{dt} = \sum p_k \dot{q}_k + \sum q_k' \dot{p}_k'$$

и, следовательно,

$$\delta \frac{dS}{dt} = \sum (p_k \delta \dot{q}_k + \delta p_k \dot{q}_k) + \sum (q_k' \delta \dot{p}_k' + \delta q_k' \dot{p}_k').$$

Вычитая это равенство из предыдущего, получаем

$$\sum (\dot{p}_k \delta q_k - \dot{q}_k \delta p_k) + \sum (\dot{q}_k' \delta p_k' - \dot{p}_k' \delta q_k') = 0$$

или, в виду уравнений (17a),

$$\sum (\dot{q}_k' \delta p_k' - \dot{p}_k' \delta q_k') = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \delta q_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} \delta p_k \right) = \delta H.$$

Если гамильтонову функцию H выразить через новые переменные p', q', то, положив $H(p, q) = H'(p', q')$, имеем

$$\delta H = \delta H' = \sum \left(\frac{\partial H'}{\partial p_k'} \delta p_k' + \frac{\partial H'}{\partial q_k'} \delta q_k' \right).$$

Так как предыдущее равенство должно выполняться *тождественно* относительно вариаций δq, δp и соответствующих вариаций $\delta q'$, $\delta p'$, то коэффициенты при вариациях одних и тех же переменных q', p' в обоих выражениях для δH должны быть равны; эти равенства образуют систему преобразованных канонических уравнений (17b).

Координаты q' называются *циклическими* в том случае, если H от них не зависит, представляя собой функцию одних лишь импульсов. При этом условии (17b) непосредственно интегрируются, давая

$$\dot{p}_k' = 0, \quad \text{т. е.} \quad p_k' = \text{const},$$

и

$$\dot{q}_k' = \text{const}, \quad \text{т. е.} \quad q_k' = \alpha_k t + \beta_k.$$

Мы видим, следовательно, что интегрирование канонических уравнений (17a) сводится к нахождению функции S, определяющей контактное преобразование к циклическим координатам.

Поскольку прямоугольные координаты всех материальных точек, образующих рассматриваемую систему, сохраняют *конечные* значения, они должны быть *периодическими* функциями циклических координат, содержащими соответствующие импульсы p_k' в качестве постоянных параметров. Это значит, что изменению каждой из координат q_k' на определенную (минимальную) величину $\Delta q_k'$ — при *постоянстве остальных* — соответствует возвращение всей системы в исходную конфигурацию. В частности, циклические координаты могут быть выбраны таким образом, чтобы все интервалы периодичности $\Delta q_k'$ были равны 1.

Такого рода циклические координаты обычно называют *угловыми переменными* и обозначают через $w_1, \ldots w_s$, соответствующие им импульсы называются переменными действия (Wirkungsvariable) и обозначаются буквами $I_1, I_2, \ldots I_s$.

При этом любая однозначная функция прямоугольных координат и соответствующих импульсов может быть разложена в s-кратный ряд Фурье вида

$$F(x_1, \ldots z_N; p_{1x}, \ldots p_{Nz}) = \sum_{n_1, \ldots n_s} B_{n_1, n_2, \ldots n_s} e^{i 2\pi (n_1 w_1 + n_2 w_2 + \ldots n_s w_s)}, \qquad (18)$$

где $n_1, n_2 \ldots n_s$ суть целые числа, а коэффициенты $B_{n_1, n_2, \ldots n_s}$ представляют собой определенные функции импульсов $I_1, \ldots I_s$.

Последние, выраженные через координаты и импульсы q, p при помощи уравнений (17), с $q_k' = w$ и $p_k' = I_k$, составляют совокупность s независимых первых интегралов движения. При этом энергия H является определенной функцией этих величин $W(I, I_2 \ldots I_s)$.

Производные ее по импульсам $\frac{\partial W}{\partial I_k}$ равны, согласно (17b),

$$\frac{dw_k}{dt} = \nu_k = \text{const},$$

откуда следует, что

$$w_k = \nu_k t + \delta_k,$$

где δ_k обозначает некоторые постоянные «фазы».

Подставляя эти выражения для угловых координат в формулу (18), мы приходим к формуле (16), где

$$A_{n_1, n_2, \ldots n_s} = B_{n_1 n_2, \ldots n_s} e^{i2\pi(n_1\delta_1 + n_2\delta_2 + \ldots + n_s\delta_s)}. \tag{18a}$$

Таким образом, фундаментальные частоты квази-периодического движения, совершаемого системой $\nu_1, \ldots \nu_s$ могут быть определены как скорости угловых координат или как производные энергии W по соответствующим постоянным импульсам I. Для иллюстрации этих результатов мы рассмотрим простейший случай движения одной материальной точки в одном измерении, например по оси x между точками x_1 и x_2, находящимися на конечном расстоянии друг от друга $(a = x_2 - x_1)$.

В этом случае условно-периодическое движение сводится к чисто периодическому, ввиду наличия одной лишь фундаментальной частоты ν. Для нахождения функции $S(q, I)$, так называемой функции действия (Wirkungsfunktion), мы имеем уравнения:

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}, \quad w = \frac{\partial S}{\partial I} \qquad (q = x). \tag{19}$$

Поскольку импульс I является величиной постоянной, его можно трактовать как некоторый параметр и положить

$$S = \int p dq, \tag{19a}$$

причем исходный импульс p должен быть выражен как функция координаты q. Эта функция непосредственно определяется из уравнения сохранения энергии

$$\frac{1}{2m} p^2 + U(q) = W,$$

так что мы получаем

$$S = \int \pm \sqrt{2m[W - U(q)]}\, dq. \tag{20}$$

Легко видеть, что радикал должен быть взят со знаком $+$, если $dq > 0$, и $-$, если $dq < 0$. При этом колебанию $q = x$ от x_1 до x_2 и обратно соответствует изменение S на величину (так называемый «модуль периодичности»)

$$\Delta S = \oint \sqrt{2m(W - U)}\, dq = 2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(W - U)}\, dq. \tag{20a}$$

Таким образом «действие» S оказывается многозначной функцией координаты q, изменяющейся на ΔS при каждом полном колебании q в интервале (x_1, x_2).

Дифференцируя ΔS по энергии W, которая играет роль параметра в интеграле, (20a) имеем

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial W} = \oint \frac{m}{\sqrt{2m(W - U)}} = \oint \frac{m}{p}\, dq$$

или, так как $p = m\frac{dq}{dt}$,

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial W} = \oint dt = \tau = \frac{1}{\nu},$$

где τ представляет собой период колебаний, а ν их частоту. Отсюда видно, что импульс I может быть определен в рассматриваемом случае как модуль периодичности ΔS $\left(\text{так как мы должны иметь } \frac{\partial W}{\partial I} = \nu\right)$.

Дифференцируя далее по W самую функцию S, мы имеем, согласно (20)

$$\frac{\partial S}{\partial W} = \int \pm \frac{m}{p}\, dq = t + \text{const}$$

или, так как $\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{dS}{\partial I}\frac{\partial I}{\partial W}$,

$$\frac{\partial S}{\partial I} = \frac{dW}{dI}(t + \text{const}) = \nu t + \delta = w.$$

Возвращаясь к общему случаю условно-периодического движения, мы видим, что, согласно формулам (18), (18а) и (16а), усреднение функции F по времени совершенно эквивалентно усреднению ее по всем угловым координатам, независимо друг от друга, в пределах (0, 1), соответствующих интервалам периодичности. Мы можем, следовательно, положить

$$\overline{F} = \int_0^1 \cdots \int_0^1 F(w, I)\, dw_1, \ldots dw_s = B_{0,0,\ldots 0}. \tag{21}$$

Согласно формуле Якоби о преобразовании кратных интегралов, мы можем перейти теперь от угловых координат к исходным (которые, в частности, могут совпадать с прямоугольными) и переписать предыдущую формулу в виде

$$\overline{F} = \int \cdots \int F(q, I)\, D\, dq_1 \ldots dq_s, \tag{21a}$$

где интегрирование распространено по всей (конечной) области изменения координат, а D представляет собой функциональный определитель

$$D = \frac{\partial(w_1 \ldots w_s)}{\partial(q_1 \ldots q_s)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial I_1 \partial q_1}, & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial I_1 \partial q_s} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & & \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & & \\ \frac{\partial^2 S}{\partial I_s \partial q_1}, & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial I_s \partial q_s} \end{vmatrix}, \tag{21b}$$

согласно второй группе уравнений (17) (при $q' = w$ и $p' = I$). Интеграл (21а) может быть определен, как среднее значение функции F в конфигурационном «пространстве», т. е. в пространстве, образуемом одними лишь координатами $q_1, \ldots q_s$, при том условии, что вероятность различных конфигураций пропорциональна выражению (21b).

Заметим, что в случае одной степени свободы определитель D сводится к

$$\frac{\partial^2 S}{\partial I\, \partial q} = \frac{m}{p} = \frac{1}{\dot{q}},$$

т. е. оказывается обратно пропорциональным скорости частицы в соответствующей точке, как, конечно, и следовало ожидать.

Введем теперь некоторую функцию вида $f(I_1, \ldots I_s)$, интеграл которой по всевозможным значениям импульсов $I_1, \ldots I_s$ равнялся бы 1, и рассмотрим интеграл от произведения усредненной функции $\overline{F}$ на f по всем этим импульсам, т. е. величину

$$\overline{\overline{F}} = \int \cdots \int \overline{F} f\, dI_1 \ldots dI_s = \int \cdots \int \cdots \int F f D\, dI_1 \ldots dI_s\, dq_1 \ldots dq_s, \quad (22)$$

которую можно рассматривать в известном смысле, как дважды усредненную функцию F.

Принимая во внимание, что

$$\frac{\partial^2 S}{\partial I_k\, \partial q_l} = \frac{\partial p_l}{\partial I_k},$$

согласно первой группе уравнений (17), мы можем заменить интегрирование по импульсам I_k (22) интегрированием по первоначальным импульсам p, отбросив при этом множитель D.

Мы получаем таким образом

$$\overline{\overline{F}} = \int \cdots \int F(q, p) f(q, p) dq_1 \ldots dq_s dp_1 \ldots dp_s. \quad (22a)$$

Полагая в частности $F = 1$, имеем

$$\int \cdots \int f \cdot dq_1 \ldots dp_s = 1. \quad (22b)$$

Отсюда видно, что выражение $\overline{\overline{F}}$ можно трактовать как *среднее статистическое* значение функции F в стационарном континууме экземпляров данной системы с плотностью вида $f = f(I_1 \ldots I_s)$. В частном случае $f = Ce^{-\frac{H}{kT}}$ этот континуум сводится к каноническому множеству Гиббса.

Микроканоническое множество (рассматривавшееся Больцманом в связи с его эргодической гипотезой) получается, если считать функцию f отличной от нуля между двумя соседними энергетическими поверхностями $H = \text{const}$ и $H + \Delta H = \text{const}$ и затем перейти к пределу $\Delta H = 0$.

Параметры $I_1 \ldots I_s$ в качестве независимых интегралов движения могут быть заменены совокупностью s других параметров $K_1, \ldots K_{s-1}, K_s$, из которых последний представляет собой энергию. Поскольку все K должны являться определенными функциями всех I (и наоборот), мы могли бы заменить интегрирование по $I_1, \ldots I_s$ в формуле (22) интегрированием по параметрам K, введя при этом дополнительный множитель

$$\frac{\partial (I_1, \ldots, I_s)}{\partial (K_1, \ldots, K_s)}.$$

Пользуясь предыдущим выражением Гиббса для функции f, мы могли бы соответственно этому переписать формулу (22) в виде

$$\overline{\overline{F}} = \frac{\int F e^{-\frac{H}{kT}} \Omega dH}{\int e^{-\frac{H}{kT}} \Omega dH}, \tag{23}$$

где

$$\Omega = \int \cdots \int \Delta dK_1 \ldots dK_{s-1} dq_1 \ldots dq_s \tag{23a}$$

и

$$\Delta = \frac{\partial (p_1, \ldots, p_s)}{\partial (I_1, \ldots, I_s)} \cdot \frac{\partial (I_1, \ldots, I_s)}{\partial (K_1, \ldots, K_s)} = \frac{\partial (p_1, \ldots, p_s)}{\partial (K_1, \ldots, K_s)} \cdot \tag{23b}$$

Величина ΩdH представляет собой очевидно меру числа различных микроскопических состояний, энергия которых заключена в промежутке между H и $H+dH$.

Итак, мы показали, что среднее статистическое, соответствующее равной вероятности всех микроскопических состояний с данной энергией, не совпадает со средним хронологическим для «замкнутой» системы, т. е. что квази-эргодическая гипотеза в случае условно-периодического движения системы, изолированной от внешнего мира, не оправдывается.

Для того же, чтобы она оправдывалась в случае системы, не вполне изолированной от внешнего мира, *необходимо допустить, что все значения импульсов $I_1, \ldots I_s$, соответствующие данному значению энергии, встречаются одинаково часто и притом изменяются несогласованно,* т. е. независимо друг от друга.

В третьей части мы увидим, что этот результат получает чрезвычайно простой и ясный смысл в новой статистической теории, основанной на современной квантовой механике. Здесь необходимо отметить лишь следующие обстоятельства.

1. Несогласованность изменения параметров I, выражающаяся в эквивалентности усреднения по времени с усреднением по каждому из них в отдельности, предполагает особый характер возмущающих (внешних) сил, характер, который в настоящее время вряд ли можно уточнить. Аналогичную несогласованность мы встречаем при рассмотрении естественного (неполяризованного) света и, в частности, теплового излучения, где она выражается в неправильном изменении параметров, т. е. амплитуд и «начальных фаз» различных элементарных колебаний и обусловливает «некогерентность» последних.

Подобная некогерентность должна иметь место и в случае изменения параметров I, характеризующих движение сложной молекулярной системы, не вполне изолированной от внешнего мира.

2. Наряду с движением, которое воспринимается макроскопически как покой и описывается как состояние статистического равновесия, мы должны различать движение, которое связано с нарушением статистического равновесия или его восстановлением. В обоих случаях мы имеем дело с макроскопически констатируемыми изменениями. В первом случае они вызываются энергичным и кратковременным воздействием извне, выражающимся в более или менее быстром и согласованном изменении параметров I, в противоположность тому слабому внешнему действию, которое не прекращается и в состоянии

статистического равновесия. Во втором случае изменение состояния системы, т. е. приближение этого состояния к статистически равновесному, может совершаться самопроизвольно, без видимого вмешательства внешних сил, путем так называемого «необратимого процесса». Я думаю, однако, что корнем этой необратимости (т. е. неприменимости теоремы Пуанкаре — Цермело о возвращении системы в состояние, сколь угодно близкое к исходному) является непрекращающееся слабое внешнее воздействие, о котором мы только что говорили в связи со статистическим равновесием, и которое постепенно ликвидирует «согласованность» в значениях параметров I, вызванную предшествующим воздействием, которое привело к нарушению статистического равновесия.

Мне кажется, что только с этой точки зрения можно интерпретировать различие между флюктуациями в состоянии равновесия и макроскопическими нарушениями последнего, — различие, которое в теории Больцмана трактуется как кажущееся, т. е. как количественное, а не качественное. А между тем сущность статистической механики заключается именно в сопоставлении или, вернее, противопоставлении микроскопической и макроскопической точек зрения на молекулярные явления.

ГЛАВА VII

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФЛЮКТУАЦИЙ

§ 1. Статистическое определение энтропии газа на основе теории Гиббса

Вернемся снова к случаю простейшей молекулярной системы — квази-идеального газа — и примем во внимание все те распределения, при которых полная энергия газа (без учета взаимной энергии частиц)

$$H = \sum_{k=1}^{l} n_k W_k$$

заключена в некотором промежутке между H и $H + dH$. Сумма всех значений величины $\Delta\Gamma$ для распределений, удовлетворяющих этому условию, может быть очевидно представлена в виде

$$\sum_{dH} (\Delta\Gamma)_{n_1 \ldots n_l} = \Omega(H)\, dH. \tag{1}$$

Эта сумма сводится практически лишь к тем «главным» членам, для которых «вероятность» или «статистический вес» $\Delta\Gamma$ имеет максимальное значение, совместимое с предыдущим условием, т. е. тем членам, которым соответствует наиболее вероятное распределение $n_1, n_2, \ldots n_l$ с энергией, равной H или близкой к H. Как мы уже знаем из главы III, § 3, таким распределением является распределение Максвелла — Больцмана, выражаемое формулой (79) гл. VI.

Произведение величины $\Omega(H)$ на множитель Гиббса $e^{-\frac{H}{kT}}$ представляет собой функцию энергии, которая при возрастании H сначала быстро возрастает, а затем убывает, образуя более или менее острый максимум при некотором значении $H = H_0$, зависящем от выбора температуры T. Этому значению соответствует, с точки зрения Гиббса, совокупность наиболее часто встречающихся распределений с энергией, близкой к H_0.

Отсюда ясно, что среднее значение какой-либо функции F от координат и импульсов всех частиц — или, что сводится к тому же самому, от чисел распределения $n_1 \ldots n_l$ — должно приблизительно совпадать со средним значением той же самой функции для различных распределений, которые соответствуют энергии, близкой к H_0. Другими сло-

вами, среднее статистическое в каноническом множестве Гиббса должно практически совпадать со средним в микроканоническом множестве с энергией H_0, соответствующей максимуму произведения $e^{-\frac{H}{kT}}\Omega(H)$.

В случае самой энергии это среднее значение H совпадает с наиболее вероятным H_0. То же самое относится к ряду других величин, но далеко не ко всем. Так, например, среднее значение квадрата флюктуации $(H-\overline{H})^2$ очевидно отлично от квадрата наиболее вероятного значения, которое равно нулю.

Заметим, что те величины, средние значения которых могут интересовать нас в случае газа, состоящего из одинаковых частиц, инвариантны по отношению к перестановкам этих частиц между собой. Поэтому они могут быть всегда представлены в виде

$$F(q_1 \dots q_{3N};\ p_1 \dots p_{3N}) = F(n_1, n_2, \dots n_l),$$

а их средние значения могут быть вычислены как по общей формуле:

$$\overline{F} = \frac{\int F e^{-\frac{H}{kT}}\, d\Gamma}{\int e^{-\frac{H}{kT}}\, d\Gamma}, \tag{2}$$

применимой к любой системе, так и по специальной формуле

$$\overline{F} = \frac{\int e^{-\frac{H}{kT}}\, dH \sum\limits_{(dH)} F(n_1, \dots n_l)\,(\Delta\Gamma)_{n_1, \dots n_l}}{\int e^{-\frac{H}{kT}}\, dH \sum\limits_{(dH)} (\Delta\Gamma)_{n_1, \dots n_l}}, \tag{2a}$$

относящейся к случаю квази-идеального газа, или же по эквивалентной ей формуле

$$\overline{F} = \frac{\sum\limits_{H \cong H_0} F(n_1, \dots n_l)\,(\Delta\Gamma)_{n_1, \dots n_l}}{\sum\limits_{H \cong H_0} (\Delta\Gamma)_{n_1, \dots n_l}} \tag{2b}$$

для микроканонического множества с энергией, близкой к H_0.

В случае функции F, зависящей от одной лишь энергии, можно заменить формулу (2) следующей:

$$\overline{F(H)} = \frac{\int e^{-\frac{H}{kT}} F(H)\,\Omega(H)\, dH}{\int e^{-\frac{H}{kT}} \Omega(H)\, dH}. \tag{3}$$

При этом величина $\Omega(H)$ может быть определена, согласно (1), как производная по энергии от интеграла $\int d\Gamma$, равного объему всей той

части фазового пространства, для которой энергия меньше или равна заданному значению H. Другими словами, величину $\Omega(H)$ можно определить как величину поверхности $H=\text{const}$. Эти определения остаются в силе для совершенно произвольной системы частиц, не допускающей возможности (ввиду взаимодействия между частицами) замены бесконечно малых элементов $d\gamma^{(i)}$ конечными γ_k.

Чтобы составить себе некоторое представление о функции $\Omega(H)$, мы рассмотрим ее для простейшего частного случая, а именно для идеального газа *при отсутствии внешних сил*, помимо тех, которыми определяется занимаемый им объем V. Энергия H сводится при этом к сумме одних лишь кинетических энергий и может быть написана в виде:

$$H=\frac{1}{2m}(p_1^2+p_2^2+\ldots+p_s^2), \tag{4}$$

где m — масса одной частицы, а $s=3N$ — число степеней свободы; величины $p_1,\ldots,p_s$ представляют собой слагающие импульсов разных частиц по прямоугольным осям x, y, z ($p_1=p_{x1},\ldots,p_{3N}=p_{zN}$).

Уравнение $H=\text{const}$ можно рассматривать, с геометрической точки зрения, как уравнение поверхности шара с радиусом $R=\sqrt{2mH}$ в пространстве s измерений с прямоугольными координатами $p_0,\ldots,p_s$.

Объем этого шара, как функции R и s, может быть найден проще всего из соображений размерности. А именно, считая, что R имеет размерность длины и что объем в пространстве s измерений имеет размерность длины в степени s, мы можем представить интересующий нас объем в виде $\text{const}\cdot R^s=\text{const}\,H^{\frac{s}{2}}$.

Отсюда, дифференцируя по H и опуская коэффициент пропорциональности, который все равно сокращается при вычислении средних значений по формуле (3), получаем

$$\Omega\sim H^{\frac{s}{2}-1};\quad (s=3N \tag{5}$$

Этот результат необходимо, вообще говоря, восполнить учетом объема газа V, который появляется в выражении

$$\int d\Gamma=\int_0^H \Omega dH,$$

при интегрировании по координатам всех частиц в виде V^N. Исправленное таким образом выражение для Ω имеет вид:

$$\Omega=\text{const}\cdot V^N H^{\frac{3}{2}N-1}, \tag{5a}$$

где постоянная (const) зависит лишь от числа частиц N.

Умножая Ω на $e^{-\alpha H}\left(\alpha=\frac{1}{kT}\right)$, мы получаем некоторую функцию $G(H$, которая при малых значениях H чрезвычайно быстро возрастает, примерно как $H^{\frac{3}{2}N-1}$, а при больших — чрезвычайно быстро убывает,

примерно как $e^{-\alpha H}$. Максимум ее лежит в точке $H=H_0$, определяемой условием

$$\frac{dG}{dH}=0,$$

или

$$\frac{d}{dH}\lg G=0,$$

т. е.

$$H_0=\left(\frac{3}{2}N-1\right)kT.$$

Это выражение при больших значениях N практически совпадает со средним значением энергии

$$\overline{H}=\frac{3}{2}NkT,$$

которое непосредственно получается по формуле (2) в связи с (4) или из (3) в связи с (5а).

Заметим, что это среднее значение соответствует средней энергии $\frac{3}{2}kT$ на каждую частицу или $\frac{1}{2}kT$ на каждую степень свободы, представленную квадратичным членом в выражении энергии, в согласии с результатом, полученным нами раньше.

Приблизительное представление о характере функции G вблизи максимума, в частности о высоте и ширине последнего, можно себе составить, разлагая $\lg G$ в ряд Тэйлора по степеням разности $H-H_0$.

Ограничиваясь квадратичными членами, т. е. малыми значениями этой разности, и принимая во внимание равенство нулю первой производной в точке H_0, мы получаем при этом

$$\lg G(H)=\lg G(H_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2\lg G}{dH^2}\right)_0(H-H_0)^2,$$

или, так как

$$\lg G=\text{const}+\left(\frac{3}{2}N-1\right)\lg H-\alpha H$$

и

$$\left(\frac{3}{2}N-1\right)\frac{1}{H_0}=\alpha,$$

т. е.

$$\lg G(H)=\text{const}+\left(\frac{3}{2}N-1\right)\left[\lg\frac{H_0}{e}-\frac{1}{2H_0^2}(H-H_0)^2\right],$$

$$G(H)=G_0\,e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\left(\frac{3}{2}N-1\right)(kT)^2}}. \tag{6}$$

Таким образом вблизи своего максимума G_0 функция $G=e^{-\frac{H}{kT}}\Omega(H)$ может быть представлена в виде гауссовой кривой с шириной порядка

$$\Delta H_0=\sqrt{\left(\frac{3}{2}N-1\right)}\,kT. \tag{6а}$$

Что касается высоты максимума, то она определяется, по порядку величины, выражением

$$V^N H_0^{\frac{3}{2}N-1} e^{-\frac{H_0}{kT}} = V^N \left(\frac{H_0}{e}\right)^{\frac{3}{2}N-1}$$

или

$$G \approx \left[V \left(kT \frac{3}{2} \frac{N}{e} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N, \tag{6b}$$

чрезвычайно быстро возрастая с числом частиц N.

Впрочем, абсолютное значение этого максимума не играет существенной роли; гораздо более существенной характеристикой его является его «острота» или относительная ширина, которая определяется формулой

$$\frac{\Delta H_0}{H_0} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}N-1}}. \tag{6c}$$

Мы видим, следовательно, что в случае идеального газа функция G имеет тем более острый максимум, чем больше число частиц (хотя эффективная ширина этого максимума и возрастает с увеличением N).

Заметим, что величина ΔH_0 совпадает со средней квадратичной флюктуацией в каноническом множестве. Это обстоятельство непосредственно вытекает из формулы

$$\overline{(H-\overline{H})^2} = \frac{\int (H-\overline{H})^2 G(H)\, dH}{\int G(H)\, dH},$$

если отождествить $\overline{H}$ с H_0 и воспользоваться приближенным выражением (6) для G. К тому же результату приводит вычисление H и $H-\overline{H}$ по точной формуле (2).

Введенная выше функция $\Omega(H)$ имеет в случае газа чрезвычайно простой статистический смысл, представляя собой меру вероятности или статистического веса наиболее вероятных распределений $n_1, \ldots n_l$ с энергией, близкой к H (напомним, что сумма, стоящая в левой части равенства (1), сводится практически лишь к главным членам, т. е. членам, соответствующим распределениям, близким к наиболее вероятному). Отсюда следует, что логарифм $\Omega(H)$, умноженный на постоянную Больцмана k, должен равняться, с точностью до некоторой несущественной аддитивной постоянной, *энтропии* газа. И действительно, пользуясь выражением (5а) для Ω, имеем

$$k \lg \Omega = \left(\frac{3}{2}N - 1\right) k \lg H + Nk \lg V + \text{const},$$

что совпадает с уже известным нам [(29) гл. IV] выражением для энтропии S одноатомного газа с объемом V и температурой T, если

отбросить 1 по сравнению с громадным числом $\frac{3}{2}N$, ввести теплоемкость газа (при постоянном объеме)

$$c_V=\frac{3}{2}Nk=\frac{3}{2}R$$

и положить

$$H=\frac{3}{2}NkT.$$

Последняя формула относится, строго говоря, лишь к «экстремальному» или «среднему» значению

$$H=H_0=\overline{H}.$$

Мы можем, следовательно, отождествить функцию $k\lg\Omega(H)$ с энтропией газа, находящегося в статистическом равновесии лишь только при $H=H_0$. Представляется, однако, вполне естественным обобщить понятие энтропии на случай $H\neq H_0$ при заданной температуре T, определив ее попрежнему формулой

$$\eta=k\lg\Omega(H)+\text{const} \tag{7}$$

и относя ее к состояниям, отклоняющимся от состояния равновесия.

Мы видели выше, что функция $\Omega(H)$ равна производной по H от объема $\int d\Gamma=\Gamma(H)$ всей той области фазового пространства, которая заключена внутри поверхности $H=\text{const}$ (т. е. для точек которой энергия не превышает данного значения H). В рассматриваемом случае $\Gamma(H)$ отличается от Ω лишь добавочным множителем порядка H. Таким образом, при определении энтропии представляется возможным заменить функцию Ω функцией $\Gamma(H)$, т. е. положить

$$\eta=k\lg\Gamma(H)+\text{const}, \tag{7a}$$

что сводится к замене множителя $\left(\frac{3}{2}N-1\right)$ в предыдущем выражении для η через $\frac{3}{2}N$ (в соответствии с фактическим значением теплоемкости). При больших значениях числа N логарифмы величин Ω и Γ (если не самые эти величины) можно считать тождественными.

§ 2. Основные термодинамические величины для произвольной молекулярной системы

Предыдущее определение энтропии, как функции энергии и различных макроскопических параметров, характеризующих действующие на систему внешние силы, может быть распространено на какие угодно молекулярные системы. Заметим, что объем является одним из таких «внешних» параметров, связанным с силовым полем специального типа, соответствующим постоянному значению потенциальной энергии внутри некоторой поверхности и практически бесконечно большому увеличению этой энергии при переходе через эту поверхность изнутри наружу.

Принимая во внимание определение функции G как произведения $e^{-\frac{H}{kT}}$ на $\Omega(H)$, имеем

$$G = e^{-\frac{H - kT \lg \Omega}{kT}}$$

или

$$G = e^{-\frac{\Psi(H)}{kT}}, \tag{8}$$

где

$$\Psi(H) = H - T\eta. \tag{8a}$$

Эта функция называется *свободной энергией* системы. Поскольку G имеет резкий максимум при $H = H_0$, свободная энергия должна при этом принимать некоторое *минимальное значение*

$$\Psi_0 = -kT \lg G_0.$$

Подставляя сюда выражение (6b) для G_0, мы получаем уже выведенное нами раньше (глава V, § 5) выражение для свободной энергии газа в функции объема и температуры:

$$\Psi_0 = -c_V T \lg T - RT \lg V + \text{const}.$$

При $H \neq H_0$ мы можем воспользоваться для G приближенным выражением (6), которое дает в связи с (8a)

$$\Psi \simeq \Psi_0 + \frac{(H - H_0)^2}{3NkT} = \Psi_0 + \frac{(H - H)^2}{2H_0}. \tag{9}$$

Отсюда следует

$$\int G\, dH = e^{-\frac{\Psi_0}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2H_0 kT}} d\xi$$

или

$$\int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma \approx \sqrt{2\pi H_0 kT}\; e^{-\frac{\Psi_0}{kT}} = \sqrt{\pi}\, \Delta H_0\, e^{-\frac{\Psi_0}{kT}}. \tag{9a}$$

Эти соотношения могут быть также распространены на произвольную молекулярную систему, поскольку функция G всегда имеет острый максимум (тем более острый, чем больше число частиц). Эффективная ширина максимума ΔH_0 должна, конечно, зависеть от специальных особенностей системы, однако, она всегда должна сохранять примерно один и тот же порядок величины $\sqrt{H_0 kT} \simeq \sqrt{N} \cdot kT$. Отсюда следует, что логарифмом ее можно пренебречь по сравнению с величиной H_0, которая содержит N не только под знаком логарифма, но и в виде множителя.

Таким образом, свободную энергию Ψ_0, соответствующую состоянию статистического равновесия при температуре T, можно практически отождествить с величиной F, определяемой формулой

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma, \tag{10}$$

т. е.

$$F = -kT \lg Z, \tag{10a}$$

где

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma \tag{10b}$$

так называемый «статистический интеграл» рассматриваемой системы, причем интегрирование распространяется по всему фазовому пространству. Этот статистический интеграл[1] представляет собою функцию температуры и других термодинамических параметров (например, объема или давления), характеризующих рассматриваемую систему с макроскопической точки зрения. Как мы увидим ниже, этой функцией определяются все другие макроскопические величины, характеризующие свойства системы в состоянии равновесия.

В дальнейшем под свободной энергией мы будем обычно понимать именно эту величину. Ее можно рассматривать *как минимальное значение свободной энергии, определяемой формулой* (8а).

Вместе с тем состояние равновесия можно определить *как состояние, соответствующее минимуму свободной энергии при данной температуре* (а также данном объеме и т. д.).

Заметим, что условие

$$\Psi = \min \quad \text{при} \quad T = \text{const} \tag{11}$$

совершенно эквивалентно условию

$$H = \min \quad \text{при} \quad \eta = \text{const} \tag{11a}$$

или

$$\eta = \max \quad \text{при} \quad H = \text{const}. \tag{11b}$$

Последнее условие является наиболее обычным (и хронологически первым) критерием статистического или термодинамического равновесия. В случае газообразной системы оно сводится к максимуму вероятности для равновесного распределения $n_1, \ldots n_l$.

В общем случае произвольной системы энтропию можно также трактовать как меру вероятности; при этом, однако, поскольку частицы находятся в интенсивном взаимодействии друг с другом, коллективное состояние системы нельзя описывать как то или иное распределение частиц по индивидуальным состояниям.

В дальнейшем мы будем иметь в виду лишь те значения H, η и Ψ, которые относятся и к состоянию равновесия (при данной температуре T), т. е., следовательно,

$$H = H_0, \quad \eta = \eta_0 = k \lg \Omega(H_0)$$

[1] Zustandsintegral немецких авторов или partition function английских.

и

$$\Psi = \Psi_0 = H_0 - T\eta_0.$$

При этом во избежание недоразумений мы будем обозначать их соответственно через E, S и F (пренебрегая разницей между F и Ψ). Заметим, что эти величины представляют собой функции макроскопического характера, т. е. зависят лишь от таких «макроскопических» параметров, как температура, объем и т. д., между тем как H, η, Ψ являются функциями макроскопического или смешанного характера, зависящими, помимо указанных параметров, также от микроскопических переменных, т. е. координат и импульсов всех частиц рассматриваемой системы.

Как уже упоминалось выше, равновесное значение энергии $H = E$ может быть определено не только как наиболее вероятное, но вместе с тем и как среднее, по формуле

$$E = \overline{H} = \frac{\int He^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma}.$$

Полагая $\frac{1}{kT} = \alpha$, мы можем представить его в виде

$$E = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \lg \int e^{-\alpha H} d\Gamma = \frac{\partial}{\partial \alpha}(\alpha F) = F + \alpha \frac{\partial F}{\partial \alpha}$$

или

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{12}$$

Сравнивая это равенство с формулой $\Psi = H - T\eta$ при $H = E$, $\eta = S$ и $\Psi = F$, мы получаем следующее выражение для энтропии (в состоянии равновесия) через свободную энергию:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{12a}$$

Соотношения (12) и (12a) уже были выведены нами в конце четвертой главы для частного случая идеального газа. Равным образом, в общем случае произвольной системы, находящейся под действием *внешнего* давления, последнее так же, как и в случае идеального газа, выражается через свободную энергию формулой

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}. \tag{12b}$$

Для вывода этой формулы необходимо несколько уточнить понятие внешнего давления.

Представим себе для простоты, что рассматриваемая система заключена в цилиндрическом сосуде с сечением Q и высотой a и что давление p создается поршнем, сжимающим систему. С микроскопической точки зрения действие поршня сводится к силам, которые испытывают частицы системы, находящиеся вблизи его поверхности. При этом внешняя сила, действующая на какую-либо, скажем k-ую частицу,

должна определяться потенциальной энергией вида $u(x_k - a)$, где x_k — координата частицы в направлении оси цилиндра, отсчитываемая от его дна, а a — координата поверхности поршня.

Само собой понятно, что область заметного изменения функции $u(x_k - a)$ ограничивается значениями x_k, близкими к a; при возрастании x_k от значения, несколько меньшего, чем a, к значению, равному a или несколько большему, она увеличивается от нуля (или какого-нибудь другого постоянного значения) практически до бесконечности. Этим обстоятельством и определяется непроницаемость поршня или ограниченность объема $V = Qa$, занимаемого системой.

Полная энергия системы H как функция координат и импульсов может быть выражена в виде суммы $\sum_{k=1}^{N} u(x_k - a)$ и некоторой величины H^0, которая не зависит от параметра a и, с точки зрения рассматриваемых нами внешних сил, не представляет интереса.

Результирующая всех этих сил в направлении положительной оси x, т. е. в направлении возрастания расстояния a, определяется формулой

$$f = -\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial u(x_k - a)}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial}{\partial a} u(x_k - a) = \frac{\partial}{\partial a} \sum_{k=1}^{N} u(x_k - a)$$

или

$$f = \frac{\partial H}{\partial a},$$

так как H^0, согласно предположению, не зависит от a.

Заметим, что рассматриваемая сила соответствует вполне определенной конфигурации системы, т. е. вполне определенным значениям координат всех частиц $q_1 = x_1, \ldots q_{3N} = Z_N$.

С макроскопической точки зрения нас интересует не эта «мгновенная» сила, но лишь ее *среднее* значение для всевозможных микроскопических состояний. Это среднее значение может быть представлено в виде

$$\bar{f} = -\bar{p}Q,$$

где $\bar{p}$ и обозначает *среднюю* силу, действующую на единицу площади в отрицательном направлении оси x и не позволяющую молекулам преодолеть преграду, установленную в плоскости $x = a$. Само собой понятно, что в состоянии статистического равновесия оно уравновешивается в среднем давлением, производимым самой системой на единицу площади поршня. Замечая, что произведение Qa равно объему сосуда V, мы получаем, следовательно,

$$\bar{p} = -\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}$$

или, согласно общему определению статистического среднего,

$$\bar{p} = -\frac{\int \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\alpha H} d\Gamma}{\int e^{-\alpha H} d\Gamma} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial V} \lg \int e^{-\alpha H} d\Gamma,$$

т. е.

$$\overline{p}=\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial V}\lg e^{-\alpha F}=-\frac{\partial F}{\partial V}$$

в согласии с (12b).

Необходимо подчеркнуть, что среднее значение микроскопического давления $-\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}$ отнюдь не совпадает со значением $-\frac{\partial E}{\partial V}$, соответствующим замене микроскопической энергии H ее средним значением $H_0=\overline{H}=E$.

В самом деле, согласно определению, мы имеем

$$E=\overline{H}=\frac{\int He^{-\alpha H}\,d\Gamma}{\int e^{-\alpha H}\,d\Gamma}=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial E}{\partial V}=\frac{\partial F}{\partial V}-T\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T}.$$

Отсюда видно, что величины $\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}$ и $\frac{\partial E}{\partial V}$, вообще говоря, совершенно отличны друг от друга.

Так, например, в случае идеального газа энергия E не зависит от объема, представляя собой функцию одной лишь температуры, так что

$$\frac{\partial E}{\partial V}=0,$$

между тем как производная от свободной энергии по объему равна в этом случае

$$\frac{\partial F}{\partial V}=-\frac{RT}{V}$$

в соответствии с уравнением состояния идеального газа $pV=RT$.

Следует отметить то обстоятельство, что при вычислении свободной энергии по формуле (10) зависимость энергии H от «внешней» координаты a, определяющей занимаемый системой объем $V=Qa$, может не приниматься во внимание явным образом.

Потенциальная энергия соответствующих внешних сил $U_a(x)=\sum_k u(x_k-a)$, равная, по условию, нулю при $x_k<a$ и бесконечности при $x_k\geqslant a$, выпадает из H в первом случае и обращает $e^{-\frac{H}{kT}}$ в нуль во втором, тем самым ограничивая интегрирование по x_k верхним пределом a.

При всяком ином характере внешних сил, соответствующих более плавному возрастанию потенциальной энергии частиц с координатой x_k, понятие объема, занимаемого системой, утрачивает определенный смысл и значение, и свободная энергия F, определяемая формулой (10), оказывается функцией других макроскопических параметров, характе-

ризующих действие внешних сил. Так, например, в случае сил тяжести мы имеем, направляя ось x вверх,

$$u = mg \sum x_k$$

и, следовательно,

$$Z = \int e^{-\frac{H^0 + mg\sum x_k}{kT}} d\Gamma, \tag{13}$$

где m масса одной частицы, а g ускорение силы тяжести. При отсутствии каких-либо добавочных сил, препятствующих движению частиц вверх, интегрирование по координатам x_k ничем не ограничивается. При этом величина Z оказывается функцией T и g. То же самое относится и к свободной энергии, определяемой формулой (10а).

Дифференцируя последнюю по g, получаем

$$\frac{\partial F}{\partial g} = -\frac{kT}{Z}\frac{\partial Z}{\partial g} = \frac{m\int (\Sigma x_k) e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma},$$

т. е.

$$\frac{\partial F}{\partial g} = m\Sigma x_k = MX, \tag{13а}$$

где M — масса всего газа, а X высота его центра тяжести (по отношению к некоторому неизменному уровню).

Зная зависимость F от температуры, можно с помощью этой формулы вычислить «тепловое расширение» тела, т. е. увеличение высоты его центра тяжести с повышением температуры.

В частном случае столба газа, состоящего из N молекул, мы имеем $Z = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}\left(\frac{kT}{mg}\right)^N$, т. е. согласно (10а)

$$F = -\frac{3}{2}NkT \lg 2\pi mkT + NkT \lg (mg),$$

откуда следует

$$MX = \frac{NkT}{g}$$

или

$$X = \frac{kT}{mg}.$$

Таким образом, высота центра тяжести оказывается в этом случае прямо пропорциональной температуре. Этот результат можно, конечно, получить непосредственным применением формулы Лапласа.

Особый интерес представляет другой частный случай внешних сил, именно *постоянного* внешнего давления, оказываемого на рассматриваемую систему через подвижную границу, в частности, через *подвижный* поршень, которым она отделяется от внешнего мира. Выше мы уже рассматривали этот случай, но с несколько другой

точки зрения. А именно, мы считали поршень *неподвижным* и вычисляли *среднее* давление, которое он испытывает со стороны рассматриваемой системы, равное сумме сил отталкивания, оказываемых ею при приближении к этому поршню. Рассмотрим теперь этот же вопрос, исходя из представления о том, что поршень находится под вполне определенным внешним давлением pQ, которое лишь в среднем уравновешивается давлением, оказываемым частицами системы, причем расстояние его от дна a, или — что то же самое — объем газа $V=Q\bar{a}$, колеблется около некоторого среднего значения $\bar{V}=Q\bar{a}$.

Для вычисления последнего, исходя из свободной энергии системы F, необходимо определить F как функцию T и p (а не V), с помощью формулы (10a), присоединив при этом к координатам частиц координату поршня a, а также и его импульс $m\dot{a}=b$ (впрочем, последний не играет существенной роли и, как мы увидим ниже, может быть отброшен).

Статистический интеграл, характеризующий систему в целом (с присоединением к ней поршня), может быть представлен в виде

$$Z^*=\int\int\int e^{-\frac{H+pQa+\frac{1}{2M}b^2}{kT}}\,d\Gamma\,da\,db$$

или

$$Z^*=\int\int Z(V)e^{-\frac{pQa+\frac{1}{2M}b^2}{kT}}\,da\,db,$$

где $Z(V)$ прежнее значение статистического интеграла, соответствующее вполне определенному положению поршня, т. е. вполне определенному значению объема $V=Qa$. Заменяя $Z(V)$ через $e^{-\frac{F(V)}{kT}}$, интегрируя по b и заменяя a через $\frac{V}{Q}$, получим

$$Z^*=\frac{(2\pi kTM)^{\frac{1}{2}}}{Q}\int e^{-\frac{F(V)+pV}{kT}}\,dV.$$

Этому новому определению статистического интеграла соответствует новое определение свободной энергии по формуле $F^*=-kT\lg Z^*$, причем F^* является функцией не V, а p. Соотношение между функциями $F^*(p)$ и $F(V)$, определяемое формулой

$$e^{-\frac{F^*}{kT}}=\frac{(2\pi MkT)^{\frac{1}{2}}}{Q}\int e^{-\frac{F(V)+pV}{kT}}\,dV,$$

может быть приведено к более простому виду, если принять во внимание то обстоятельство, что при постоянном значении p функция $F(V)+pV$ имеет резко выраженный максимум при некотором среднем (или наиболее вероятном) значении объема $V=\bar{V}$, которому по формуле (12b), т. е. $\bar{p}=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{V=\bar{V}}$, соответствует среднее давле-

ние, равное приложенному давлению p. В самом деле, при этом условии производная от функции $F(V)+pV$ по V (при $p=\text{const}$) обращается в нуль, что̀, как нетрудно убедиться, соответствует *минимуму* этой функции и, следовательно, максимуму показательной функции $e^{-\frac{F(V)+pV}{kT}}$. Обозначая эффективную ширину этого максимума через ΔV, получаем

$$e^{-\frac{F^*(p)}{kT}} = e^{-\frac{F(\overline{V})+p\overline{V}}{kT}} \lambda,$$

где

$$\lambda = \frac{(2\pi MkT)^{\frac{1}{2}}}{Q} \Delta V$$

безразмерная величина, точное значение которой, как мы сейчас увидим, не играет существенной роли.

Логарифмируя предыдущее равенство и пренебрегая величиной $kT \lg \lambda$, ввиду ее относительной малости, а также независимости от V или p, получаем

$$F^*(p) = F(\overline{V}) + p\overline{V}. \tag{14}$$

Это соотношение может быть также заменено следующим:

$$F(V) = F^*(\bar{p}) - \bar{p}V, \tag{14a}$$

если исходить из определения свободной энергии как функции объема V.

Среднее значение объема $\overline{V}$, соответствующее состоянию равновесия (т. е. равенству между давлением p, действующим на поршень, и давлением, производимым на последний в противоположную сторону рассматриваемой системой), может быть вычислено по формуле

$$\overline{V} = \frac{\int V e^{-\frac{H^*}{kT}} d\Gamma^*}{\int e^{-\frac{H^*}{kT}} d\Gamma^*} = \frac{\int V e^{-\frac{H+pV}{kT}} d\Gamma^*}{\int e^{-\frac{H+pV}{kT}} d\Gamma^*}.$$

Замечая, что числитель может быть представлен в виде

$$-kT \frac{\partial}{\partial p} \int e^{-\frac{H+pV}{kT}} d\Gamma^* = -kT \frac{\partial Z^*}{\partial p},$$

имеем

$$\overline{V} = -\frac{kT}{Z^*} \frac{\partial Z^*}{\partial p} = -kT \frac{\partial}{\partial p} \lg Z^*$$

или, так как

$$\lg Z^* = -\frac{F^*}{kT},$$

$$\overline{V} = \frac{\partial F^*}{\partial p}. \tag{15}$$

Этот результат можно также вывести из соотношения (14) в связи с формулой $p=-\frac{\partial F}{\partial V}$. В самом деле, составляя полный дифференциал от F^*, имеем

$$dF^*=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T dV+pdV+Vdp$$

или, так как

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T+p=0,$$

и

$$a\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S,$$

$$dF^*=-SdT+Vdp.$$

Отсюда вытекают формула (15) и формула

$$S=-\left(\frac{\partial\Gamma^*}{\partial T}\right)_p \tag{15a}$$

для энтропии как функции температуры и давления.

Вычисляя аналогичным образом среднее значение энергии $\overline{H}^*$, получаем для нее следующее выражение:

$$\overline{H}^*=\frac{\frac{\partial}{\partial\alpha}\int e^{-\alpha H^*}d\Gamma^*}{\int e^{-\alpha H^*}d\Gamma^*}=\frac{\partial}{\partial\alpha}\lg Z^*=\frac{\partial}{\partial\alpha}(\alpha F^*),$$

т. е.

$$W=\overline{H}^*=F^*-T\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_p=F^*+TS. \tag{15b}$$

Функция $W(T,p)=E+pV$ называется «теплосодержанием» системы или *энтальпией*. Мы видим, следовательно, что она выражается через F^* совершенно так же, как внутренняя энергия $E=\overline{H}$ через F. Заметим, что полный дифференциал ее может быть описан в виде

$$dW=\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial F^*}{\partial P}\right)_T dp+SdT+TdS$$

или, так как

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_p+S=0,$$

$$dW=TdS+Vdp. \tag{15c}$$

Отсюда следует, что по отношению к переменным S и p энтальпия играет такую же роль, как свободная энергия F^* по отношению к T и p (или свободная энергия F по отношению к T и V).

§ 3. Статистическое определение внешней работы и количества теплоты; второе начало термодинамики

Объем и давление представляют собой «сопряженные» параметры в том смысле, что произведение давления на дифференциал объема равно работе, совершаемой системой против действующих на нее

внешних сил при «квази-статическом» процессе, характеризуемом равенством между средним давлением, производимым системой, и внешним давлением p. Наряду с объемом и давлением, равновесное состояние системы характеризуется, с макроскопической точки зрения, рядом других параметров аналогичного типа, причем каждому «экстенсивному» параметру a_i, аналогичному объему, соответствует «интенсивный» параметр A_i, аналогичный давлению.[1] Связь между этими параметрами, или, вернее, между одним из них и средним значением другого, определяется соотношениями

$$\overline{A_i} = -\overline{\frac{\partial H}{\partial a_i}} = -\frac{\partial F}{\partial a_i} \tag{16}$$

или

$$\overline{a_i} = \overline{\frac{\partial H^*}{\partial A_i}} = \frac{\partial F^*}{\partial A_i}, \tag{16a}$$

где F представляет собой свободную энергию молекулярной системы при фиксированных значениях экстенсивных параметров, $a_1, a_2, \ldots$, а F^* — свободную энергию «расширенной» системы при фиксированных значениях интенсивных параметров $A_1, A_2, \ldots$. Эти функции связаны друг с другом соотношением

$$F^*(A_1, A_2, \ldots) = F(a_1, a_2, \ldots) + \sum_i A_i a_i, \tag{17}$$

где, в случае фиксированных значений a_i, под A_i следует подразумевать соответствующие средние значения (16), а под величинами a_i, в случае фиксированных значений A_i, — средние значения (16а). При заданных значениях $a_1, a_2, \ldots$ условия равновесия рассматриваемой системы, т. е. равенства $A_1 = \overline{A_1}$, $A_2 = \overline{A_2}$ и т. д., сводятся к минимуму величины

$$F(a_1, a_2, \ldots) = F^*(A_1, A_2, \ldots) - \sum_i A_i a_i \tag{17a}$$

как функции интенсивных параметров (A), а при заданных значениях этих интенсивных параметров условия равновесия, в виде равенств $a_1 = \overline{a_1}$, $a_2 = \overline{a_2}$ и т. д., вытекают из условия минимума величины (17), как функции параметров $a_1, a_2, \ldots$.

Вместо того, чтобы пользоваться, при макроскопическом описании системы, *только* экстенсивными или *только* интенсивными параметрами, можно одни степени свободы характеризовать экстенсивными параметрами, а другие — интенсивными. Мы приходим, таким образом, к «смешанному» выражению для свободной энергии

$$F_i(a_1, a_2, \ldots a_i, A_{i+1}, A_{i+2}, \ldots A_n),$$

частные производные которого по $a_1, a_2, \ldots$ дают средние значения величин $-A_1, -A_2 \ldots$, а частные производные по $A_{i+1}, A_{i+2}, \ldots$ — средние значения величин $a_{i+1}, a_{i+2}, \ldots a_n$.

[1] Экстенсивными параметрами называются такие, которые при одном и том же состоянии системы пропорциональны числу образующих ее частиц. Интенсивные параметры от этого числа не зависят.

Функция F_i связана с рассмотренной нами ранее функцией $F_n = F(a_1, a_2, \ldots a_n)$ соотношениями $F_i = F_n + \sum_{k=i}^{n} A_k a_k$, а с функцией $F^*(A_1, A_2, \ldots A_n) = F_0$ — соотношением $F_i = F_0 - \sum_{k=1}^{i} A_k a_k$.

Не останавливаясь на более подробном развитии этих формальных соотношений, вернемся к рассмотрению физического смысла функций $F = F_n$ и $F^* = F_0$ и связанных с ними параметров a и A.

Что касается функции F, которая обычно подразумевается под названием «свободной энергии», то, как это явствует из равенств $\overline{\frac{\partial H}{\partial a_i}} = \frac{\partial F}{\partial a_i}$, уменьшение ее, при бесконечно малом изменении экстенсивного параметра a_i и неизменности всех остальных, в том числе и *температуры* T, т. е. произведение $-\frac{\partial F}{\partial a_i} da_i$, представляет собой среднее значение внешней работы, совершаемой системой при изотермическом переходе *без нарушения статистического равновесия*, из макроскопического состояния, характеризуемого исходным значением параметра a_i в бесконечно близкое состояние, соответствующее изменению a_i на da_i. Переходы такого рода — как бесконечно-малые, так и конечные — называются «обратимыми» или «квази-статическими», так как они допускают возвращение системы из нового состояния в исходное, представляя собой *не реальные* процессы, обусловленные нарушением равновесия и состоящие в приближении к последнему, но *виртуальные* процессы, заключающиеся в *смещении* равновесия без его нарушения.

Реальные процессы тем меньше отклоняются от квази-статических, т. е. являются тем более близкими к обратимым, чем медленнее они протекают. Условием этой медленности, связанной с незначительным нарушением равновесия, является малая величина отклонения величины A_i от соответствующих равновесных значений $\overline{A_i}$. Величины A_i, как это явствует из их определения по формулам $A_i = -\overline{\frac{\partial H}{\partial a_i}}$, представляют собой средние значения обобщенных сил, которые должны действовать на систему извне для того, чтобы обеспечить неизменность значений соответствующих экстенсивных параметров a_i. Эти средние значения, в случае равновесного состояния системы, совпадают по величине и противоположны по знаку силам, которые она сама оказывает на преграды, отграничивающие ее от внешнего мира. Если при $A_i = \overline{A_i}$ система находится в равновесии и если «внутренняя» сила $\overline{A_i}$, обусловленная расположением частиц системы и их тепловым движением, стремится увеличить параметр a_i, то для того, чтобы фактически вызвать возрастание a_i, необходимо обеспечить хотя бы небольшое превышение $\overline{A_i}$ над величиной силы A_i (при учете знака, последняя равна $-A_i$). Но при таких условиях работа, совершаемая системой *против внешней силы* $A_i da_i$, окажется *меньше*, чем в случае квази-статического процесса, характеризуемого равенством $A_i = \overline{A_i}$. К тому же результату мы приходим в противоположном случае, когда сила $\overline{A_i}$ стремится уменьшить a_i или когда мы рассматриваем процесс, связанный с уменьшением a_i.

Таким образом, произведение $\bar{A}_i\,da_i$ представляет собой *максимальное* значение работы, совершаемой системой против действующих на нее внешних сил, при условии неизменности остальных параметров a и температуры.

Аналогичным образом сумма $\sum \bar{A}_i\,da_i$ — представляет собой, при соответствующих знаках дифференциалов параметров a, максимальную работу, совершаемую системой против всех действующих на нее внешних сил A_i (или $-A_i$), при условии постоянства температуры. Эта максимальная работа, осуществляемая в случае изотермического обратимого (квази-статического) процесса, измеряется уменьшением свободной энергии F, которая, таким образом, по отношению к изотермическим процессам этого рода играет такую же роль, как *потенциальная энергия в случае обычных механических процессов.*[1]

Отсюда, в частности, следует, что условие равновесия молекулярной системы, при наличии заданных внешних сил A_i (или $-A_i$), заключается в *минимуме функции* $F^*(A_1, A_2, \ldots) = F(a_1, a_2, \ldots) + \sum A_i a_i$, как это уже указывалось выше. Заметим, что эта функция называется обычно *термодинамическим потенциалом* системы и обозначается буквой Ф. При заданных значениях параметров $a_1, a_2, \ldots$ условие равновесия системы заключается в минимуме функции $\Phi(A_1, A_2, \ldots) - \sum A_i a_i$, т. е. $F(a_1, a_2, \ldots)$. Эти условия равновесия, связанные с рассмотрением одних лишь макроскопических параметров и квазистатических процессов, не следует смешивать с более общими условиями, относящимися к микроскопическим величинам и необратимым процессам или флюктуациям (см. ниже).

В термодинамике, наряду с внешней работой, совершаемой системой против внешних сил, существенную роль играет *количество теплоты*, сообщаемое системе при квази-статических процессах, связанных, вообще говоря, с изменением ее температуры.

Количество тепла может быть определено с помощью равенства

$$dQ = dE + \sum A_i\,da_i, \tag{18}$$

в котором E обозначает внутреннюю энергию системы и которое относится к квази-статическому процессу, ввиду чего величины $\bar{A}_i$ заменены через A_i.

Равенство (18) выражает «первое начало» термодинамики, т. е. закон сохранения энергии, в связи с определением «количества теплоты» как тепловой энергии, сообщаемой телу извне.

Полагая в (18) $E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$, согласно (12), и $A_i = -\frac{\partial F}{\partial a_i}$, получаем

$$dQ = dF - dT\frac{\partial F}{\partial T} - Td\frac{\partial F}{\partial T} - \sum \frac{\partial F}{\partial a_i}\,da_i$$

[1] Мы увидим ниже, что в случае *адиабатических* процессов аналогичную роль играет *полная* энергия системы E, которая в общем случае выражается через F той же формулой (12), как и в частном случае, когда параметры a сводятся к объему, а параметры A к давлению.

или, так как

$$dF=\sum \frac{\partial T}{\partial a_i}\,da_i+\frac{\partial F}{\partial T}\,dT,$$

$$dQ=Td\left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right),$$

т. е.

$$dQ=T\,dS, \tag{19}$$

если определить величину S, как частную производную от свободной энергии по температуре с отрицательным знаком. Эта величина, уже введенная нами выше с помощью формулы (12а), представляет собой не что иное, как *энтропию* системы в состоянии равновесия. Равенство (19) выражает при этом «второе начало» термодинамики. Смысл этого «начала» заключается в том, что интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$, взятый для любой последовательности равновесных состояний системы, зависит только от начального и конечного состояния, т. е. может быть выражен как разность S_2-S_1 крайних значений некоторой функции состояния; последняя и называется энтропией.

Следует подчеркнуть, что при этом имеется в виду *обратимый* процесс. В случае процесса необратимого, связанного с нарушением равновесия, интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$, в тех случаях, когда он сохраняет смысл, т. е. когда системе, несмотря на отсутствие равновесия, можно приписать в каждый момент определенную температуру, оказывается всегда меньшим, чем приращение энтропии S_2-S_1. В частности, в случае необратимого *адиабатического* процесса, т. е. процесса, при котором система термически изолирована от внешнего мира (так что $dQ=0$), мы имеем $\int_1^2 \frac{dQ}{T}=0$, тогда как энтропия возрастает в результате приближения системы к равновесному состоянию. Заметим, что именно этот закон возрастания энтропии, т. е. стремление ее к максимальному значению, соответствующему состоянию равновесия, часто определяется как второе начало термодинамики; самое же существование энтропии как некоторой «функции состояния», разность значений которой для двух равновесных состояний S_2-S_1 равна «приведенному количеству теплоты» $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ для любого квазистатического перехода от одного из них к другому, доказывается на основании «второго начала» в вышеприведенной формулировке или же в эквивалентной ему формулировке о невозможности «perpetuum mobile второго рода». Под этим термином, как известно, подразумевается «вечный двигатель», работающий за счет теплоты заимствуемой из холодного резервуара и частично передаваемой горячему. Если температуру этих резервуаров обозначить через T_1 и $T_2(>T_1)$, а соответствующие количества теплоты через Q_1 и Q_2, то энтропия всей системы должна была бы измениться на $\frac{Q_2}{T_2}-\frac{Q_1}{T_1}$. В случае $Q_2<Q_1$ (условие совершения положительной работы) эта

величина имела бы отрицательный знак, — в противоречии с принципом возрастания энтропии, который требует, чтобы $\frac{Q_2}{T_2}-\frac{Q_1}{T_1}\geqslant 0$, т. е. $\frac{Q_2-Q_1}{Q_2}\geqslant\frac{T_2-T_1}{T_2}\geqslant 0$ (знак равенства относится к случаю квази-статического процесса).

Последнему соответствует максимальное значение коэффициента полезного действия, т. е. отношения полученной работы Q_2-Q_1 к количеству тепла, заимствованного из резервуара более высокой температуры Q_2, равное отношению $\frac{T_2-T_1}{T_2}$.

Следует отметить то обстоятельство, что рассматриваемый процесс переноса тепла от более горячего тела к более холодному с частичным использованием его для внешней работы может осуществляться квази-статическим образом лишь в том случае, если оба резервуара полностью изолированы друг от друга (а также от рабочего тела во время его адиабатического охлаждения) в тепловом отношении.

§ 4. Важнейшие дифференциальные соотношения термодинамики

Из формулы (12) и формул (16), представляющих собой обобщение (12), вытекает следующее выражение для полного дифференциала свободной энергии в случае квази-статического процесса:

$$dF=-S\,dT-\sum A_i\,da_i\quad(A_i=\overline{A}_i). \tag{20}$$

Заметим, что температура и энтропия представляют собой тепловые параметры, аналогичные динамическим параметрам A_i и a_i. При этом T является параметром интенсивным (подобно A_i), а S — экстенсивным (подобно a_i). Разница между динамическими и тепловыми параметрами заключается в том, что первые определяют совершаемую системой внешнюю работу $\sum A_i\,da_i$, а вторые — сообщаемое ей (при $a=\text{const}$) количество тепла $dQ=T\,dS$. Путем вторичного дифференцирования мы получаем, далее, следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_T=\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_a, \tag{20a}$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k}=\frac{\partial A_k}{\partial a_i}, \tag{20b}$$

на которых основываются главнейшие приложения термодинамики к вопросам равновесия в однородных системах. При этом предполагается, что величины S и A_i могут быть непосредственно измерены на опыте.

Наряду с соотношениями (20a) и (20b) весьма употребительны и другие, получающиеся аналогичным образом при замене свободной энергии одной из других связанных с ней функций, например, энергией E или энтропией S.

Дифференцируя равенство

$$F=E-TS,$$

получаем

$$dF = dE - T\,dS - S\,dT,$$

откуда следует, согласно (31),

$$dE = T\,dS - \sum A_i\,da_i. \tag{21}$$

Это равенство приводит к соотношениям:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_a, \quad A_i = \left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_S \tag{21a}$$

Отсюда, между прочим, видно, что силы A_i можно рассматривать как производные от полной энергии, а не от свободной энергии по соответствующим геометрическим параметрам, но не при постоянной температуре, а при постоянной энтропии.

Из формул (21a) вытекают соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a_i}\right)_S = -\left(\frac{\partial A_i}{\partial S}\right)_a, \tag{21b}$$

физический смысл которых будет рассмотрен ниже.

Равенство (21) можно переписать в виде

$$dW = T\,dS + \sum a_i\,dA_i, \tag{22}$$

где $W(S, A) = E + \sum A_i a_i$ — теплосодержание рассматриваемой системы или ее «энтальпия» [в частном случае $a = V$ и $A = p$ это выражение сводится к $E + pV$, ср. формулу (15c)]. Из этого равенства вытекают соотношения $T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_A$, $a_i = \left(\frac{\partial W}{\partial A_i}\right)_S$ и далее

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A_i}\right)_S = \left(\frac{\partial a_i}{\partial S}\right)_A,$$

совершенно аналогичные соотношениям (21a). К интерпретации физического смысла этих соотношений, имеющих существенное принципиальное и практическое значение, мы вернемся ниже.

Заменяя $F(T, a)$ величиной $F^* = F + \sum A_i a_i = \Phi(T, A)$, называемой термодинамическим потенциалом, имеем, согласно (20),

$$d\Phi = -S\,dT + \sum a_i\,dA_i. \tag{23}$$

Отсюда следует

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_A, \quad a_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial A_i}\right)_T \tag{23a}$$

и далее

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)_T = -\left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_A, \quad \frac{\partial a_i}{\partial A_k} = \frac{\partial a_k}{\partial A_i}. \tag{23b}$$

Переписывая формулу (21) в виде

$$dS = \frac{dE + \sum A_i\, da_i}{T},$$

мы получаем аналогичным образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_a = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_E = \frac{A_i}{T}.$$

Из соотношения $dQ = T\,dS$ явствует, что произведение TdS можно определить при постоянстве параметров a_i как *теплоемкость* системы при постоянстве этих параметров, c_a, умноженную на связанное с рассматриваемым процессом бесконечно малое изменение температуры dT. Мы получаем, таким образом, следующее определение теплоемкости (при $a = \text{const}$):

$$c_a = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a,$$

или, согласно формуле

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a,$$

$$c_a = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}.$$

Дифференцируя c_a по одному из параметров a_i и принимая во внимание соотношение

$$\frac{\partial F}{\partial a_i} = -A_i,$$

получаем далее

$$\frac{\partial c_a}{\partial a_i} = T\frac{\partial^2 A_i}{\partial T^2}.$$

Если в частности a_i обозначает объем системы V, а A_i производимое ею внешнее давление p, то

$$\frac{\partial c_v}{\partial V} = T\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}.$$

Теплоемкость c_A при постоянных значениях динамических параметров (например, при постоянном давлении) выражается формулой

$$c_A = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A; \tag{24}$$

отсюда, согласно (23b), получаем

$$\frac{\partial c_A}{\partial A_i} = -T\left(\frac{\partial^2 a_i}{\partial T^2}\right)_A. \tag{24a}$$

Если в частности a_i обозначает объем V, а A_i — давление p, то эта формула принимает вид

$$\frac{\partial c_p}{\partial P} = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

В случае идеального газа мы имеем

$$pV = RT,$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

и, согласно предыдущей формуле, а также аналогичной формуле для $\frac{\partial c_v}{\partial V}$,

$$c_v = \text{const}; \quad c_p = \text{const}.$$

В случае реального газа, характеризуемого уравнением Ван дер Ваальса

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

мы имеем, так же, как и в случае идеального газа,

$$\frac{\partial c_v}{\partial V} = 0, \text{ т. е. } c_v = \text{const};$$

теплоемкость же при постоянном давлении оказывается при этом довольно сложной функцией давления (или объема).

Не останавливаясь на применении выведенных выше термодинамических соотношений к другим частным случаям, отметим еще одно соотношение, получающееся из выражения для дифференциала энтропии, если рассматривать последнюю как функцию параметров a_i и температуры. Мы имеем при этом

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a dT + \sum \frac{\partial S}{\partial a_i} da_i$$

или, согласно (23а) и (20а),

$$dS = \frac{c_a}{T} dT + \sum \frac{\partial A_i}{\partial T} da_i \tag{25}$$

и, следовательно,

$$dE = c_a dT + \sum \left(T \frac{\partial A_i}{\partial T} - A_i\right) da_i. \tag{25а}$$

Полагая $a_i = V$ и $A_i = p$, мы получаем, в частности,

$$dE = c_v dT + \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dV. \tag{26}$$

Отсюда видно, между прочим, что теплоемкость c_v может быть определена как частная производная от внутренней энергии по температуре при постоянном объеме. Пользуясь формулой

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

и соотношением $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, представляющим собой частный случай (20a) (при $a_i = V$ и $A_i = p$), получаем, далее, следующее общее выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{26a}$$

В случае идеального газа это соотношение сводится к известной формуле:

$$c_p = c_v + R$$

Установив связь энтропии с теплоемкостью, мы вернемся теперь к интерпретации физического смысла соотношений (21a), (21b) и (22a) для частного случая, когда параметры a сводятся к объему, а параметры A к давлению. В выражении $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ можно представить дифференциал энтропии ∂S (при $T = \text{const}$) в виде $\frac{\partial Q}{T}$, где ∂Q — скрытая теплота, которую нужно сообщить телу для того, чтобы при увеличении его объема на ∂V температура оставалась постоянной. Таким образом, скрытая теплота ΔQ_T, соответствующая изотермическому изменению объема на ΔV, выражается формулой

$$\Delta Q_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta V. \tag{27}$$

При $\frac{\partial p}{\partial T} > 0$ отношение $\frac{\Delta Q_T}{\Delta V}$ имеет положительный знак, а в противоположном, встречающемся у некоторых тел, случае с отрицательным коэффициентом расширения — отрицательный. Заметим, что из формул (23b) получается совершенно аналогичным образом соотношение $\Delta Q_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta p$, практически эквивалентное (27).

Переходя к соотношениям (21b), заметим, что в производной $\frac{\partial p}{\partial S_V}$ величину $(\partial S)_V$ можно переписать в виде $\frac{c_V}{T}(\partial T)_V$, где $(\partial T)_V$ представляет собой изменение температуры тела, компенсирующее влияние изменения давления на его объем. С другой стороны, величина $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V$ представляет собой изменение температуры ΔT_S при адиабатическом увеличении объема на ΔV. Таким образом, формула (21b) может быть переписана в виде

$$\Delta T_S = -\frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta V. \tag{27a}$$

Аналогичным образом формула (22a) может быть представлена в виде

$$\Delta T_S = \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \Delta p. \tag{27b}$$

Если, как это бывает обычно, величины $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ положительны, то, согласно предыдущим соотношениям, адиабатическое

расширение тела ($\Delta V > 0$, $\Delta p < 0$) должно сопровождаться его нагреванием, а адиабатическое сжатие ($\Delta V < 0$, $\Delta p > 0$) его охлаждением. Это изменение температуры вызывает в обоих случаях изменение того фактора, которым оно обусловлено (т. е. V или p), в противоположную сторону. Мы имеем здесь один из примеров того антагонистического соотношения между взаимодействующими факторами, которое характеризует системы, находящиеся в состоянии *устойчивого равновесия* и которое может быть выражено в общем виде следующим образом:

если возрастание A вызывает увеличение B, то возрастание B вызывает уменьшение A.

Этот принцип носит название принципа Лешателье-Брауна. Он оказывается справедливым в применении ко всяким устойчивым системам — как механическим, так и термодинамическим. Так, например, в случае маятника, висящего в положении устойчивого равновесия, он сводится к тому, что отклонение маятника от этого положения вызывает силу, стремящуюся уменьшить это отклонение. В случае устойчивого равновесия между жидкостью и ее насыщенным паром, мы получаем аналогичное антагонистическое соотношение между процессами нагревания и испарения: нагревание вызывает испарение, а испарение стремится вызвать охлаждение.

Заметим, что случай *неустойчивого* равновесия характеризуется противоположным «гармоническим» соотношением между взаимодействующими факторами (если A вызывает B, то B стремится вызвать $+A$). Примерами могут служить неустойчивое равновесие маятника в поле тяжести (если маятник поднять вверх, то малейшее отклонение от вертикального положения вызывает силу, стремящуюся увеличить это отклонение) или равновесие между капелькой жидкости и пересыщенным паром (незначительное испарение капли, т. е. уменьшение ее радиуса, вызывает тенденцию к дальнейшему испарению, а незначительное увеличение радиуса — тенденцию к дальнейшей конденсации пара; см. ниже гл. VIII, § 7).

§ 5. Термодинамика гетерогенных систем (фазовых равновесий)

Под гетерогенными системами подразумеваются обычно системы, состоящие из двух или более физически однородных частей, которые соприкасаются друг с другом вдоль некоторых поверхностей (или линий) раздела. Такие физически однородные системы называются «фазами». Поэтому более сложные системы, образованные их соединением друг с другом, следовало бы называть не гетерогенными, а «гетерофазными».

Понятие гетерогенности содержит в себе также представление о химической неоднородности, точнее о смешении нескольких химически разнородных веществ в пределах одной и той же фазы. Осложнения, обусловленные подобной химической неоднородностью, становятся особенно существенными, когда различные компоненты смеси могут химически реагировать друг с другом. Оставляя исследование этих осложнений до следующей главы, мы рассмотрим здесь вопрос о химически однородных гетерофазных системах.

В этом случае различные фазы состоят из одних и тех же неизменных частиц, причем отличия между ними сводятся к различию в характере относительного расположения этих частиц, определяющего агрегатное состояние соответствующих фаз (твердое, жидкое или

газообразное; различные «полиморфные» модификации кристаллического или жидкого состояния).

Рассмотрим, прежде всего, равновесие *двух* соприкасающихся фаз (например, жидкой и газообразной), которые мы будем обозначать индексами 1 и 2. Предположим для простоты, что состояние каждой из них определяется с макроскопической точки зрения только двумя параметрами — температурой и давлением p (в случае равновесия между двумя твердыми фазами последнее следовало бы заменить шестью компонентами упругих напряжений).

В случае изолированной однофазной системы эти две переменные являются независимыми друг от друга величинами, определяющими термодинамический потенциал тела Ф. Поскольку объем тела $V=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T$ при заданных значениях p и T пропорционален числу N образующих его частиц[1] (или грамм-молекул), то можно предположить $\Phi = N\varphi(p,T)$, где φ — функция от p и T, представляющая собой термодинамический потенциал одной частицы тела (так называемый молекулярный, молярный или «химический» потенциал).[2]

Потенциал двухфазной системы при плоской границе раздела между ними (см. ниже) может быть представлен в виде суммы потенциалов обеих фаз, т. е. в виде

$$\Phi = N_1\varphi_1 + N_2\varphi_2, \tag{28}$$

где φ_1 и φ_2 являются *различными* функциями T и p; в этом и выражается, с математической точки зрения, различие между обеими фазами.

Мы сейчас покажем, что условие равновесия образуемой ими двухфазной системы сводится к равенству численных значений обоих потенциалов, т. е. к уравнению

$$\varphi_1(T,p) = \varphi_2(T,p), \tag{29}$$

устанавливающему определенную зависимость между температурой и давлением. При этом предполагается, что температура и давление фаз, непосредственно соприкасающихся друг с другом, должны быть одинаковыми.

Для доказательства равенства (29) рассмотрим квази-статический процесс, заключающийся в переходе некоторого числа частиц ΔN из фазы 1 в фазу 2 при неизменных значениях T и p, и составим выражение для количества теплоты, поглощаемой системой при этом процессе:

$$T\Delta S = \Delta E + p\Delta V.$$

Здесь ΔS, ΔE и ΔV обозначают соответствующие изменения энтропии, энергии и объема всей системы.

Вводя молекулярные (или молярные) энтропии и объемы обеих фаз s_i, e_i и v_i $(i=1,2)$, имеем

$$\Delta S = (s_2 - s_1)\Delta N,\ \Delta E = (e_2 - e_1)\Delta N \text{ и } \Delta V = (v_2 - v_1)\Delta N;$$

[1] Эта пропорциональность может нарушаться лишь в случае чрезвычайно маленьких тел, состоящих из небольшого числа молекул.

[2] Пропорциональность Ф числу частиц N связана с интенсивным характером обоих параметров T и p. При замене p на V мы должны были бы рассматривать вместо Ф свободную энергию $F(T,V)$, зависимость которой от N не может быть выражена каким-либо простым образом.

после сокращения на ΔN получаем

$$e_1 - Ts_1 + pv_1 = e_2 - Ts_2 + pv_2,$$

т. е., по определению φ, равенство (29). К тому же самому результату можно придти, исходя из рассмотрения изменения потенциала (28) при переходе части вещества из одной фазы в другую, в связи с тем обстоятельством, что состояние статистического равновесия характеризуется *минимумом* Φ (при данных значениях T и p). Обозначим через δN число частиц, переходящих из одной фазы в другую. Полагая, следовательно, $\delta N_1 = -\delta N$ и $\delta N_2 = \delta N$, получаем для изменения суммарного потенциала обеих фаз выражение

$$\delta\Phi = \varphi_1 \delta N_1 + \varphi_2 \delta N_2 = (\varphi_2 - \varphi_1)\delta N.$$

Отсюда явствует, что при неравенстве φ_1 и φ_2 потенциал Φ должен уменьшаться при росте одной из фаз, для которой φ меньше, за счет другой, для которой φ больше. Другими словами, рассматриваемое вещество должно стремиться перейти целиком из одной фазы в другую. Равновесие между ними возможно, следовательно, лишь при условии $\varphi_1 = \varphi_2$.

Заметим, что разность $\varphi_1 - \varphi_2$ является мерой *тенденции* к переходу $1 \to 2$. Мы увидим ниже, что при отсутствии равновесия она является основным фактором, определяющим скорость этого перехода. Соотношение между изменением температуры и давления вдоль «кривой равновесия», определяемой равенством (21), может быть выражено в *дифференциальной форме* и в том случае, если вид функций φ_1 и φ_2 неизвестен. А именно, переходя от самих потенциалов к их дифференциалам, имеем, согласно общей формуле (24) гл. VII, при $a_i = V$ и $A_i = p$:

$$d\varphi = -S_1 dT + v_1 dp; \quad d\varphi_2 = -S_2 dT + v_2 dp.$$

Приравнивая оба дифференциала, получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} \tag{29a}$$

или, так как

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T},$$

где Q — скрытая теплота перехода $1 \to 2$ (отнесенная к соответствующему количеству вещества),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)}. \tag{30}$$

Эта формула известна под названием формулы Клаузиуса-Клапейрона. Она может быть получена — впрочем, недостаточно строгим образом — непосредственно из соотношения

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}$$

см. (31а) гл. VI], если положить в нем

$$\Delta S=(s_2-s_1)\Delta N=\frac{e}{T}\Delta n \text{ и } \Delta V=(v_2-v_1)\Delta N.$$

В случае равновесия между жидкостью (1) и ее паром (2) можно в первом приближении пренебречь объемом жидкости по сравнению с объемом пара, а последний трактовать как идеальный газ, т. е. положить:

$$v_2-v_1\approx\frac{RT}{p}.$$

Уравнение (30) сводится при этом к виду:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT}=\frac{Q}{RT^2}.$$

Если считать скрытую теплоту испарения Q величиной постоянной, то отсюда следует

$$p=\text{const}\,e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

В действительности при определении Q необходимо также принять во внимание внешнюю работу, связанную с испарением и равную

$$p(v_2-v_1)\approx RT,$$

если относить ее к единице массы. Вместо того, чтобы считать Q постоянной величиной, представляется поэтому более естественным положить

$$Q=Q_0+\Delta c_p T,$$

где Q_0 — значение Q при $T=0$, а Δc_p — разность теплоемкостей пара и жидкости. Мы получаем при этом уравнение

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT}=\frac{Q_0}{RT^2}+\frac{\Delta c_p}{RT},$$

из которого следует:

$$p=\text{const}\,T^{\frac{\Delta c_p}{R}}e^{-\frac{Q_0}{RT}}.$$

Вместо того, чтобы пользоваться дифференциальным уравнением Клаузиуса-Клапейрона для определения зависимости между p и T, можно для той же цели воспользоваться интегральным соотношением (29).

Уравнения (29) и (30) применимы к равновесию не только между жидкой и газообразной фазами, но, равным образом, к равновесию между твердой и газообразной фазами или между твердой и жидкой, или, наконец, между двумя различными кристаллическими модификациями одного и того же вещества в твердом состоянии. В последних двух случаях уравнение (30) рассматривается обычно как выражение, зависимости температуры перехода из одного состояния в другое

(например, плавления) от внешнего давления. Аналогичная интерпретация возможна и в случае равновесия системы газ — жидкость, если при этом иметь в виду *кипение* жидкости, т. е. переход ее в газообразное состояние не только на внешней поверхности, но и в объеме (в виде пузырьков пара).

Заметим, что в случае плавления или перехода из одной кристаллической модификации в другую изменение температуры перехода в ту или другую сторону при повышении давления зависит от того, какое из обоих состояний (1, 2) обладает большим удельным объемом. Так, например, в случае большинства тел плавление сопровождается увеличением объема. Соответственно этому повышение давления вызывает повышение температуры плавления.

Вода ведет себя в этом отношении аномальным образом, т. е. при плавлении льда объем его не увеличивается, а уменьшается; этому соответствует понижение температуры плавления льда с повышением давления.

Следует, впрочем, заметить, что это повышение крайне незначительно. Полагая $v=1$ для воды и $1,1$ — для льда и принимая во внимание, что скрытая теплота плавления составляет на 1 г 80 кал., т. е. $3{,}3\cdot 10^9$ эрга, мы получаем, согласно (30),

$$\frac{dT}{dp}=-\frac{273\cdot 0{,}1}{3{,}3\cdot 10^9}\approx -10^{-8}.$$

Здесь давление измеряется в «барах», т. е. в динах на $см^2$.

Переходя от бара к «атмосфере», т. е. единице, примерно, в миллион раз большей, мы получаем $\frac{dT}{dp}=-0.01$. Таким образом, при изменении давления на одну атмосферу температура таяния льда изменяется всего лишь на одну сотую градуса. Заметим, что при тех же условиях температура кипения воды изменяется (в противоположную сторону) на 20°.

Предположим теперь, что мы имеем дело не с двумя, а с *тремя* фазами одного и того же вещества, например льдом *1*, водой *2* и водяным паром *3*. При этом различные фазы могут соприкасаться друг с другом как попарно (вдоль некоторых поверхностей раздела), так и все три сразу (вдоль некоторой линии раздела). Записывая условия равновесия между *1* и *2* в виде равенства $\varphi_1=\varphi_2$, а условие равновесия между *2* и *3* в виде $\varphi_2=\varphi_3$, мы видим, что тем самым оказывается выполненным и условие равновесия *1* с *3*, выражаемое равенством $\varphi_1=\varphi_3$.

Это означает, что две фазы, находящиеся порознь в равновесии с некоторой третьей фазой, должны находиться в равновесии также и по отношению друг к другу.

Так как каждое из двух равенств $\varphi_1=\varphi_2$ и $\varphi_2=\varphi_3$ приводит к определенной зависимости между давлением и температурой, то совокупность обоих равенств удовлетворяется, вообще говоря, лишь при вполне определенном значении как температуры, так и давления.

Если изображать состояния системы точкой на диаграмме (p, T), то равновесие между всеми тремя фазами характеризуется вполне определенной «тройной точкой» $O(p_0, T_0)$, в которой пересекаются три кривые (p, T), характеризующие равновесие между различными парами соприкасающихся фаз и определяемые уравнениями (рис. 11):

$$\varphi_1=\varphi_2;\ \varphi_2=\varphi_3;\ \varphi_3=\varphi_1.$$

Из предыдущих соображений видно, что при наличии только лишь двух параметров, характеризующих состояние системы (температура и давление), равновесие химически однородной системы, состоящей из четырех и более фаз, является невозможным.

Сера, кристаллизующаяся в двух разных системах — ромбической и моноклинной, — может образовать четыре различные фазы (две твердые, жидкую и газообразную); однако в равновесии друг с другом могут находиться одновременно лишь две или три из этих фаз.

Каждой комбинации из трех фаз соответствует определенная тройная точка. При наличии трех или более параметров, характеризующих состояние однородной системы, оказывается возможным, хотя обычно лишь в очень узких пределах, сосуществование четырех и более различных фаз. Такими добавочными параметрами, помимо температуры и давления, могут быть, например, электрические и магнитные силы, поскольку они влияют (по-разному) на состояние различных фаз.

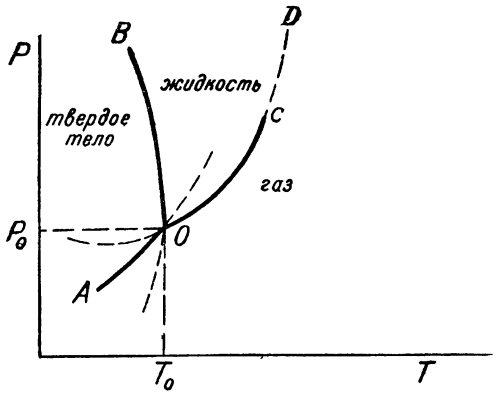


Рис. 11

Пограничная кривая между жидким и газообразным состоянием заканчивается в «критической» точке C (рис. 11), соответствующей критической температуре T_c и критическому давлению p_c. Обычное определение критической температуры как такой температуры, выше которой рассматриваемое вещество при любом внешнем давлении может находиться лишь в газообразном состоянии, в корне неправильно. Путем приложения достаточно большого давления можно любое вещество при температуре более высокой, чем критическая, привести в твердое, точнее кристаллическое состояние. Это обстоятельство, которое было экспериментально проверено в случае нескольких веществ с низкой критической температурой (как, например, водород и неон) Симоном и Бриджмэном, выражается графически (на диаграмме рис. 11) отсутствием верхней границы (подобной точке C) у кривой OB.

При $T > T_c$ или $p > p_c$ различие между жидкой и газообразной фазами исчезает: обе фазы сливаются в единую аморфную фазу, отличающуюся от «твердой» фазы отсутствием правильного кристаллического строения.

Этому слиянию обеих фаз предшествует (ниже критической точки) постепенное сближение их друг с другом: с приближением к критической точке вдоль кривой равновесия OC плотность жидкости уменьшается, а плотность пара возрастает. В критической точке обе плотности становятся одинаковыми. А так как все прочие отличия между обеими фазами связаны с различием их плотностей, то при совпадении последних обе фазы становятся тождественными.

Кристаллическая фаза остается отличной от аморфной, независимо от соотношения между их плотностями. Этому соответствует отсутствие критической точки на кривой OB. Подобная точка могла бы

существовать лишь в том случае, если бы уменьшение степени порядка в относительном расположении частиц при повышении температуры могло происходить *постепенно*.

Механические свойства кристаллических тел в сверхкритическом состоянии до сих пор не исследовались. Следует думать, что в этом состоянии они должны обладать чрезвычайно высокой пластичностью, обеспечивающей сходство их с жидкими телами.

§ 6. Фазовые равновесия и переходы второго рода

При рассмотрении условий равновесия между соприкасающимися фазами одного и того же вещества, мы предполагали выше, что эти фазы отличаются друг от друга *конечным* образом (характеризуемым скачком энтропии $s_2 - s_1$ и объема $v_2 - v_1$), т. е. что они не могут превращаться друг в друга *непрерывно*.

Это предположение, как мы только что видели, в ряде случаев оправдывается лишь в ограниченных пределах (например лишь ниже критической точки, — в случае жидкой и газообразной фазы). В природе существует, однако, множество таких превращений, которые протекают непрерывным образом, при *постепенном* изменении температуры или давления. Состояние вещества характеризуется в этом случае некоторым дополнительным параметром ξ, являющимся в состоянии равновесия функцией T и p. Если бы, например, превращение кристаллического твердого тела в аморфную жидкость могло происходить непрерывным образом (что фактически не имеет места), то параметр ξ можно было бы определить как «степень порядка», приписывая ему численные значения в пределах от 1 (полный порядок в идеальном кристалле) до 0 (полный беспорядок — в жидкости или газе).

Зная зависимость молекулярного потенциала от p, T и ξ, можно определить зависимость ξ от T и p в равновесном состоянии из условия $\varphi =$ минимум, т. е. $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = 0$ $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} > 0\right)$. При подстановке соответствующего равновесного значения $\xi = \bar{\xi}(p, T)$ в выражение для потенциала $\varphi(T, p, \xi)$ последний сводится к функции от одних лишь обычных параметров T и p. Таким образом, в конечном счете, параметр ξ может быть исключен из выражения φ в той области, где $\xi(T, p) > 0$. При этом функция φ в этой области оказывается существенно отличной от той, которая относится к области $\xi = 0$.

Обе области граничат вдоль кривой $\bar{\xi}(T, p) = 0$, аналогичной рассмотренным выше кривым равновесия между двумя соприкасающимися фазами одного и того же вещества. В последнем случае, однако, переход одной фазы в другую связан с *скачкообразным* изменением молекулярного объема v или энтропии S на *конечные* значения — при непрерывности потенциала φ, в первом же случае эти свойства или характеризующие их величины v и S изменяются, так же как и φ, *непрерывным* образом, тогда как скачкообразное изменение могут испытывать лишь частные производные по T и p.

Обозначим индексом 1 ту фазу, которая характеризуется конечными значениями параметра ξ, а индексом 2 — фазу, для которой этот параметр сохраняет значение 0 при любых T и p. Следует отметить, что понятие «фазы» имеет здесь существенно иной смысл, чем в рассмотренном ранее случае, поскольку первая фаза может пере-

ходить во вторую непрерывным образом при уменьшении ξ от 1 до 0. Переходы этого рода называются переходами «второго рода», в отличие от переходов «первого рода», связанных со скачкообразным изменением энтропии и объема; соответственно этому равновесие между обеими фазами при предельном значении $\bar{\xi}(T, p)=0$ называется «равновесием второго рода».

Функция $\bar{\xi}(T, p)$ определяется неявным образом из уравнения $\frac{\partial \varphi_1(T, p, \xi)}{\partial \xi}=0$; при подстановке ее в функцию φ_1 последняя принимает вид $\varphi_1[T, p, \bar{\xi}(T, p)]=\bar{\varphi}_1(T, p)$. В предельном случае $\bar{\xi}=0$ эта функция совпадает по своему численному значению с функцией $\varphi_2(T, p)$, представляющей собой потенциал второй «фазы» в случае, когда $\xi=0$ тождественно, хотя обе функции должны характеризоваться, вообще говоря, различной зависимостью от p и T. Уравнение $\bar{\xi}(T, p)=0$, определяющее равновесие между обеими фазами, должно, очевидно, совпадать с уравнением

$$\bar{\varphi}_1(T, p)=\varphi_2(T, p).$$

Дифференцируя последнее уравнение вдоль кривой равновесия, мы получаем, так же как и в предыдущем параграфе, соотношение

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s_2-\bar{s}_1}{v_2-\bar{v}_1},$$

где

$$\bar{s}_1=-\frac{\partial \bar{\varphi}_1}{\partial T} \quad \text{и} \quad \bar{v}_1=\frac{\partial \bar{\varphi}_1}{\partial p}.$$

Правая часть этого соотношения представляет собой в рассматриваемом случае неопределенность вида $\frac{0}{0}$. Для раскрытия ее мы должны заменить числитель и знаменатель их частными производными по T или по p. Вспоминая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{T}$ и $\frac{\partial S}{\partial p}=-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p}=-\frac{\partial v}{\partial T}$, мы получаем в первом случае

$$\frac{dp}{dT}=\frac{c_{p_2}-\bar{c}_{p_1}}{T\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}-\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)}, \tag{31}$$

а во втором

$$\frac{dp}{dT}=-\frac{\frac{\partial v_2}{\partial T}-\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial T}}{\frac{\partial v_2}{\partial p}-\frac{\partial v_1}{\partial p}}. \tag{31a}$$

Эти уравнения, полученные впервые Эренфестом (в 1931 г.), напоминают уравнение Клаузиуса—Клапейрона (30). При этом скрытая теплота перехода и изменение объема Δv заменяются в (31) скачком теплоемкости Δc_p и коэффициента теплового расширения $\alpha=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, а в (31а) — соответственно скачком α и коэффициента сжимаемости $\beta=-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ (т. е. обратным значением модуля сжимаемости K). Вводя

величины α и β (или K) и полагая $\bar{v}_1 = v_2 = v$, мы можем переписать предыдущие формулы в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{Tv}\frac{\Delta c_p}{\Delta\alpha} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}, \tag{32}$$

причем второе из этих равенств дает следующую связь между скачками c_p, α и β:

$$\Delta c_p = vT\frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\beta}. \tag{32а}$$

Эти соотношения были экспериментально проверены для ряда превращений рассматриваемого рода в твердых телах. Первым из них (в смысле времени открытия) является исчезновение ферромагнитных свойств у железа и подобных ему металлов при некоторой температуре T_c, называемой точкой Кюри, связанное с резким, *почти* скачкообразным уменьшением теплоемкости, которому, однако, предшествует гораздо более медленное возрастание ее на определенную величину. Совершенно сходные с этим явления наблюдаются в случае многих кристаллов, молекулы которых обладают постоянными электрическими моментами, при переходе их из состояния («фазы»), в котором эти моменты ориентированы (по отношению друг к другу и осям кристалла) правильным образом, в «дезориентированное» состояние («ориентационное плавление», гл. XV, § 4). То же самое относится к переходу ряда бинарных сплавов типа AuCu, из «упорядоченного» состояния с правильным чередованием атомов разного рода, в беспорядочное (гл. XV, § 3). Температура, при которой теплоемкость и связанные с ней величины достигают максимума (конечного или в некоторых случаях бесконечного), называется обычно «точкой Кюри», так же как и в случае исчезновения ферромагнетизма, или же λ-точкой.[1] При этом кривая $p = f(T)$, характеризующая зависимость температуры перехода от давления, называется λ-кривой, или линией точек «Кюри». Эта кривая играет по отношению к переходам второго рода такую же роль, как и кривая упругости насыщенного пара или кривая плавления по отношению к переходам обычного — первого — рода.

Как уже было отмечено выше, на опыте наблюдается, вообще говоря, не скачкообразное изменение величин c_p, α и β, а лишь более или менее быстрое *непрерывное* изменение их в небольшом интервале температуры (или давления), причем с повышением температуры (или уменьшением давления) эти величины сначала быстро возрастают, достигая максимума в λ-точке, а затем еще быстрее падают, возвращаясь к нормальному значению. Точка Кюри должна быть, следовательно, определена не как точка *скачка* величин c_p, α и β (при изменении T или p), а как точка «пика» (т. е. острого максимума или минимума) кривых, выражающих зависимость этих величин от T или p.

С этой точки зрения переходы второго рода можно рассматривать как обычные фазовые переходы (первого рода), происходящие, однако, не скачкообразно, а непрерывно, в конечном интервале температуры (при $p = \text{const}$) или давления (при $T = \text{const}$). При этом характеристика

[1] Название это происходит от сходства кривой, изображающей зависимость теплоемкости или коэффициента расширения от температуры, с греческой буквой λ (или Λ).

состояния вещества при помощи «структурного» параметра ξ, изменяющегося в пределах от 1 до 0, является недостаточной, так как и в области, где $\xi = 0$ тождественно, возможны изменения структуры, не принимавшиеся нами во внимание. Мы увидим ниже, что эти изменения могут быть охарактеризованы другим параметром того же типа, что и ξ, но определяющим степень порядка в строении не тела как целого, а определенных весьма малых его частей. Этот «ближний порядок», характеризующийся относительным расположением или ориентацией ближайших частиц, остается отличным от нуля и после исчезновения ξ, обращаясь в нуль лишь при предельном случае $T \to \infty$ или $p \to 0$.

С рассматриваемой точки зрения линия равновесия между двумя разными фазами должна быть заменена некоторой переходной областью с конечной шириной, внутри которой различие между обеими фазами не имеет смысла. Точки Кюри, расположенные в этой области, соответствуют лишь пиковым значениям величин c_p, α и β, т. е. максимальной скорости изменения свойств вещества с T и p. Заметим, что линия точек Кюри, так же как и линия равновесия между жидкой и газообразной фазами, может заканчиваться некоторой «критической точкой», при приближении к которой максимумы c_p, α и β постепенно сглаживаются, стремясь к нулю. Продолжением этой линии за пределы критической точки может служить линия пиковых значений производных этих величин по T и p.

Аналогичным образом, продолжением кривой равновесия между жидкой и газообразной фазами за пределы критической точки является кривая точек Кюри (прерывистая линия CD на рис. 11), при переходе через которую (вверх или направо) теплоемкость, коэффициент расширения и сжимаемость аморфной фазы проходят через более или менее резкие максимумы, т. е. которая разделяет диаграмму (T, p) на две «подфазы» аморфной фазы — жидкообразную и газоподобную. Дальнейшим продолжением этой линии может служить линия пиковых значений производных c_p, α и β по p и T и т. д.

Таким образом, понятия равновесия между разными фазами и перехода их друг в друга можно обобщить на равновесия и переходы разного *порядка* от 1 (для переходов 1-го рода) до ∞. Исследование этого вопроса дальше переходов второго порядка обычно не идет.

Как уже указывалось выше, при переходах второго порядка уменьшение величин c_p, α и β по обе стороны от пика является всегда одинаковым, если относить его к главной кривой, характеризующей изменение этих величин в зависимости от T или p при обычных условиях. На рис. 12a и 12b изображены кривые, характеризующие ход c_p вблизи λ-точки при изменении T и p; совершенно аналогичные кривые получаются для α и β. При этом пунктирные линии изображают нормальную зависимость c_p от T и p. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что спадание c_p (а также α и β) в сторону возрастания T или убывания p бывает всегда гораздо более стремительным, чем в противоположную сторону. Это обстоятельство создало неправильное представление о точках Кюри как точках, характеризующихся не *пиком,* а *скачком* величин c_p, α и β (рис. 12c). Если отбросить это представление и ввести в рассмотрение аномальное изменение этих величин по *обе* стороны от пика, то оказывается возможным трактовать переходы второго порядка как аналоги обычных фазовых переходов (первого порядка), отличающиеся от них только тем, что они происходят в некотором интервале температур

или давлений. Эта трактовка является особенно целесообразной в том случае, когда означенные интервалы достаточно узки (как это обычно бывает в действительности). Площадь кривой аномалии c_p, т. е. интеграл $\int (c_p - c_p^0)\,dT$, взятый по ширине температурного интервала аномального изменения c_p (c_p^0 — нормальное значение теплоемкости, определяемое пунктирной кривой на рис. 12а), можно при этом определить как теплоту перехода $Q_{1\,2}$, а интеграл $\int v(\alpha - \alpha^0)\,dT$, пропорциональный площади аномалии коэффициента теплового расширения, — как соответствующее изменение объема При этом зависимость температуры. Кюри от давления может быть определена приближенным образом с помощью обычной формулы Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\int v\,(\alpha - \alpha^0)\,dT}{\int \frac{1}{T}(c_p - c_p^0)\,dT}\,. \qquad (33)$$

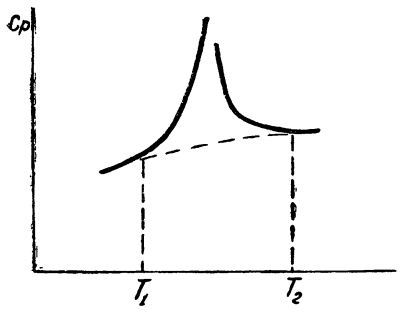


Рис. 12*a*.

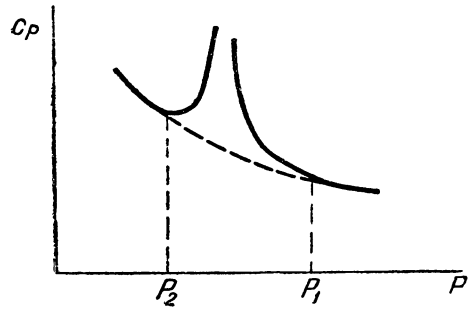


Рис. 12*b*.

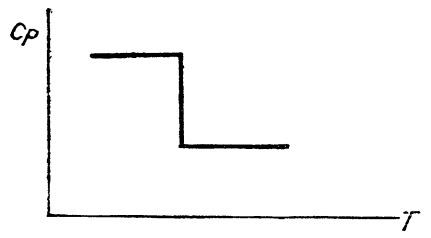


Рис. 12*c*.

Формулы (32) характеризуют зависимость T от p в тех случаях, когда подъем кривой c_p (T) слева от пика происходит сравнительно медленно, а падение — справа — очень быстро, т. е. когда эта кривая приближается к виду (12b). В тех же случаях, когда подъем ее является весьма крутым, в особенности когда c_p стремится к бесконечности в точке Кюри (что часто наблюдается в действительности), формулы (32) вообще утрачивают смысл, тогда как формула (33) становится достаточно точной.

Наоборот, обычный переход «первого рода» можно трактовать как предельный случай перехода второго рода, для которого интервал перехода стягивается до нуля. При этом теплоемкость, коэффициент расширения и сжимаемость испытывают скачок от нормального значения до бесконечности и обратно к нормальному значению, соответствующему новой фазе и более или менее близкому к первоначальному.

В последнее время рядом исследователей было показано, что процессу плавления, являющемуся типичным представителем перехо-

дов первого рода, предшествует (в интервале нескольких градусов) резкое возрастание величин c_p, α и β. Это явление, для которого введено название «предплавления», свидетельствует о том, что плавление представляет собой переход, осуществляющийся фактически не в определенной точке, как это принято считать, но, по крайней мере частично, в конечном, хотя и весьма узком интервале температуры (или давления). К этому же заключению приводит и рассмотрение вопроса о кристаллизации (которая фактически начинается еще в «жидкой фазе», см. главу XIV, § 6).

Мы видим, таким образом, что термодинамическая классификация переходов из одного состояния в другое и равновесий между соприкасающимися фазами, как переходов (или равновесий) первого и высших порядков, связанных с «разрывом», т. е. скачкообразным изменением тех или иных термодинамических величин, представляет собой схематизацию действительности. В действительности разрыв непрерывности имеет место, вообще говоря, лишь для *части* всего перехода, который подготовляется ниже (или выше) соответствующей температуры и заканчивается выше (или ниже) нее.

ГЛАВА VIII

БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА И ОБЩАЯ ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Обмен молекулами между соприкасающимися фазами и «большое каноническое распределение» Гиббса

В предыдущей главе мы ограничивались рассмотрением систем с однородным химическим составом, т. е. состоящих из молекул одного только сорта, называя эти системы гетерогенными в том случае, когда они распадаются на две или три различные фазы, соприкасающиеся друг с другом. В общем случае гетерогенных систем мы имеем дело не только с различными фазами, но и с различными *компонентами*, образованными молекулами различного химического состава, которые перемешаны друг с другом в пределах каждой фазы в определенной пропорции, при чем пропорции эти для различных фаз являются, вообще говоря, различными.

Таким образом, каждая фаза представляет собой смесь различных компонентов, причем одни и те же компоненты могут присутствовать в различных фазах, переходя из одной фазы в соприкасающуюся с ней другую.

В свою очередь, различные компоненты образованы, вообще говоря, совокупностью одних и тех же основных элементов (атомов), которые могут переходить из одной комбинации в другую.

Равновесие между различными (соприкасающимися) фазами заключается, с микроскопической точки зрения, в *непрерывном обмене их молекулами одного и того же сорта в равных количествах;* наряду с этим «физическим» равновесием мы имеем внутри каждой фазы «химическое» равновесие между различными компонентами, заключающееся в непрерывном распаде одних и образовании других компонентов, компенсируемом реакциями противоположного направления.

Наконец, на границах между соприкасающимися фазами мы встречаемся со своеобразными *поверхностными* явлениями, которые связаны со скоплением или разрежением тех или иных компонентов, под влиянием взаимодействия соприкасающихся фаз между собой.

Заметим, что проблема «физического» равновесия между соприкасающимися фазами гетерогенной системы возникает лишь постольку, поскольку разные фазы состоят, по крайней мере отчасти, из одинаковых молекул, могущих переходить из одной фазы в другую; в противном случае это равновесие сводится к тривиальному условию одинаковости температуры и давления. Точно так же о химическом равновесии внутри каждой фазы можно говорить лишь постольку,

поскольку образующие ее компоненты состоят, по крайней мере отчасти, из одинаковых атомов и, таким образом, могут переходить друг в друга.

Одним из простейших примеров гетерогенной системы является химически однородная система (1 компонент), состоящая из двух соприкасающихся фаз, например жидкой и газообразной.

Помимо процессов, происходящих внутри каждой из обеих фаз, мы должны принимать во внимание процессы, связанные с переходом одной из них в другую (т. е. процессы испарения жидкости и конденсации пара). Эти два противоположных процесса должны происходить одновременно. В том случае, если они происходят с одинаковой скоростью, количество жидкости и пара остается неизменным, и система представляется находящейся в состоянии макроскопического покоя. Таким образом, статистическое равновесие в двухфазной системе, соответствующее макроскопической неизменности последней, связано с обменом частиц между обеими фазами, обусловливаясь взаимной компенсацией противоположно направленных процессов, совершенно так же, как и статистическое равновесие внутри одной и той же фазы.

Другим весьма простым примером гетерогенной системы, состоящей из одной фазы, но из двух компонентов, способных переходить друг в друга, может служить газ, молекулы которого состоят из двух одинаковых атомов, при частичной диссоциации этих молекул, т. е. расчленении их на отдельные атомы.

Условием статистического равновесия является в этом случае равенство между числом молекул, распадающихся на атомы, и числом молекул, вновь образующихся за то же самое время путем воссоединения других атомов.

Теория статистического равновесия в однородной системе может быть построена, как было показано выше, путем разделения ее на более или менее одинаковые части, способные обмениваться энергией друг с другом (гл. VI, § 1), или путем рассмотрения ее как части некоторой более сложной системы с учетом обмена энергией между нею и остальными частями этой системы (гл. VI, § 2).

Последняя трактовка является особенно естественной в применении к отдельным фазам гетерогенной системы. Для полного описания статистического равновесия необходимо, однако, в этом случае принимать во внимание не только обмен энергией между соприкасающимися фазами, но также *обмен молекулами между ними* и, кроме того, *взаимное превращение молекул различных компонентов внутри каждой фазы.*

Рассмотрим многокомпонентную систему, состоящую из двух соприкасающихся фаз I и II. Энергия системы представляется, в основном, в виде суммы энергий обеих фаз, взятых в отдельности, H^{I} и H^{II}. Для получения полной энергии к этим двум частям нужно еще прибавить энергию взаимодействия между обеими фазами $H^{(\mathrm{I},\mathrm{II})}$. Эту взаимную энергию можно представлять себе локализованной в пограничном слое между обеими фазами. Если объемы их велики по сравнению с поверхностью раздела, то взаимную энергию можно учитывать лишь как причину обмена энергией между обеими фазами при соблюдении условия

$$H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}} = \mathrm{const}$$

(ср. гл. VI, § 1).

Аналогичным образом обстоит дело с *обменом материей*, т. е. молекулами, между обеими фазами. На первый взгляд представляется очевидным, что молекулы каждого (i-го) сорта должны быть распределены между обеими фазами так, чтобы сумма числа их в I и II фазах $N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}}$ имела постоянное значение. В действительности, однако, как уже упоминалось выше, в пограничном слое между обеими фазами может происходить скопление или разрежение различных компонентов, — так называемая положительная или отрицательная «адсорбция».[1] Избыток $N_i^{(\mathrm{I,II})}$ i-го компонента в пограничном слое определяется при этом по отношению к тому количеству, которое приходилось бы на этот слой, при учете конечной его толщины, в случае *неизменной концентрации* рассматриваемого компонента в пределах каждой из обеих фаз, вплоть до геометрической поверхности их соприкосновения. При таких условиях возможны не только положительные, но и отрицательные значения $N_i^{(\mathrm{I,II})}$.

Таким образом, строго постоянной остается лишь сумма

$$N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}} + N_i^{(\mathrm{I,II})}.$$

Однако, поскольку объемы обеих фаз велики по сравнению с поверхностью их соприкосновения, относящимися к этой поверхности числами $N_i^{(\mathrm{I,II})}$ можно пренебречь и положить с достаточной степенью точности $N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}} = \mathrm{const}$.

Поверхностные явления, связанные с взаимодействием соприкасающихся фаз, имеют большой интерес сами по себе (см. ниже, § 6); поскольку, однако, нас интересуют условия равновесия между фазами, эти явления можно не принимать во внимание.

Рассматривая данную фазу (I) как замкнутую систему, состоящую из $N_1^{\mathrm{I}} = N_1$ определенных молекул 1-го сорта, $N_2^{\mathrm{I}} = N_2$ определенных молекул 2-го сорта и т. д., мы можем охарактеризовать ее микроскопическое состояние элементом фазового объема:

$$d\Gamma^{\mathrm{I}} = d\Gamma = dq_1 \ldots dq_s\, dp_1 \ldots dp_s,$$

где s — общее число степеней свободы всех образующих ее молекул. При этом координаты q и импульсы p должны относиться в конечном счете не к самим молекулам, а к атомам, из которых они построены (если эти атомы трактовать как материальные точки). Это обстоятельство не играет, впрочем, существенной роли для построения общей теории.

Весьма существенное значение имеет, однако, другое обстоятельство, связанное с обменом молекулами между данной фазой и «внешним миром», образуемым соприкасающейся с ней фазой.

При наличии этого обмена одно и то же «обезличенное» распределение молекул между обеими фазами, характеризуемое числами N_i^{I} и N_i^{II}, может быть осуществлено

$$\frac{(N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}})!}{N_i^{\mathrm{I}}!\, N_i^{\mathrm{II}}!} \tag{1}$$

способами, соответствующими различным «персональным» распределениям (ср. гл. III, § 3).

[1] За исключением случая однокомпонентной системы.

Поскольку нас интересует лишь число, а не индивидуальность молекул в каждой из обеих фаз, мы, при характеристике макроскопического состояния всей системы, можем объединить все «эквивалентные» состояния, отличающиеся друг от друга лишь перестановкой молекул одного и того же сорта между разными фазами. При таких условиях элемент объема фазового пространства всей системы $d\Gamma^{\mathrm{I}}\, d\Gamma^{\mathrm{II}}$ должен быть умножен на общее число распределений, равное произведению выражений (1) для всех сортов молекул.

Мы получаем при этом для «обезличенного» элемента фазового объема выражение

$$\prod_i \frac{(N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}})!}{N_i^{\mathrm{I}}!\, N_i^{\mathrm{II}}!}\, d\Gamma^{\mathrm{I}}\, d\Gamma^{\mathrm{II}}$$

или, так как $N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}} = \mathrm{const}$,

$$\mathrm{const} \cdot \frac{d\Gamma^{\mathrm{I}}}{\prod_i N_i^{\mathrm{I}}!} \cdot \frac{d\Gamma^{\mathrm{II}}}{\prod_i N_i^{\mathrm{II}}!} \cdot \tag{1a}$$

Выделяя из всей системы одну часть ее, именно I фазу, и сосредоточивая свое внимание на ее состояниях, мы должны таким образом характеризовать ее микроскопическое состояние при заданном *числе*, но не *индивидуальности* молекул каждого сорта, не обычным выражением

$$d\Gamma^{\mathrm{I}} = d\Gamma,$$

а выражением

$$\mathrm{const} \cdot \frac{d\Gamma}{\prod_i N_i!}, \quad (\text{где} \quad N_i = N_i^{\mathrm{I}}). \tag{1b}$$

Вероятность этого обезличенного состояния (измеряемая его относительной длительностью) может быть представлена в виде произведения (1b) на некоторую функцию

$$f_{\mathrm{I}}(H^{\mathrm{I}}, N_1^{\mathrm{I}}, N_2^{\mathrm{I}}, \ldots N_i^{\mathrm{I}}).$$

Аналогичным образом выражается вероятность соответствующего (также обезличенного) состояния фазы II: $\mathrm{const} \cdot \frac{d\Gamma^{\mathrm{II}}}{\prod_i N_i^{\mathrm{II}}!} f_{\mathrm{II}}$. Вероятность состояния (1a) объединенной системы, поскольку взаимодействие между обеими ее частями очень слабо, должна быть равна произведению этих вероятностей. С другой стороны, если совокупность обеих фаз рассматривать как часть еще более обширной системы, то вероятность совокупного состояния (1a) может быть представлена в виде произведения (1a) на некоторую функцию F от полной энергии обеих фаз $H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}}$ и полного числа частиц каждого сорта $N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}}$. Мы получаем, таким образом, функциональное уравнение

$$F(H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}}, N_i^{\mathrm{I}} + N_i^{\mathrm{II}}) = f_{\mathrm{I}}(H^{\mathrm{I}}, N_i^{\mathrm{I}})\, f_{\mathrm{II}}(H^{\mathrm{II}}, N_i^{\mathrm{II}}),$$

представляющее собой обобщение встречавшихся нам ранее уравнений, в которые в качестве аргумента входила одна лишь энергия. Решение

этого уравнения выражается аналогичным образом, т. е. функции f_{I} и f_{II} сводятся к произведению экспоненциальных множителей:

$$f_{\mathrm{I}}=e^{-\alpha^{\mathrm{I}}H^{\mathrm{I}}}\prod_i e^{\lambda_i^{\mathrm{I}}N_i^{\mathrm{I}}}=e^{-\alpha^{\mathrm{I}}H^{\mathrm{I}}+\sum_i\lambda_i^{\mathrm{I}}N_i^{\mathrm{I}}},$$
$$f_{\mathrm{II}}=e^{-\alpha^{\mathrm{II}}H^{\mathrm{II}}}\prod_i e^{\lambda_i^{\mathrm{II}}N_i^{\mathrm{II}}}=e^{-\alpha^{\mathrm{II}}H^{\mathrm{II}}+\sum_i\lambda_i^{\mathrm{II}}N_i^{\mathrm{II}}} \tag{2}$$

при дополнительных условиях:

$$\alpha^{\mathrm{I}}=\alpha^{\mathrm{II}}=\alpha=\frac{1}{kT} \tag{2a}$$

и

$$\lambda_i^{\mathrm{I}}=\lambda_i^{\mathrm{II}}=\lambda_i \qquad (i=1,2,\ldots). \tag{2b}$$

Равенство (2a) обозначает при этом *одинаковость температур* обеих фаз; что же касается равенств (2b), то они выражают собой условия равновесия обеих фаз по отношению к элементарным процессам молекулярного обмена, подобно тому как равенство (2a) представляет собой условие равновесия по отношению к обмену энергией. Мы увидим ниже, что в случае химически однородной (т. е. однокомпонентной) системы параметры λ^{I} и λ^{II} пропорциональны молекулярным потенциалам $\varphi^{\mathrm{I}}(T, p)$ и $\varphi^{\mathrm{II}}(T, p)$, рассмотренным нами выше; таким образом, равенства (2-а) сводятся в этом случае к обычному условию равновесия $\varphi^{\mathrm{I}}=\varphi^{\mathrm{II}}$.

Возвращаясь к рассматриваемой фазе I и отбрасывая индекс I, мы можем определить вероятность микроскопического состояния (1b), или, точнее, совокупности микросостояний $d\Gamma^{\mathrm{I}}=d\Gamma$, получающихся при перетасовке одних и тех же молекул между рассматриваемой фазой и внешним миром, формулой:

$$dP=C\,e^{-\alpha H+\sum_i\lambda_i N_i}\frac{d\Gamma}{\prod_i N_i!} \tag{3}$$

В отличие от обычного или «малого» канонического множества, рассмотренного нами раньше, множество систем — или экземпляров системы — с переменным числом частиц, распределенных согласно формуле (3), называются по Гиббсу «большим каноническим множеством» (grand ensemble).

§ 2. *Термодинамика гетерогенных систем и правило фаз при отсутствии химических превращений*

Введем вместо параметров λ_i параметры μ_i, связанные с ними соотношениями

$$\lambda_i=\alpha\mu_i=\frac{\mu_i}{kT}, \tag{4}$$

и соответственно этому перепишем формулу (3) в виде

$$dP = C\frac{e^{-\frac{H-\sum \mu_i N_i}{\theta}}}{\prod_i N_i!}, \tag{4a}$$

где θ обозначает произведение kT.

Коэффициент C в равенстве (4a) определяется из условия

$$\sum \int dP = 1$$

и может быть записан в форме

$$C = \frac{1}{Z}; \quad Z = e^{-\frac{\Omega}{\theta}}, \tag{5}$$

где

$$e^{-\frac{\Omega}{\theta}} = \sum_{N_1, N_2, \ldots} \left(\frac{e^{\frac{\sum \mu_i N_i}{\theta}}}{\prod_i N_i!} \right) \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma, \tag{5a}$$

или

$$e^{-\frac{\Omega}{\theta}} = \sum_{N_1, N_2, \ldots} \frac{e^{-\frac{F-\sum \mu_i N_i}{\theta}}}{\prod N_i!}. \tag{5b}$$

Здесь F представляет собой свободную энергию в ее обычном определении по формуле

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma$$

для однофазной системы, состоящей из N_1 частиц первого сорта, N_2 частиц второго сорта и т. д.

Среднее, или «наблюдаемое», значение какой-либо функции микроскопического состояния $\overline{\psi}$ определяется в случае большого канонического множества формулой

$$\overline{\psi} = \sum_{N_i} \frac{e^{\frac{\Omega + \sum \mu_i N_i}{\theta}}}{\prod N_i!} \int \psi e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma. \tag{6}$$

Полагая, в частности, $\psi = N_i$, получаем, согласно (5) и (5a),

$$\overline{N}_i = \frac{1}{Z} \theta \frac{\partial Z}{\partial \mu_i} = \theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \lg Z,$$

т. е.

$$\overline{N}_i = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}. \tag{7}$$

Аналогичным образом для среднего значения энергии $\overline{H}$ получается следующее выражение:

$$\overline{H} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\lg Z = \frac{\partial}{\partial\alpha}(\alpha\Omega) \quad \left(\alpha = \frac{1}{\theta}\right), \tag{7a}$$

т. е.

$$\overline{H} = E = \Omega - T\frac{\partial\Omega}{\partial T}.$$

Это выражение совпадает с тем, которое вытекает из «малого» канонического множества, причем величина Ω играет в нем роль свободной энергии F.

Полный дифференциал этой величины, соответствующий изменению параметров θ, μ_i, а также геометрических параметров a_k (объема и т. д.), выражается формулой

$$d\Omega = -\frac{E-\Omega}{T}dT - \sum \overline{N}_i\, d\mu_i - \sum A_k\, da_k, \tag{7b}$$

где величины

$$A_k = -\frac{\partial\Omega}{\partial a_k}$$

обозначают динамические параметры, сопряженные с a_k (например давление и т. д.). Вводя энтропию системы

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T} = \frac{E-\Omega}{T}$$

($\Omega = E - TS$), мы можем переписать предыдущее выражение для Ω в виде

$$d\Omega = -SdT - \sum \overline{N}_i d\mu_i - \sum A_k\, da_k, \tag{8}$$

представляющем собой обобщение формулы (20) гл. VII для дифференциала свободной энергии. Обобщение состоит в присоединении членов $\Sigma\overline{N}_i d\mu_i$, связанных с химическим составом системы. Физический смысл этих членов станет нам яснее, если от функции Ω мы перейдем к функции

$$\Phi = \Omega + \sum \overline{N}_i \mu_i + \sum A_k a_k, \tag{9}$$

представляющей собой обобщение выражения (25) гл. VII для термодинамического потенциала системы.

Дифференциал ее равен

$$d\Phi = -SdT + \sum \mu_i\, d\overline{N}_i + \sum a_k\, dA_k, \tag{9a}$$

откуда следует

$$\mu_i = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\overline{N}_i}\right)_{T,A}. \tag{9b}$$

При одном и том же физическом состоянии и химическом составе данной фазы потенциал ее Φ должен быть, очевидно, пропорционален общей ее массе, или точнее — общему числу образующих ее частиц,

при условии, что отношения между числами частиц разного сорта (точнее, средними значениями этих чисел)

$$\overline{N}_1 : \overline{N}_2 : \ldots : \overline{N}_k$$

остаются неизменными. Другими словами, потенциал представляет собой *однородную функцию первой степени от чисел* $\overline{N}_i$, умножающуюся на M при умножении всех этих чисел на M. На основании известной теоремы Эйлера об однородных функциях мы получаем, таким образом:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial \overline{N}_i} \overline{N}_i = \Phi$$

или, согласно (9b),

$$\Phi = \sum \overline{N}_i \mu_i. \tag{10}$$

Дифференцируя равенство (10) (при T и $A_i = \text{const}$) и сравнивая с равенством (9a) при тех же условиях, получаем следующее соотношение:

$$\sum \overline{N}_i \, d\mu_i = 0, \tag{10a}$$

которое должно выполняться тождественно, если под $d\mu_i$ подразумевать изменения величин μ_i, обусловленные любыми изменениями чисел N_i.

Из формул (9) и (10) видно, что параметры μ_i могут быть определены как значения потенциала Ф, приходящиеся на одну молекулу (или на одну грамм-молекулу, в зависимости от нормировки) соответствующего химического компонента. По этой причине они называются обычно *химическими потенциалами*. Условия равновесия между различными фазами многокомпонентной системы, выражаемые равенством (2b), сводятся при этом к одинаковости потенциала каждого из ее компонентов в различных фазах. В частном случае однокомпонентной системы химические потенциалы μ_i сводятся к обычным молекулярным потенциалам φ, зависящим только от температуры и давления. В общем случае они являются также функциями отношений $N_1 : N_2 : \ldots$, т. е. концентраций

$$C_i = \frac{\overline{N}_i}{\sum \overline{N}_i}.$$

Пренебрегая взаимодействием между обеими фазами, мы можем представить общий потенциал их в виде суммы

$$\Phi^{\mathrm{I}} + \Phi^{\mathrm{II}} = \sum \overline{N}_i^{\mathrm{I}} \mu_i^{\mathrm{I}} + \sum \overline{N}_i^{\mathrm{II}} \mu_i^{\mathrm{II}}. \tag{11}$$

Изменение этого потенциала при увеличении числа частиц i-го сорта в фазе I на $\delta \overline{N}_i^{\mathrm{I}} = \delta N_i$ и соответственном уменьшении числа их в фазе II равно, в предположении неизменности температуры и геометрических или динамических параметров (например, объема или давления),

$$\delta (\Phi^{\mathrm{I}} + \Phi^{\mathrm{II}}) = \sum \delta N_i (\mu_i^{\mathrm{I}} - \mu_i^{\mathrm{II}}). \tag{11a}$$

Но, согласно равенствам (2b), выражающим условия статистического равновесия, и определению величин μ_i по формуле (4), мы имеем $\mu_i^{\mathrm{I}} = \mu_i^{\mathrm{II}}$. Таким образом, условия равновесия сводятся к вариационному уравнению

$$\delta(\Phi^{\mathrm{I}} + \Phi^{\mathrm{II}}) = 0, \tag{11b}$$

представляющему собой условие минимума для суммарного термодинамического потенциала обеих фаз.

Наоборот, из уравнения (11b) вытекают условия равновесия в виде

$$\mu_i^{\mathrm{I}} = \mu_i^{\mathrm{II}}.$$

В общем случае гетерогенной системы, состоящей из k компонентов, распределенных между h фазами, число уравнений этого вида равно $k\,(h-1)$.

Аргументами потенциалов μ являются отношения или относительные концентрации C_i, число которых для каждой фазы равно $k-1$, а для всех фаз $h(k-1)$. Кроме того, потенциалы μ зависят от температуры T и от одного или нескольких макроскопических параметров геометрического или динамического характера. В случае систем, содержащих только жидкие и газообразные фазы, имеется обычно лишь *один* независимый параметр этого рода, а именно объем или давление.

Таким образом, общее число переменных параметров, которыми определяются значения химических потенциалов μ, равно при этих условиях $h(k-1)+2$.

Если между различными компонентами никаких химических реакций не происходит, то разность

$$f = h(k-1) + 2 - k(h-1) = k - h + 2$$

равна числу параметров (температура, давление, относительные концентрации), которые могут считаться *независимыми* переменными и изменением которых определяется многообразие состояний равновесия рассматриваемой системы. Число f, представляющее собой *число измерений* этого многообразия, называется обычно «числом степеней свободы» системы. Оно, очевидно, не может быть отрицательным, откуда следует неравенство

$$h \leqslant k + 2.$$

§ 3. Химическое равновесие внутри отдельных фаз и обобщение правила фаз

До сих пор мы учитывали лишь обмен молекулами между разными фазами, но совершенно игнорировали взаимные превращения молекул, осуществляющиеся путем различных химических реакций внутри каждой данной фазы. При каждой из подобных реакций изменения чисел N_i (для соответствующей фазы) связаны друг с другом соотношениями вида

$$\Delta N_1 : \Delta N_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots, \tag{12}$$

где ν_i — простые целые числа, положительные или отрицательные, характеризующие элементарную реакцию рассматриваемого типа. Так,

например, в случае диссоциации молекул $AB(1)$ на атомы $A(2)$ и $B(3)$ мы имеем

$$\Delta N_1 : \Delta N_2 : \Delta N_3 = -1 : 1 : 1.$$

Заметим, что прямая реакция $AB \rightarrow A + B$ может быть охарактеризована теми же самыми значениями ν_i, как и обратная реакция $A + B \rightarrow AB$, так как переход от прямой реакции к обратной соответствует лишь перемене знака у чисел ΔN_i.

Это относится к сколь угодно сложным химическим реакциям, или, вернее, парам противоположно направленных реакций. При этом химическое равновесие осуществляется при условии взаимной компенсации (в среднем, т. е. без учета флюктуаций) каждой пары противоположных реакций.

Учет химических реакций в рассматриваемой фазе не может оказывать существенного влияния на выражение (3) для вероятности того или иного ее состояния, поскольку числа N_i могут изменяться независимо друг от друга, путем перехода частиц из данной фазы в соседние или обратно.

Значение гиббсова метода «большого канонического множества» для теории химического равновесия в гетерогенных системах отчасти в том и заключается, что этот метод позволяет освободиться от *непосредственного* учета соотношений (12), связанных с химическими превращениями одних частиц в другие.

Пользуясь методом малого канонического множества, мы должны были бы или непосредственно учитывать соотношения (12), или ввести в рассмотрение в качестве элементарных частиц, образующих рассматриваемую систему, те частицы, которые не изменяются при химических реакциях, т. е., вообще говоря, отдельные атомы или же некоторые неизменные комбинации атомов («химические радикалы»), перегруппировкой которых обусловливаются различные превращения одних молекул в другие.

Описывая состояния различных фаз гетерогенной системы с помощью метода канонического множества, мы можем выразить условия равновесия между разными (в частности, непосредственно соприкасающимися друг с другом) фазами, а также условия химического равновесия рядом соотношений между параметрами α, λ_i для разных фаз и разных компонентов внутри одной и той же фазы.

Что касается разных фаз, то эти соотношения сводятся к равенствам (2a) и (2b). Условия химического равновесия внутри одной из фаз могут быть установлены на основании следующих соображений. Представим себе на минуту, что рассматриваемая фаза изолирована от внешнего мира и, следовательно, не может обмениваться энергией или молекулами с остальными фазами (для химических процессов, происходящих внутри фазы или на ее границе, подобный обмен не играет роли), и примем во внимание некоторое необезличенное состояние ее, характеризуемое элементом фазового объема $d\Gamma$. Вероятность этого состояния выражается произведением

$$\text{const} \cdot e^{-\alpha H + \sum \lambda_i N_i} d\Gamma,$$

где const не содержит делителей $N_i!$.

Из этого состояния путем элементарной химической реакции, характеризуемой формулой (12), наша система может перейти в новое

состояние, определяемое числами $N_i' = N_i + \Delta N_i$ и элементом фазового объема $d\Gamma_i'$, соответствующим той же энергии.

Вероятность этого нового состояния равна

$$\text{const} \cdot e^{-\alpha H + \sum \lambda_i (N_i + \Delta N_i)} d\Gamma'.$$

Так как новое состояние получается из старого путем процесса, протекающего полностью внутри системы, то *вероятность его должна равняться вероятности исходного состояния* (ср. гл. VI, § 3). При этом, согласно теореме Лиувилля, мы имеем

$$d\Gamma = d\Gamma'.$$

Отсюда следует, что

$$e^{\sum \lambda_i \Delta N_i} = 1,$$

т. е. $\sum \lambda_i \Delta N_i = 0$ или, согласно (3а) и (4),

$$\sum \mu_i \nu_i = 0. \tag{13}$$

Это равенство и выражает условие равновесия в любой фазе рассматриваемой системы по отношению к химической реакции (12). Число таких условий должно равняться числу различных реакций, могущих происходить в системе. При этом, конечно, необходимо принимать во внимание лишь *независимые* химические реакции. Так например, если наряду с реакцией (12) возможны еще две реакции, характеризуемые индексами ν_i' и ν_i'', то мы должны иметь, наряду с (13), еще два аналогичных равенства:

$$\sum \mu_i \nu_i' = 0; \quad \sum \mu_i \nu_i'' = 0. \tag{13a}$$

Эти три реакции могут считаться независимыми друг от друга, если соотношения

$$c\nu_i + c' \nu_i' + c'' \nu_i'' = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots) \tag{13b}$$

не могут быть удовлетворены *тождественно*, т. е. для всех значений i, ни при каком выборе коэффициентов c, c', c''. В противном случае одно из трех условий может быть получено, как следствие двух остальных.

Так, например, умножая (13а) соответственно на c' и c'' и складывая их друг с другом, получаем

$$\sum \mu_i (c' \nu_i' + c'' \nu_i'') = 0$$

или, согласно (13b),

$$c \sum \mu_i \nu_i = 0,$$

что совпадает с (12).

Простейшим примером зависимых реакций являются прямая и обратная реакция каждого типа.

Если общее число компонентов (т. е. химически различных веществ), входящих в состав рассматриваемой системы, равно k, а число независимых реакций l, то разность $k-l=k'$ представляет собой меру числа независимых *компонентов* системы.

Число степеней свободы системы, состоящей из h фаз, уменьшается при этом на l, т. е. сводится к

$$f'=f-l=2+k-l-h \tag{14}$$

или

$$f'=2+k'-h.$$

Это равенство выражает правило фаз Гиббса: в общем случае гетерогенной системы, в которой могут происходить химические реакции, *число степеней свободы системы равно разности между числом независимых компонентов $k'=k-l$ и числом фаз, увеличенной* на 2. Две добавочных единицы соответствуют температуре и давлению. В случае системы, состояние которой характеризуется не одним, а несколькими динамическими параметрами (например, магнитным или электрическим полем), число степеней свободы должно быть соответственно увеличено.

Система, для которой $f'=0$, называется «инвариантной», так как равновесие ее возможно лишь при одной единственной комбинации значений всех макроскопических параметров; при $f'=1,2\ldots$ и т. д. система называется соответственно моновариантной, дивариантной и т. д. Примером моновариантной системы может служить система, состоящая из жидкой и газообразной фазы одного и того же вещества. При присоединении к ней твердой фазы получается система инвариантная (с так называемой «тройной точкой», см. ниже § 5).

Заметим, что равенства (13), выражающие условия химического равновесия, могут быть записаны в виде $\sum \frac{\partial \Phi}{\partial \overline{N}_i}\delta \overline{N}_i=0$ или в виде одного равенства $\delta\Phi=0$, которое можно формулировать, как условие минимума потенциала Φ для любых бесконечно малых изменений химического состава (при T и A_i=const). Это равенство содержит в себе не только условие химического равновесия внутри отдельных фаз, но, как было отмечено в предыдущем параграфе, и условия равновесия между различными фазами.

§ 4. Применение общей теории к газообразной фазе

Хотя метод большого канонического множества относится, строго говоря, лишь к случаю незамкнутой системы, образующей одну из фаз более сложной системы, однако его можно с успехом применять и в случае системы замкнутой. Он является особенно удобным при наличии химических процессов в рассматриваемой физически однородной системе, избавляя от необходимости вводить дополнительные условия типа (12) для числа молекул различных сортов. При отсутствии химических процессов эти числа (N_i) должны, конечно, оставаться неизменными, если система является на самом деле замкнутой. Практически, однако, ничего не изменится, если мы будем трактовать ее как одну из фаз более сложной системы, содержащей те же самые компоненты и находящейся в равновесии. В самом деле, равновесие системы в целом предполагает равновесие внутри каждой из ее частей (фаз). Таким образом, соединяя рассматриваемую физически однород-

ную систему с какой-либо другой фазой, состоящей из тех же компонентов и находящейся в равновесии с ней, мы нисколько не нарушим статистическое равновесие внутри нее. Обмен энергией и частицами между рассматриваемой и присоединенной фазами приведет лишь к тому, что числа N_i даже при отсутствии химических процессов будут флюктуировать около некоторых средних значений $\overline{N}_i$. Эти флюктуации будут, однако, относительно тем слабее, чем больше числа $\overline{N}_i$, совершенно подобно тому, как это имеет место в случае флюктуаций энергии, так что в случае макроскопических систем они практически никакой роли играть не будут.

Для иллюстрации этих соображений, а также для пояснения общей теории мы применим ее к случаю *газовой смеси.*

Для смеси, состоящей из N_1 молекул 1-го сорта, N_2 молекул 2-го сорта и т. д., мы имеем при этом, согласно определению свободной энергии F, для малого канонического множества

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma = \prod \int e^{-\frac{H_i}{\theta}} d\Gamma = e^{-\sum \frac{F_i}{\theta}},$$

т. е.

$$F = \sum F_i = \sum N_i f_i, \tag{15}$$

где F_i — свободные энергии различных компонентов, а f_i — значения их, отнесенные к одной молекуле i-го сорта или к одной грамм-молекуле, если под N_i подразумевать число грамм-молекул, а под k — значение газовой постоянной для грамм-молекулы.

Согласно формуле (9) главы V:

$$f_i = -kT\left[\lg V + \left(\frac{3}{2} + s_i\right)\lg T + a_i\right].$$

Здесь $k\left(\frac{3}{2} + s_i\right)$ представляет собой теплоемкость молекулы i-го компонента при постоянном объеме, причем параметр s_i определяется числом степеней свободы этой молекулы. Эта формула учитывает лишь тепловую энергию молекул, т. е. энергию их движения — поступательного, вращательного и колебательного (в последнем случае к кинетической энергии прибавляется и равная ей в среднем потенциальная). Наряду, однако, с этой тепловой энергией молекулы обладают еще структурной или *химической* энергией, которую можно определить как энергию образования их из отдельных атомов, или как энергию диссоциации, взятую с обратным знаком. Эта химическая энергия молекулы i-го сорта u_i, вообще говоря, уже содержится в постоянной a_i, из которой она может быть выделена. Сохраняя для новой постоянной прежнее обозначение a_i, мы получаем таким образом

$$f_i = -kT\left[-\frac{u_i}{kT} + \left(\frac{3}{2} + s_i\right)\lg T + \lg V + a_i\right]. \tag{15a}$$

Подставляя выражения (15) и (15a) в формулу (5b), определяющую свободную энергию Ω в случае большого канонического множества, получаем

$$e^{-\frac{\Omega}{\theta}} = \sum \frac{e^{-\frac{\sum (f_i - p_i) N_i}{\theta}}}{N_1! N_2! \ldots},$$

т. е.

$$e^{-\frac{\Omega}{\theta}} = \sum_{N_1} \frac{e^{\varkappa_1 N_1}}{N_1!} \cdot \sum_{N_2} \frac{e^{\varkappa_2 N_2}}{N_2!} \cdots = \prod_i \sum_{N_i} \frac{e^{\varkappa_i N_i}}{N_i!},$$

где для краткости положено

$$\varkappa_i = \frac{\mu_i - f_i}{\theta}.$$

Но ряд

$$\sum \frac{e^{\varkappa_i N_i}}{N_i!}$$

представляет собой разложение функции $e^{e^{\varkappa_i}}$.

Таким образом

$$-\frac{\Omega}{\theta} = \sum e^{\varkappa_i}. \tag{16}$$

Отсюда с помощью формулы (7) получается следующее выражение для $\overline{N_i}$:

$$\overline{N_i} = e^{\varkappa_i} = e^{\frac{\mu_i - f_i}{\theta}}. \tag{16а}$$

Заметим, что среднее значение какой-либо функции от N_i, определяемое в общем случае формулой (8), может быть представлено в рассматриваемом случае в виде

$$\overline{\Psi(N_i)} = \frac{\sum_{N_1, N_2, \ldots} \frac{\Psi(N_i)\, e^{\frac{1}{\theta}\sum(\mu_i - f_i)N_i}}{N_1!\, N_2! \ldots}}{\sum_{N_1, N_2, \ldots} \frac{e^{\frac{1}{\theta}\sum(\mu_i - f)N_i}}{N_1!\, N_2! \ldots}}$$

или

$$\overline{\Psi(N_i)} = \frac{\sum_{N_i} \frac{\Psi(N_i)\, e^{\varkappa_i N_i}}{N_i!}}{\sum_{N_i} \frac{e^{\varkappa_i N_i}}{N_i!}}. \tag{17}$$

В частности, полагая здесь $\Psi(N_i) = N_i$, получаем

$$\overline{N_i} = \frac{\partial}{\partial \varkappa_i} \lg \sum \frac{e^{\varkappa_i N_i}}{N_i!} = e^{\varkappa_i}$$

в согласии с (16).

Аналогичным образом при $\Psi(N_i) = N_i^2$ получаем

$$\overline{N_i^2} = \frac{1}{Z_i} \frac{\partial^2 Z_i}{\partial \varkappa_i^2},$$

где

$$Z_i = e^{e^{\varkappa_i}},$$

т. е.

$$\overline{N_i^2} = e^{2x_i} + e^{x_i} = (\overline{N_i})^2 + \overline{N_i}.$$

Отсюда следует

$$\overline{(N_i - \overline{N_i})^2} = \overline{N_i}.$$

Этот результат совпадает с формулой (5а) главы III, относящейся к флюктуации числа частиц в некоторой относительно очень малой части объема, занимаемого идеальным газом. В данном случае весь объем, занимаемый рассматриваемым компонентом, можно трактовать как малую часть объема, занимаемого всей системой.

Поскольку среднее число частиц каждого сорта в этом объеме $\overline{N_i}$ очень велико, относительная квадратичная флюктуация

$$\sqrt{\overline{(\Delta N_i)^2}} \Big/ \overline{N_i} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N_i}}}$$

оказывается чрезвычайно малой, так что *практически* число частиц каждого сорта можно считать неизменным. В этом отношении мы получаем такой же результат, как и в отношении флюктуаций энергии. Как уже было показано выше (§ 2 гл. III), относительная квадратичная флюктуация энергии идеального газа при большом числе частиц выражается формулой

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta H)^2}}}{\overline{H}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Решая равенство (16а) относительно μ_i, находим:

$$\mu_i = f_i + kT \lg \overline{N_i}. \tag{18}$$

В случае замкнутой системы, при отсутствии химических реакций, среднее число молекул $\overline{N_i}$ можно заменить фактическим N_i. В дальнейшем мы сохраним это обозначение и для общего случая.

Если в формуле (15а) объем V газа заменить его выражением через давление p по формуле

$$V = \frac{NkT}{p},$$

где $N = \Sigma N_i$, то для f_i получается выражение

$$f_i = -kT\left[-\frac{u_i}{kT} + \left(\frac{5}{2} + s_i\right)\lg T - \lg p + \lg N + b_i\right],$$

где $b_i = a_i + \lg k$. Заметим, что $k\left(\frac{5}{2} + s_i\right)$ представляет собой теплоемкость i-го компонента при постоянном давлении, отнесенную к одной грамм-молекуле.

Мы выделим из этого выражения член, содержащий $\lg N$, и запишем f_i в виде

$$f_i = \varphi_i - kT \lg N, \tag{18а}$$

где

$$\varphi_i = -kT\left[-\frac{u_i}{kT} + \gamma_i \lg T - \lg p + b_i\right], \tag{18b}$$

где

$$\gamma_i = \frac{5}{2} + s_i.$$

Выражение (18b) можно определить как термодинамический потенциал i-го компонента, отнесенный к одной грамм-молекуле при заданной температуре T и *полном* (а не парциальном) давлении p.

В виду соотношения

$$\Phi = F + pV = F + NkT = \sum N_i (f_i + kT)$$

между термодинамическим потенциалом и свободной энергией, мы должны были бы иметь, строго говоря, $\varphi_i = f_i + kT$. Это обстоятельство отражается, однако, лишь на несущественной для описания свойств газа константе a_i.

Подставляя выражение (18a) в (18), получаем

$$\mu_i = \varphi_i + kT \lg \frac{N_i}{N}. \tag{19}$$

Согласно формуле (10), термодинамический потенциал Ф газовой смеси может быть представлен в виде суммы членов $N_i \varphi_i$, относящихся к отдельным компонентам смеси, и дополнительного члена

$$\Delta\Phi = kT \sum_i N_i \lg \frac{N_i}{N}, \tag{19a}$$

который, как нетрудно убедиться, соответствует дополнительной энтропии ΔS, связанной с *перемешиванием* всех компонентов друг с другом, и определяемой формулой (32) главы IV (соответствие это вытекает из общей формулы $\Phi = E - TS + pV$, которая дает, при неизменности E, p и V, $\Delta\Phi = -T\Delta S$.

Найдя выражения химических потенциалов μ_i как функций (средних) чисел молекул N_i, мы можем определить относительные значения этих чисел при наличии химического равновесия в рассматриваемой газовой смеси. Согласно формуле (13), мы получаем в качестве условия равновесия по отношению к реакции типа $\Delta N_1 : \Delta N_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots$ (и обратной ей) уравнение

$$\sum_i \varphi_i \nu_i + kT \sum_i \nu_i \lg c_i = 0, \tag{20}$$

где для краткости положено

$$c_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum N_i}.$$

Как уже упоминалось выше, эти числа называются относительными молекулярными концентрациями различных компонентов или их «молярными дробями».

Равенство (20) может быть переписано в виде

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = e^{-\frac{1}{kT}\sum \varphi_i \nu_i}. \tag{20a}$$

Подставляя сюда выражение (18b), получаем

$$\frac{1}{kT}\sum_i \varphi_i \nu_i = -\lg T \sum \gamma_i \nu_i + \frac{\sum u_i \nu_i}{kT} + \left(\sum \nu_i\right) \lg p - \sum_i b_i \nu_i$$

и, следовательно,

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = A p^{-\nu} T^{\gamma} e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad (20b)$$

где

$$A = e^{-b}, \quad \nu = \sum \nu_i, \quad \gamma = \sum \gamma_i \nu_i, \quad b = \sum b_i \nu_i, \quad U = \sum u_i \nu_i.$$

Совокупностью уравнений вида (20b) для различных независимых химических реакций (характеризуемых различными значениями чисел ν_i) и определяется химическое равновесие в газообразной системе.

Заметим, что предыдущие результаты можно было бы получить более наглядным, но зато математически более сложным образом, оперируя не с газовыми молекулами, но с теми атомами или неизменными атомными группами (радикалами), которые, соединяясь друг с другом в разных комбинациях, образуют рассматриваемые сорта молекул.

Мы вернемся к этому вопросу в главе XIII, где заодно исследуем более подробно законы химического равновесия, выраженные формулами (20b).

Приведенный вывод законов химического равновесия в газовой смеси иллюстрирует то фундаментальное значение, которое играют добавочные члены $kT \lg c_i$ в выражении для химических потенциалов компонентов гетерогенной системы [ср. формулу (19)].

С чисто термодинамической точки зрения, эти добавочные члены соответствуют, как уже отмечалось выше, *энтропии смешения* различных компонентов (независимых и зависимых). Подобное смешение осуществляется путем необратимого процесса *взаимной диффузии*, обусловливаясь тенденцией каждого компонента распределиться по всему объему системы и притом, в случае отсутствия внешних сил, равномерно. При наличии внешних сил (например тяжести, электрических, магнитных и т. д.), действующих по-разному на молекулы различных веществ, равномерное распределение не может быть равновесным. Так же, как и в частном случае поля тяжести, концентрация молекул каждого сорта должна изменяться от точки к точке, в зависимости от изменения потенциальной энергии их во внешнем силовом поле. Обозначая эту потенциальную энергию для одной молекулы i-го сорта через $w_i(\mathbf{r})$, мы должны очевидно прибавить ее к потенциалу $\varphi_i(p, T)$, учитывающему потенциальную энергию внутренних сил (а также кинетическую энергию теплового движения).

Если газ состоит из молекул одного только сорта, то формула (18b) сводится к $\varphi = kT \lg p - k\gamma \lg T + \text{const}$, а условие равновесия $\mu = \varphi + w = \text{const}$ — к формуле Больцманна

$$p = \text{const} \cdot e^{-\frac{w}{kT}}.$$

В общем случае смеси газов (независимо от того, реагируют ли они друг с другом или нет) не только суммарное давление p, но и отно-

сительные концентрации различных компонентов c_i необходимо рассматривать как переменные величины, зависимость которых от координат в условиях статистического равновесия определяется равенствами

$$\mu_i(\mathbf{r}) = \varphi_i(p,\ T) + w_i(\mathbf{r}) + kT \lg c_i(\mathbf{r}) = \text{const}, \tag{21}$$

т. е.

$$kT \lg (pc_i) + w_i = \text{const}$$

или, следовательно,

$$p_i = A_i e^{-\frac{w_i}{kT}}, \tag{21a}$$

где $p_i = pc_i$ представляет собой не что иное, как *парциальное давление* i-го компонента в рассматриваемой точке (A_i — постоянные). Следует подчеркнуть то обстоятельство, что равновесное распределение молекул различного сорта в поле внешних сил не приводит к нарушению условий их химического равновесия по отношению друг к другу. Вводя в предыдущую формулу выражение для коэффициента A_i, мы можем переписать ее в виде

$$p_i = AT^{\gamma_i} e^{-\frac{u_i + w_i}{kT}}, \tag{21b}$$

учитывающем совместное действие как внутренних сил (характеризуемых химической энергией u_i), так и сил внешних.

Дифференцируя равенство (21) по координатам рассматриваемой молекулы, мы получаем соотношение:

$$\nabla\varphi_i + \nabla w_i + \frac{kT}{c_i}\nabla c_i = 0 \tag{22}$$

Это соотношение можно интерпретировать, как условие равновесия между внешней силой $-\nabla w_i$, испытываемой молекулой i-го сорта в данной точке и действующими на нее внутренними силами $-\nabla\varphi_i$ и $-\frac{kT}{c_i}\nabla c_i$. В случае газовой смеси эти две силы сводятся к одной силе $-\nabla(pc_i) = -\nabla p_i$, т. е. к градиенту парциального давления.

§ 5. Гетерогенные системы с конденсированными фазами

Рассматриваемая интерпретация остается в силе для любой гетерогенной системы, — жидкой, твердой или состоящей из нескольких различных фаз. При наличии внешних сил, давление утрачивает роль постоянного параметра, характеризующего, наряду с температурой, равновесное состояние системы; эта роль переходит к химическим потенциалам μ_i, которые заключают в себе, наряду с (переменным) давлением, и другие силы, — как внешние, так и внутренние.

В случае реальных газов и, в особенности, конденсированных (т. е. твердых или жидких) фаз такими силами являются, прежде всего, силы взаимодействия между молекулами. При равномерном распределении молекул различного сорта в макроскопически малых элементах объема суммарный потенциал этих сил, отнесенный к единице объема, может быть представлен в виде квадратичной функции относительных концентраций

$$\Psi = \frac{n}{2}\sum\sum \Psi_{ik} c_i c_k, \tag{23}$$

где Ψ_{ik} — коэффициенты, характеризующие свойства молекул и являющиеся функциями p и T, а $n = \Sigma n_i$ — общее число молекул в единице объема.

Этому выражению[1] соответствует в выражении для потенциала одной молекулы i-го сорта дополнительный член

$$\psi_i = \sum_k \psi_{ik} c_k, \tag{23а}$$

который формально можно присоединить к потенциалу внешних сил w_i. Такая трактовка, заменяющая внутренние (междумолекулярные) силы некоторым эквивалентным или «самосогласованным» полем внешних сил, бывает часто весьма удобна, благодаря своей большой наглядности. В частности, например, границу между двумя соприкасающимися фазами, которые отличаются друг от друга относительной или абсолютной концентрацией различных компонентов (т. е. величинами c_i или nc_i), можно трактовать, с этой точки зрения, как поверхность разрыва потенциальной энергии ψ_i, т. е. скачкообразного перехода ее от значения ψ_i', относящегося к первой фазе, к значению ψ_i'', относящемуся к второй фазе.

Диффузионный член в выражении химического потенциала $kT \lg c_i$ можно также трактовать, как потенциальную энергию некоего внешнего силового поля,— именно, поля сил, обусловливающих явление диффузии, т. е. тенденцию к равномерному перемешиванию молекул различного сорта. В действительности, эти силы вытекают, как мы знаем, не из стремления к уменьшению энергии, но из стремления к увеличению энтропии. Однако, это обстоятельство не имеет значения, поскольку дело касается *вычисления* условий статистического равновесия, а не понимания их сущности.

Неизменность химического потенциала μ_i при переходе из одной фазы (I) в соседнюю (II) можно, с этой точки зрения, рассматривать как частный случай постоянства его в различных точках пространства в присутствии внешних сил конечной величины, описываемых непрерывной потенциальной функцией. Скачкообразному изменению свойств вещества на границе двух фаз соответствует скачкообразное изменение «внутренних» потенциалов $\psi_i = \sum_k \psi_{ik} c_k$ и диффузионных потенциалов $kT \lg c_i$, которые в условиях статистического равновесия должны быть равны и противоположны друг другу.

Для иллюстрации предыдущих соображений мы рассмотрим систему из двух химически нереагирующих компонентов, находящихся в двух различных фазах; последние могут быть обе жидкими или твердыми (т. е. представлять собой жидкие смеси или твердые растворы) или же отличаться друг от друга в отношении своего агрегатного состояния.

Условия равновесия сводятся в рассматриваемом случае к системе двух уравнений (поскольку оба компонента являются независимыми):

$$\mu_1' = \mu_1'' \quad \text{и} \quad \mu_2' = \mu_2''.$$

При отсутствии внешних сил эти уравнения устанавливают два соотношения между четырьмя переменными: температурой, давлением и относительными концентрациями одного из компонентов — скажем,

[1] Вытекающему из малого радиуса действия молекулярных сил (см. ниже).

первого — в обеих фазах c_1' и c_1''. Полагая $\varphi_i = \varphi_i^0 + \psi_i$, где φ_i^0 зависит только от p и T и потому не изменяется при переходе из одной фазы в другую, а ψ_i выражается формулой (23а), получаем

$$\psi_{11}' c_1' + \psi_{12}' c_2' + kT \lg c_1' = \psi_{11}'' c_1'' + \psi_{12}'' c_2'' + kT \lg c_1''$$

и

$$\psi_{21}' c_1' + \psi_{22}' c_2' + kT \lg c_2' = \psi_{21}'' c_1'' + \psi_{22}'' c_2'' + kT \lg c_2'',$$

т. е.

$$\left.\begin{aligned} kT &= \frac{(\psi_{11}' c_1' - \psi_{11}'' c_1'') + (\psi_{12}' c_2' - \psi_{12}'' c_2'')}{\lg c_1'' - \lg c_1'} \\ kT &= \frac{(\psi_{21}' c_1' - \psi_{21}'' c_2') + (\psi_{22}' c_2' - \psi_{22}'' c_2'')}{\lg c_2'' - \lg c_1'} \end{aligned}\right\}, \tag{24}$$

причем $c_2' = 1 - c_1'$ и $c_2'' = 1 - c_2'$.

Они особенно упрощаются в том случае, если величины $\psi_{ik} = \psi_{ki}$, относящиеся к обеим фазам, можно считать (приблизительно) одинаковыми — как это имеет место, например, при взаимном растворении двух изоморфных кристаллов или двух частично смешивающихся жидкостей. Величины ψ_{ik} могут быть определены при этом как взаимные потенциальные энергии соседних (соприкасающихся друг с другом) частиц соответствующего сорта, умноженные на общее число соседей у каждой частицы (в случае шарообразных частиц максимальное число последних равно 12).

Замечая, что $c_2' - c_2'' = -(c_1' - c_2'')$, мы можем переписать уравнения (24) следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} kT &= -(\psi_{11} - \psi_{12}) \frac{c_1' - c_1''}{\lg c_1' - \lg c_1''} \\ kT &= -(\psi_{22} - \psi_{12}) \frac{c_2' - c_2''}{\lg c_2' - \lg c_2''} \end{aligned}\right\}. \tag{24а}$$

Эти уравнения имеют осмысленные решения ($T > 0$) лишь при условии выполнения неравенств $\psi_{12} > \psi_{11}$ и $\psi_{12} > \psi_{22}$, выражающих то обстоятельство, что частицы каждого сорта связаны друг с другом сильнее, чем частицы разного сорта.[1] Это обстоятельство вполне понятно, так как в противном случае частицы каждого сорта стремились бы окружаться частицами другого сорта и расслоение системы на две фазы было бы невозможно ни при каких температурах.

Нетрудно убедиться, что и в рассматриваемом случае расслоение системы на две фазы различного состава возможно лишь при не слишком высоких температурах. Заметим, прежде всего, что при $T \to 0$ каждая фаза должна состоять только из одного компонента. В самом деле, уравнения (24а) удовлетворяются в этом случае (при $\psi_{11} - \psi_{12} < 0$ и $\psi_{22} - \psi_{21} < 0$), если $c_1' = 1$, т. е. $c_1'' = 0$ и следовательно $c_2'' = 1$ и $c_2' = 0$ (или наоборот). С повышением температуры концентрация второго компонента в каждой фазе постепенно возрастает за счет концентрации первого (основного) компонента, пока, наконец, при некоторой критической температуре T_c обе фазы не становятся тождественными по своему составу. Для вычисления этой температуры

[1] Величины ψ_{ik} являются отрицательными, если взаимную потенциальную энергию двух частиц на большом расстоянии друг от друга считать равной нулю. При этом работа, необходимая для отрыва двух соседних частиц сорта i и k друг от друга, равна абсолютному значению ψ_{ik}.

мы должны раскрыть неопределенность, в которую обращается правая часть уравнений (24а), заменив соответствующие функции их дифференциалами. Мы получаем таким образом

$$kT_c=(\psi_{12}-\psi_{11})\frac{dc_1'-dc_1''}{\frac{1}{c_1'}dc_1'-\frac{1}{c_1''}dc_1''}=(\psi_{12}-\psi_{11})c_1,$$

где $c_1=c_1'=c_1''$, и

$$kT_c=(\psi_{21}-\psi_{22})c_2.$$

Соотношение $c_1+c_2=1$ приводит, таким образом, к формуле

$$\frac{1}{kT_c}=\frac{1}{\psi_{12}-\psi_{11}}+\frac{1}{\psi_{21}-\psi_{22}},$$

т. е.

$$kT_c=\frac{(\psi_{12}-\psi_{11})(\psi_{12}-\psi_{22})}{2\psi_{12}-\psi_{11}-\psi_{22}}. \tag{24b}$$

При температуре выше T_c оба компонента могут, следовательно, взаимно растворяться в любых пропорциях. Предыдущие соотношения иллюстрируются кривой рис. 13. По оси абсцисс отложена относительная концентрация второго компонента, а по оси ординат—температура. Критическая температура определяется точкой касания горизонтальной прямой и кривой.

Горизонтальные кривые, соответствующие более низким температурам, пересекают кривую в двух точках, соответствующих двум различным фазам. Расстояния этих точек от точки пересечения горизонтальной прямой, изображающей температуру, с вертикальной (пунктирной) прямой, изображающей состав однородной фазы, получающейся при полном перемешивании обеих фаз, обратно пропорциональны количеству частиц обоих сортов в этих фазах (правило «рычага»). Точка пересечения вертикальной прямой с кривой определяет температуру, при которой исчезает одна из фаз, в случае критической температуры обе фазы исчезают совместно, превращаясь в единую смешанную фазу. На нашем рисунке эта смесь характеризуется одинаковостью молекулярных концентраций обоих компонентов, чему соответствует симметрия кривой по отношению к прямой $c_1=c_2=\frac{1}{2}$. Это обстоятельство обусловлено нашим исходным предположением об одинаковости коэффициентов ψ_{ik}' и ψ_{ik}'' для обеих фаз. При неодинаковости этих коэффициентов получаются сходные соотношения, описываемые, однако, несимметричными кривыми. Асимметричность последних особенно сильно выражена в том случае, когда обе фазы связаны с различными агрегатными состояниями, например жидким и газообразным (диаграммы кипения) или твердым и жидким (диаграммы плавкости).

Эти диаграммы отличаются от диаграмм равновесия бинарных растворов (твердых и жидких) еще одним существенным обстоятельством, — а именно своеобразным «раздвоением», связанным с возможностью перехода из одного агрегатного состояния в другое каждой из обеих фаз, в зависимости от общего состава смеси. Так, например, при малой концентрации второго компонента, понижение температуры однородной жидкой фазы приводит к ее распаду на твердую, с еще меньшей концентрацией этого компонента, и жидкую, с большей концент-

рацией последнего. Аналогичные явления наблюдаются в противоположном случае — преобладания первого компонента. В результате получаются диаграммы плавкости (рис. 14). Здесь область $FCDEG$ соответствует твердому раствору, причем кривые FC и GE являются отрезками кривой, изображенной на рис. 13. Верхняя часть этой кривой равновесия твердых растворов переходит в кривую жидкого состояния, — частично или полностью. При температурах, лежащих ниже точек плавления обоих чистых компонентов (A и B), возможно было бы в принципе сосуществование четырех фаз: твердой P (с очень малой концентрацией второго компонента), жидкой Q (с несколько большей концентрацией этого компонента), жидкой R (с еще большим содержанием его) и, наконец, твердой S (с преобладанием второго компонента). Правило фаз не допускает, однако, возможности равновесия между всеми четырьмя фазами при произвольном давлении (которое на диаграмме не учитывается, т. е. считается постоянным). Поэтому в обычных

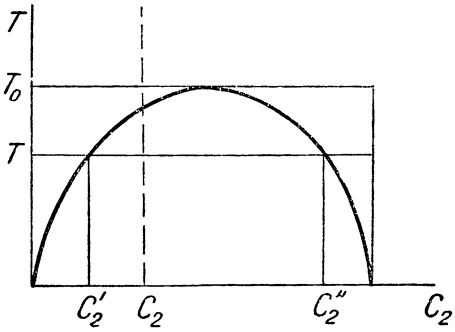


Рис. 13.

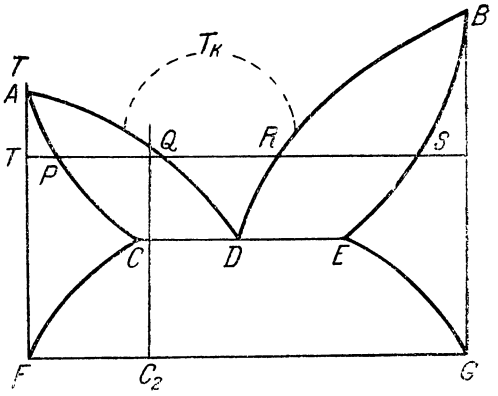


Рис. 14.

условиях равновесие ограничивается фазами P и Q, с одной стороны, и R и S, с другой. Исключение составляет эвтектическая точка D и соответствующая ей температура T_e, при которой обе жидкие фазы сливаются друг с другом и которая, таким образом, оказывается до некоторой степени аналогичной критической температуре в указанном выше смысле. Впрочем, понятие об этой температуре сохраняет, вообще говоря, смысл и в рассматриваемом случае, так как жидкие фазы, образующиеся над кривыми AD и BD, могут не полностью смешиваться друг с другом в некоторой области, ограниченной пунктирной кривой на рис. 14 и аналогичной кривой равновесия на рис. 13.

§ 6. Разбавленные растворы

Мы рассмотрим теперь более подробно частный случай гетерогенной системы, состоящей из двух фаз и в основном из одного только компонента («растворителя»), с примесью относительно очень небольшого количества других компонентов («растворенных веществ»). При этом мы предположим для простоты, что последние входят в состав одной только из двух фаз (например, жидкой) и совершенно отсутствуют в другой (твердой или газообразной). Эти предположения достаточно точно оправдываются в случае разбавленных водных растворов солей, сахара и ряда других веществ, находящихся в равновесии

с парами воды или же с твердой фазой, состоящей практически из чистого льда или же из кристаллов соли, вовсе не содержащих воды. Заметим, что на диаграмме 14 кривые AC или BE должны в этом случае совпадать с прямыми AF и BG соответственно (по крайней мере для малых концентраций одного компонента).

Рассмотрим сначала двухфазную систему, образованную 1) разбавленным раствором нескольких химически нереагирующих веществ (1, 2, 3...) в воде (0) и 2) парами воды (в предположении, что растворенные вещества вовсе не попадают в газообразную фазу).

Химический потенциал водяного пара μ_0'' выражается при этом обычным образом, т. е. равен выражению φ_0'' (отнесенному к одной *грамм-молекуле*), тогда как для потенциала воды в растворе мы можем положить, по аналогии с (19),

$$\mu_0' = \varphi_0' + RT \lg \frac{N_0'}{N_0' + \sum_i N_i'}.$$

В случае разбавленного раствора ($N_i' \ll N_0'$) можно положить

$$\lg \frac{N_0'}{N_0' + \sum N_i'} = -\lg\left(1 + \frac{\sum N_i'}{N_0'}\right) \approx -\frac{\sum N_i'}{N_0'}$$

и, следовательно,

$$\mu_0' = \varphi_0' - RT \frac{\sum N_i'}{N_0'}, \tag{25}$$

где $i > 0$.

В случае чистого растворителя химический потенциал μ_0' сводится к φ_0'. При этом условие равновесия между жидкостью и паром выражается равенством

$$\varphi_0' = \varphi_0'',$$

которое уже было изучено нами выше. При наличии растворенных веществ мы имеем равенство:

$$\varphi_0'' + \Delta\varphi_0'' = \varphi_0' + \Delta\varphi_0' - \frac{RT \sum_i N_i'}{N_0'}, \tag{25a}$$

которое может быть переписано в виде

$$\left(\frac{\partial\varphi_0''}{\partial p} - \frac{\partial\varphi_0'}{\partial p}\right)\Delta p = -RT \frac{\sum N_i'}{N_0'},$$

где Δp обозначает изменение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с чистым растворителем *при данной температуре*.

Если потенциал φ_0'' отнесен к единице массы, то производная его по давлению равна удельному объему. Относя его к грамм-молекуле и обозначая соответствующий объем через v, имеем

$$\frac{\partial\varphi_0''}{\partial p} = v'', \quad \frac{\partial\varphi_0'}{\partial p} = v'$$

и, следовательно,

$$\Delta p = -\frac{RT}{v'' - v'} \frac{\sum N_i'}{N_0'}, \tag{26}$$

Принимая во внимание соотношение

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q}{(v'' - v')\,T}$$

между изменением внешнего давления и соответствующим изменением температуры кипения, (причем объемы и скрытая теплота испарения отнесены не к единице массы, а к одной грамм-молекуле), мы приходим к выводу, что понижению упругости пара (26) соответствует при *данном давлении* повышение температуры кипения на величину

$$\Delta T = \frac{RT^2}{Q} \frac{\sum N_i'}{N_0'}. \tag{26a}$$

Аналогичные результаты получаются при рассмотрении равновесия между раствором и твердой фазой, состоящей из чистого льда. При этом температура замерзания воды *понижается* на величину

$$\frac{RT^2}{Q} \frac{\sum N_i'}{N_0'}, \tag{26b}$$

где v'' обозначает молекулярный объем льда, а Q — скрытую теплоту плавления, также отнесенную к грамм-молекуле.

Предыдущие формулы выражают известные законы *Рауля*. Они замечательны тем, что влияние растворенных веществ на температуру кипения или замерзания раствора определяется исключительно их относительной молекулярной концентрацией и совершенно не зависит от индивидуальных особенностей соответствующих молекул (размера, заряда в случае ионов и т. д.). В виду этого обстоятельства формулами Рауля пользуются для определения молекулярного веса растворенных веществ (а иногда и растворителя). Необходимо, впрочем, заметить, что они являются справедливыми лишь в случае разбавленных растворов.

Если раствор *I* находится в равновесии с *жидким* растворителем *II*, отделенным от него «полупроницаемой перегородкой», которая пропускает молекулы растворителя, но не пропускает частиц растворенных веществ, то давление в растворе повышается по отношению к растворителю на определенную величину p', которая называется *осмотическим давлением*. Это давление обнаруживается на опыте поднятием уровня раствора *I* над уровнем чистого растворителя *II* (рис. 15). Высота поднятия, h, умноженная на плотность раствора ρ' и на ускорение силы тяжести g, и представляет собой меру осмотического давления:

$$p' = \rho' gh. \tag{27}$$

Теоретическое значение осмотического давления получается с помощью той же формулы (25), которой мы пользовались выше для определения понижения упругости пара над раствором. Подразумевая под фазой *I* раствор, а под фазой *II* — чистый растворитель, и имея в виду, что давление в *I* отличается от давления в *II* на некоторую

величину $\Delta p = p'$ (осмотическое давление), чему соответствует отличие φ_0' от φ_0'', на $\Delta\varphi_0' = \frac{\partial\varphi_0'}{\partial p}\Delta p = v' p'$, из равенства

$$\mu_0' = \varphi_0' + \Delta\varphi_0' - RT\frac{\sum N_i'}{N_0'} = \varphi_0''$$

получаем:

$$\Delta p = p' = \frac{RT}{v_0' N_0'}\sum N_i'$$

или

$$p' = RT\sum n_i'. \tag{27a}$$

где $n_i' = \frac{N_i'}{N_0' v_0'}$ — объемная концентрация i-го компонента раствора (в грамм-молекулам на см^3)

Это выражение совпадает с выражением для давления, которое производили бы растворенные вещества, будучи взяты в той же концентрации, но при отсутствии растворителя, т. е. в газообразном состоянии (закон Ван't Гоффа).

Сравнивая формулу (27a) с формулой (26), мы можем переписать последнюю в виде

$$\Delta p = -p'\frac{v_0'}{v_0'' - v_0'} = -p'\frac{v_0'}{v_0'''} \tag{27b}$$

где v_0''' обозначает молекулярный объем пара.

Это соотношение между понижением упругости пара над раствором и его осмотическим давлением может быть выведено весьма наглядно, если к фазам *I* и *II* мы присоединим фазу *III*, образованную паром растворителя (в предположении, что растворенные вещества практически не испаряются).

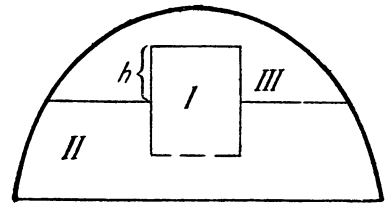


Рис. 15.

Так как пар *III* должен находиться в равновесии одновременно как с раствором *I*, так и растворителем *II*, то давление пара над первым должно быть меньше, чем над вторым, ровно настолько, насколько давление пара уменьшается при подъеме на высоту h. Если последняя не очень велика, то это уменьшение должно равняться весу столба с практически постоянной плотностью ρ''' и высотой h. Мы получаем таким образом

$$\Delta p = -\rho''' g h,$$

где высота h определяется через осмотическое давление формулой (27), т. е., следовательно:

$$\Delta p = -p'\frac{\rho'''}{\rho'} = -p'\frac{v_0'}{v_0'''},$$

что совпадает с формулой (27b).

§ 7. Термодинамика поверхностных явлений

Приведенное в конце § 6 элементарное рассуждение (относящееся к вопросу о понижении упругости пара над раствором) при небольшой

модификации исходных представлений позволяет определить влияние *кривизны поверхности* жидкости на давление ее насыщенного пара. Если отбросить полупроницаемую перегородку и заменить трубку I капилляром, стенки которого смачиваются жидкостью, то последняя также поднимается на некоторую высоту h, определяемую радиусом кривизны мениска. В случае достаточно узкого капилляра мениск должен представлять собой полусферу с радиусом r, равным радиусу капилляра.

Обозначая плотность жидкости через ρ', а ее поверхностное натяжение через σ, мы получим в этом случае следующее уравнение:

$$\pi r^2 hg\rho' = 2\pi r\sigma,$$

т. е.

$$h = \frac{2\sigma}{gr\rho'}. \tag{28}$$

Соответственно этому, давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью мениска должно быть меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости на величину

$$\Delta p = g\rho'' h = \frac{2\sigma}{r}\frac{\rho''}{\rho'}, \tag{28а}$$

где ρ'' — плотность пара.

Эта формула может быть применена для расчета давления в пузырьках пара, образующихся внутри жидкости при кипении. Как известно, кипение происходит при такой температуре, при которой давление пара в пузырьках равно внешнему давлению (в противном случае пузырьки были бы раздавлены). В очень маленьких пузырьках давление пара при данной температуре может быть значительно ниже нормы (соответствующей плоской поверхности).

Поэтому образование пузырьков требует, вообще говоря, более высокой температуры, чем та, при которой они могут существовать во «взрослом» состоянии. Этим объясняется явление перегрева жидкости. Обычно оно не наблюдается, благодаря тому обстоятельству, что в жидкости, вернее на границе ее со стенками сосуда, содержатся зародышевые пузырьки воздуха, радиус которых не настолько мал, чтобы заметно влиять на упругость насыщенного пара жидкости, накопляющегося в них при повышении температуры.

Та же самая формула (28а), но с обратным знаком, соответствующим повышению давления насыщенного пара, получается в том случае, если жидкость не смачивает капиллярной трубки, в результате чего она образует выпуклый мениск с радиусом r и уровень ее понижается на h. Формула (28а) с обратным знаком может применяться к расчету давления насыщенного пара вокруг капелек жидкости с данным радиусом r. Если давление пара постепенно увеличивать до величины, соответствующей упругости пара при данной температуре, а затем привести пар в соприкосновение с плоской поверхностью жидкости, то при попытке дальнейшего увеличения внешнего давления произойдет конденсация пара. При отсутствии же жидкой «затравки» пар может быть пересыщен благодаря тому обстоятельству, что для поддержания равновесия с маленькими капельками требуется повышенное давление. Стоит лишь, однако, подобным капелькам возникнуть, как они тотчас же начинают расти, пока кривизна их станет незначительной и давление

оставшегося несконденсированным пара достигнет величины p, соответствующей равновесию его над плоской поверхностью.

Вопрос о влиянии кривизны поверхности жидкости на упругость ее пара может быть решен аналитически, не прибегая к соображениям, в которых существенную роль играют поле тяжести и обусловленное им изменение давления пара с высотой.

Для этого необходимо принять во внимание *взаимодействие между соприкасающимися фазами*, которое мы до сих пор не учитывали. Это взаимодействие может быть охарактеризовано взаимной энергией обеих фаз $H^{I,II}$, которая уже была выведена выше (§ 1), или же *свободной энергией* $\Phi^{I,II}$, которую мы можем определить как разность между энергией $H^{I,II}$ и «поверхностной энтропией» $\eta^{I,II}$, умноженной на абсолютную температуру.

Мы не будем пытаться глубже вникнуть в физический смысл этих понятий и заметим лишь, что свободная энергия или термодинамический потенциал единицы поверхности σ представляет собой не что иное, как *поверхностное натяжение* σ. В самом деле, работа, совершаемая против сил поверхностного натяжения при *изотермическом* увеличении поверхности жидкости на dS, равна по определению σdS.

С другой стороны, по аналогии с определением свободной энергии для трехмерной фазы, мы можем положить

$$d\Phi^{I,II} = -\eta^{I,II} dT + \sigma dS. \tag{29}$$

Полагая здесь $T = \text{const}$ и считая σ не зависящей от S величиной (что, во всяком случае для чистых жидкостей, заведомо справедливо), получаем

$$\Phi^{I,II} = \sigma S. \tag{29a}$$

На основании общего соотношения (28) главы VI между полной энергией и свободной энергией, энергия поверхности $H^{I,II}$ должна выражаться через свободную энергию по формуле

$$H^{I,II} = \Phi^{I,II} - T\frac{\partial \Phi^{I,II}}{\partial T}.$$

Полагая $\frac{H^{I,II}}{S} = \varepsilon$, мы получаем, таким образом,

$$\varepsilon = \sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T}. \tag{29b}$$

Предположим, что жидкость находится в виде шаровидной капли, взвешенной в паре. Таким образом масса ее m' связана с ее радиусом r соотношением

$$m' = \frac{4\pi}{3}\rho' r^3,$$

где ρ' представляет собой плотность жидкости.

Потенциал всей системы может быть представлен в виде

$$\Phi = m'\varphi' + m''\varphi'' + 4\pi r^2\sigma \tag{30}$$

где φ' и φ'' обозначают потенциалы обеих фаз, т. е. потенциалы, отнесенные к единице массы.

Его изменение при испарении бесконечно малого количества жидкости $\delta m'' = -\delta m'$ равно

$$\delta\Phi = (\varphi' - \varphi'')\delta m'' + 8\pi r\sigma\,\delta r$$

или, так как

$$4\pi\rho' r^2 \delta r = -\delta m',$$

$$\delta\Phi = \left(\varphi' - \varphi'' + \frac{2\sigma}{r\rho'}\right)\delta m''.$$

Условие равновесия между паром и капелькой жидкости с радиусом r выражается равенством $\delta\Phi = 0$, т. е., следовательно,

$$\varphi'' = \varphi' + \frac{2\sigma}{r\rho'}. \tag{30a}$$

В случае плоской поверхности ($r = \infty$) оно обращается в обычное равенство $(\varphi')_\infty = (\varphi'')_\infty$. Вычитая его из предыдущего и относя их к одной и той же температуре, получаем

$$\left(\frac{\partial\varphi''}{\partial p}\right)_\infty \Delta p = \left(\frac{\partial\varphi'}{\partial p}\right)_\infty \Delta p + \frac{2\sigma}{r\rho'},$$

где Δp обозначает изменение давления насыщенного пара над каплей (и внутри нее) по сравнению с давлением над плоской поверхностью. Так как производная от потенциала по давлению равна удельному объему, т. е. величине, обратной плотности, то предыдущее равенство принимает вид

$$\Delta p\left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'}\right) = \frac{2\sigma}{r\rho'} \tag{30b}$$

или с достаточной степенью точности

$$\Delta p = \frac{\rho''}{\rho'}\frac{2\sigma}{r}.$$

Эта формула совпадает с (28a).

Заметим, что аналогичный результат получается при рассмотрении пузырьков пара в жидкости. При этом оказывается необходимым изменить знак правой части равенства (30b). Нами уже было указано выше, какое значение имеют эти результаты, т. е. повышение упругости пара над выпуклой поверхностью и понижение над вогнутой, для явлений пересыщения пара и перегрева жидкости.

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемом случае — в противоположность случаю плоской поверхности раздела, — условие $\delta\Phi = 0$ соответствует не минимуму, а *максимуму* потенциала Ф, т. е. следовательно *неустойчивому* равновесию между обеими фазами. Последнее обстоятельство непосредственно явствует из физических соображений. В самом деле, предположим, что равновесие между капелькой жидкости и паром слегка нарушено путем небольшого дополнительного испарения первой. При этом равновесное давление пара над капелькой должно будет еще более увеличиться вследствие уменьшения ее радиуса, так что процесс ее испарения не только не прекратится, но, при постоянстве внешнего давления, будет происходить все быстрее и быстрее, пока она не испарится полностью. Наоборот, если, при сохранении давления парообразной фазы, сконденсировать небольшое количество пара на каплю, то давление пара, с которым она могла бы оставаться в равновесии, уменьшится, и скорость дальнейшей конденсации будет возрастать (если только давление пара будет поддерживаться на постоянном уровне).

Тот факт, что радиус капли, определяемый формулой (30), соответствует максимуму термодинамического потенциала как функции этого радиуса, непосредственно явствует из рассмотрения точного выражения для изменения потенциала (30), при заданных значениях T, p и $m(=m'+m'')$.

Беря за исходное то состояние, которое соответствует отсутствию капли ($r=0$) и обозначая потенциал его через $\Phi_0=m\varphi''$, имеем

$$\Phi-\Phi_0=(\varphi'-\varphi'')m'+4\pi\sigma r^2,$$

т. е.

$$\Phi-\Phi_0=\frac{4\pi}{3}\rho'(\varphi'-\varphi'')r^3+4\pi\sigma r^2. \tag{31}$$

Зависимость этого выражения от r определяется знаком разности $\varphi'-\varphi''$. Если эта разность положительна, т. е. если при плоской границе между обеими фазами жидкость стремится перейти в пар (являющийся, таким образом, ненасыщенным), величина $\Delta\Phi=\Phi-\Phi_0$ монотонно возрастает с увеличением r.

В противоположном случае, т. е. при $\varphi'-\varphi''<0$ (пересыщенный пар), она сначала возрастает с r, так как положительный квадратичный член преобладает при малых значениях r над отрицательным кубическим, а затем при некотором значении $r=r^1$ начинает вновь убывать (рис. 16). Значение r^*, соответствующее максимуму Ф, определяется уравнением (30а).

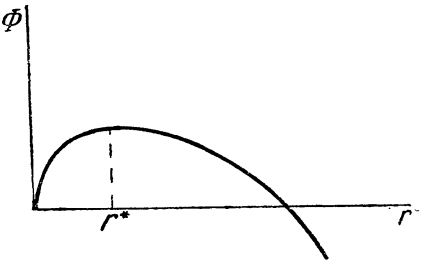


Рис. 16.

Совершенно аналогичный результат получается при замене капельки жидкости в паре пузырьком пара в жидкости.

В случае химически сложной системы, т. е. при наличии в каждой из фаз нескольких компонентов, в поверхностном слое наблюдаются, вообще говоря, скопление или недостаток тех или иных компонентов, так называемая положительная или отрицательная *адсорбция*. Последняя оказывает существенное влияние на величину поверхностного натяжения.

При неизменности общего количества каждого компонента во всей системе распределение его между различными фазами и в пограничном слое зависит от поверхности последнего. Так, например, в случае двухфазной системы количество какого-либо компонента (i) в обеих фазах N_i' и N_i'' (в молекулах или в грамм-молекулах) связано с избытком этого компонента в пограничном слое $N^{(I,II)}$ соотношением

$$N_i'+N_i''+N_i^{(I,II)}=\text{const}.$$

При таких условиях зависимость поверхностного потенциала $\Phi^{(I,II)}$ от величины поверхности, вообще говоря, не сводится к простой пропорциональности. Впрочем, мы можем и в этом случае положить

$$\Phi^{(I,II)}=\sigma S;$$

[1] Более подробно относящиеся сюда вопросы рассмотрены в моей книге «Кинетическая теория жидкостей», гл. VII, § 1.

однако, равенство $\sigma = \frac{d\Phi}{dS}$ мы должны заменить следующим:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Phi^{(I,II)}}{\partial S}\right)_{N^{(I,II)}}, \tag{32}$$

где частная производная $\Phi^{(I,II)}$ по S берется при постоянных поверхностных концентрациях различных (адсорбированных) компонентов и, конечно, при *постоянной температуре.*

Полная производная $\Phi^{(I,II)}$ по S определяется при этом формулой

$$\frac{d\Phi^{(I,II)}}{dS} = \left(\frac{\partial \Phi^{(I,II)}}{\partial S}\right)_{N^{(I,II)}} + \sum_i \frac{\partial \Phi^{(I,II)}}{\partial N_i^{(I,II)}} \cdot \frac{dN_i^{(I,II)}}{dS}$$

или

$$\frac{d\Phi^{(I,II)}}{dS} = \sigma + \sum \mu_i \Gamma_i,$$

где μ_i представляет собой химический потенциал i-го компонента (при наличии равновесия этот потенциал должен иметь одинаковое значение как в обеих фазах, так и на поверхности их раздела, т. е. мы должны иметь $\frac{\partial \Phi^{(I,II)}}{\partial N_i^{(I,II)}} = \frac{\partial \Phi'}{\partial N_i'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial N_i''} = \mu_i$).

Величина

$$\Gamma_i = \left(\frac{dN_i^{(I,II)}}{dS}\right)_T = \frac{N_i^{(I,II)}}{S} \tag{32a}$$

представляет собой поверхностную концентрацию i-го компонента.

Рассмотрим теперь виртуальное изменение $\Phi^{(I,II)}$, соответствующее бесконечно малому изменению поверхности и адсорбированных количеств $N_i^{(I,II)}$ (при постоянной температуре).

$$d\Phi^{(I,II)} = \sigma dS + \sum \mu_i dN_i^{(I,II)}. \tag{33}$$

Так как это выражение представляет собой полный дифференциал, то отсюда следует

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_i^{(I,II)}}\right)_S = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{N_i^{(I,II)}}.$$

Если переписать (33) в виде

$$d\left(\Phi^{(I,II)} - \sum \mu_i N_i^{(I,II)}\right) = \sigma dS - \sum N_i^{(I,II)} d\mu_i, \tag{33a}$$

то аналогичным образом получается равенство

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_S = -\left(\frac{\partial N_i^{(I,II)}}{\partial S}\right)_\mu$$

или, согласно (32),

$$\Gamma_i = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}. \tag{34}$$

Это важное равенство, определяющее концентрацию адсорбированных веществ через зависимость поверхностного натяжения от их химического потенциала, было впервые выведено Гиббсом.

В случае разбавленных растворов мы можем положить, согласно (19),

$$d\mu_i = RTd(\lg c_i) = RT\frac{dc_i}{c_i},$$

где

$$c_i \cong \frac{N_i}{N_0}$$

относительная молекулярная концентрация растворенного вещества. Ее можно, впрочем, заменить грамм-молекулярною концентрацией, отнесенной к единице объема, так как отношение $\frac{dc_i}{c_i}$ при этом не меняется. Таким образом, уравнение Гиббса принимает в этом случае следующий вид:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial c_i}. \tag{34a}$$

Отсюда видно, что на граничной поверхности скопляются преимущественно те вещества, присутствие которых *понижает* поверхностное натяжение. Наоборот, те вещества, присутствие которых вызывает повышение поверхностного натяжения, стремятся уйти из поверхностного слоя (отрицательная адсорбция).

Если растворенные вещества ионизированы, как это имеет место в случае электролитов, то адсорбция их в поверхностном слое связана с электризацией последнего. При применении формулы (34) к этому случаю можно подразумевать под Γ_i электрический заряд адсорбированных ионов (на единицу поверхности), а под μ_i — электрический потенциал системы.

Таким образом, к обычным выражениям (34), характеризующим адсорбцию вещества на граничной поверхности раствора электролита (или двух подобных растворов), мы должны присоединить в этом случае уравнение

$$e = -\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}, \tag{34b}$$

где $e = \sum e_i\Gamma_i$ электрический заряд единицы поверхности (e_i — заряд одной грамм-молекулы ионов i-го сорта), а φ—электрический потенциал.

Этим уравнением определяются явления *электрокапиллярности*, т. е. зависимости поверхностного натяжения от электризации поверхности.

Мы предполагали выше, что поверхностный слой, связанный с границей раздела двух фаз (или со свободной поверхностью одной из них), является вполне однородным. В действительности, при наличии значительной адсорбции растворенного вещества в поверхностном слое, последний может сам распадаться на две или более «поверхностные» фазы, граничащие вдоль некоторых линий и отличающиеся друг от друга значениями поверхностных концентраций Γ_i. Эти явления обнаруживаются особенно отчетливо у так называемых поверхностно-активных веществ, молекулы которых практически вовсе не попадают *внутрь* отдельных фаз, сосредотачиваясь на поверхности их

раздела.[1] Уменьшая поверхность S, на которой сосредоточены молекулы подобного поверхностно-активного компонента, можно вызвать процесс, представляющий собой двухмерный аналог конденсации пара в жидкость. При наличии в поверхностном слое адсорбированных молекул двух (или более) различных сортов можно, в принципе, путем понижения температуры, вызвать процесс, аналогичный расслоению жидкой смеси (или твердого раствора) на две фазы с различным составом. Впрочем, в виду трудности наблюдения соприкасающихся *поверхностных* фаз, опыты этого рода проделывались до сих пор лишь в случае равновесий «первого рода», характеризующихся скачкообразным изменением поверхности, приходящейся на 1 частицу, при переходе из одной фазы в другую (например, при конденсации «плоского газа» в «плоскую жидкость»).

---

[1] См.: Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер, Поверхностные явления, ГТТИ, 1934 г.

ГЛАВА IX

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФЛЮКТУАЦИЙ

§ 1. Метастабильные состояния

Различие между статистическим и термодинамическим методом изучения молекулярных систем заключается в том, что первый рассматривает *все мыслимые микроскопические состояния* системы, тогда как второй ограничивается рассмотрением характеризующих ее макроскопических величин, получающихся усреднением соответствующих микроскопических величин (которые зависят от координат и скоростей отдельных частиц) по всем этим состояниям, с учетом вероятности или статистического веса каждого из них. Термодинамика дает, следовательно, как бы фотографию системы, снятую с бесконечно большой выдержкой, тогда как статистика дает отдельные кадры соответствующего кинофильма, расположенные, однако, не в их хронологической последовательности, а совершенно случайным образом, но с таким расчетом, чтобы число кадров, охватывающих тот или иной промежуток времени, было пропорционально длине этого промежутка.

При точном применении термодинамического метода все недолговечные, преходящие состояния системы практически выпадают из рассмотрения, так как они совершенно не сказываются на средних значениях различных макроскопических величин, рассчитанных для бесконечно больших промежутков времени. Наряду, однако, с быстропреходящими или «неустойчивыми» состояниями могут встречаться состояния более или менее «долговечные», которые не должны игнорироваться, поскольку система фактически наблюдается в течение ограниченного, а не бесконечно большого промежутка времени. Такие долговечные преходящие состояния называются «метастабильными» или «относительно устойчивыми». Эта относительная устойчивость обусловливается существованием между рассматриваемыми состояниями и абсолютно устойчивым состоянием неустойчивых промежуточных состояний, из которых система имеет тенденцию «скатиться» либо в сторону конечного абсолютно устойчивого состояния, либо же обратно в сторону исходного относительно устойчивого состояния.

Соотношение между рассматриваемыми состояниями может быть иллюстрировано соотношением между различными положениями шарика на поверхности, содержащей глубокую яму A и неподалеку от нее яму меньшей глубины B. Абсолютно устойчивым положением шарика является положение его на дне глубокой ямы, соответствующее абсолютному минимуму его потенциальной энергии. Положение его на дне менее глубокой ямы, соответствующее относительному мини-

муму потенциальной энергии, является метастабильным. Промежуточные положения, — в особенности же такие, которые соответствуют *максимуму* потенциальной энергии (при перемещении шарика вдоль какой-либо кривой, соединяющей дно A с дном B), — являются неустойчивыми.

Метастабильность равновесия в только что приведенном чисто механическом смысле слова характеризуется наличием потенциального, или активационного, «барьера», препятствующего переходу шарика из одного положения устойчивого равновесия в соседнее, даже в том случае, если последнее является более выгодным. Это понятие легко обобщается на случай сколь угодно сложной механической системы, способной находиться в двух или более различных равновесных конфигурациях. Переход ее из одной конфигурации в другую оказывается в этом случае возможным при наличии достаточно большой кинетической энергии, превышающей высоту потенциального барьера.

В предельном случае сложных молекулярных систем, кинетическая энергия которых связана с тепловым движением частиц и неотделима от потенциальной, понятия абсолютно устойчивых, метастабильных и неустойчивых состояний сохраняют свое значение, но приобретают несколько иной термодинамический смысл, в соответствии с заменой потенциальной энергии (которая учитывает лишь состояния покоя) полной энергией, свободной энергией или термодинамическим потенциалом — в зависимости от того, какие макроскопические величины считаются заданными. Так, например, при заданной температуре и объеме (или других экстенсивных параметрах) роль потенциальной энергии как величины, минимуму которой соответствует устойчивое или метастабильное равновесие, играет свободная энергия $F(T, V)$, а при заданных значениях температуры и давления (или других интенсивных параметров) аналогичную роль играет термодинамический потенциал $F^* = \Phi(T, p)$.

В теории Гиббса эти величины определяются формулами

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int_V e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma \tag{1}$$

и

$$e^{-\frac{F^*}{kT}} = \int e^{-\frac{(H+pV)}{kT}} d\Gamma, \tag{1a}$$

причем интегрирование распространяется на *все мыслимые конфигурации* частиц [в случае формулы (1) эти конфигурации ограничиваются лишь условием нахождения всех частиц внутри объема V].

Это *точное* определение величин F, F^* и им подобных явно несовместимо с приведенной выше классификацией состояний на термодинамически устойчивые, неустойчивые и метастабильные. Функции F и F^* характеризуют при заданных значениях T и V или T и p одно *единственное* состояние системы, которое, очевидно, должно быть устойчивым в абсолютном смысле слова, т. е. не иметь каких-либо относительно устойчивых (при тех же значениях T и V или p) конкуррентов.

Между тем, не только научный эксперимент, но и повседневный опыт убеждает нас в реальном существовании подобных конкуррентов. Так, например, мы знаем, что при сжатии или охлаждении водяного

или какого-либо другого пара его можно перевести в метастабильное *пересыщенное* состояние, при котором он *стремится сконденсироваться* (поскольку его молекулярный потенциал оказывается больше молекулярного потенциала того же самого вещества в жидком или твердом состоянии), но фактически не конденсируется или конденсируется столь медленно, что этот процесс оказываетя практически ненаблюдаемым.

Другими хорошо знакомыми примерами метастабильных состояний, связанных с *задержкой фазовых превращений,* являются состояния жидкостей, нагретых выше температуры кипения или охлажденных ниже температуры кристаллизации; к последнему случаю относится «стеклообразное» или аморфное состояние многих твердых тел со сложной химической структурой, которое может сохраняться без заметных изменений — в особенности при низких температурах — в течение веков и даже тысячелетий.

Во всех этих случаях метастабильность связана с тем обстоятельством, что возникновение в недрах исходной фазы зародышей новой фазы (капелек жидкости, пузырьков пара, кристалликов) затрудняется наличием «активационного барьера», т. е. возрастанием свободной энергии или термодинамического потенциала всей системы до некоторого максимального значения, которому соответствует состояние неустойчивого равновесия между исходной и нарождающейся фазой (подробнее об этом см. ниже).

Еще более эффектным образом метастабильные состояния обнаруживаются в явлении задержки *химических превращений* при низких температурах. Экзотермические реакции, т. е. химические реакции, связанные с выделением энергии, обычно вовсе не идут при низких температурах, несмотря на то, что понижение температуры усиливает тенденцию к соответствующему превращению. Так, например, смесь водорода и кислорода при комнатных температурах не взрывается (если только не подвергнуть ее местному разогреву) неограниченно долгое время. А между тем, свободная энергия ее (F или F^*) испытывает значительное уменьшение при соединении водорода и кислорода в воду. Задержка этого процесса, так же, как и задержка фазовых превращений, обусловливается необходимостью преодоления активационного барьера, т. е. временного увеличения свободной энергии (или термодинамического потенциала) системы для перехода ее в промежуточное состояние, из которого она уже свободно, т. е. без какой-либо задержки, может перейти в конечное. В рассматриваемом случае (гремучей смеси) дело сводится, грубо говоря, к необходимости предварительной диссоциации молекулы кислорода на отдельные атомы, после чего последние уже могут присоединиться к молекулам водорода. Таким образом, в этом случае энергия активации оказывается приблизительно равной энергии диссоциации одной из реагирующих молекул (кислорода). В действительности активационный барьер может быть значительно ниже энергии диссоциации. Однако, это обстоятельство не имеет для нас существенного значения, поскольку мы сейчас интересуемся лишь вопросом о *принципиальной* возможности метастабильных состояний.

Причина исключения этих состояний, при строгом построении термодинамики на основе теории Гиббса, заключается в следующем.

Как уже было указано выше, понятие равновесия молекулярной системы с макроскопической (или термодинамической) точки зрения охватывает совокупность *всех* мыслимых микросостояний этой системы,

причем каждому конечному объему фазового пространства $G = \int dГ$ соответствует некоторая конечная вероятность совокупности микросостояний, заключенных в этом объеме, или эквивалентного им макросостояния. Эта вероятность, согласно теории Гиббса, пропорциональна $\int\limits_G e^{-\frac{H}{kT}} dГ$, где интеграл берется по объему G.

Фазовое пространство может быть, вообще говоря, разбито на отдельные области $G_1, G_2, G_3 \ldots$, которым соответствуют столь резко отличные конфигурации частиц (или их кинетические энергии), что эти области можно сопоставлять с макроскопически различными состояниями рассматриваемой системы. Так, например, считая заданными величинами температуру и давление, можно априори предположить, что система находится в кристаллическом состоянии (1), или в жидком состоянии (2) или, наконец, в газообразном (3). Этим трем состояниям соответствуют более или менее определенные фазовые области G_1, G_2, G_3, которые, однако, в сумме не образуют всего фазового пространства, так как при априорном введении определенных агрегатных состояний заранее исключаются различные промежуточные или переходные состояния, которые в действительности должны связывать их друг с другом.

Так, например, предположение о том, что система находится в газообразном состоянии, практически исключает существование сколько-нибудь крупных скоплений частиц, учитывая лишь парные «столкновения» их друг с другом. С другой стороны, представление о жидком состоянии системы a приори исключает возможность существования изолированных частиц или отдельных пар, предполагая, что каждая частица находится в непрерывном взаимодействии со своими соседями. Аналогичное предположение связано с представлением о твердом (кристаллическом) состоянии, с тем существенным дополнением, что в этом случае частицы предполагаются правильно расположенными и правильно ориентированными, — вернее, тепловое движение их сводится к малым колебаниям (трансляционным и вращательным) около правильно распределенных равновесных положений и ориентаций, не меняющихся с течением времени.

Эти представления имеют приближенный или *идеализированный* характер. В действительности различные агрегатные состояния не могут быть строго разграничены. В газообразной системе, наряду с парными комплексами частиц, сталкивающихся друг с другом, встречаются, хотя и относительно редко, комплексы из трех, четырех и более частиц, представляющие собой, в сущности говоря, зародышевые капельки жидкой фазы или зародышевые кристаллы. Точно также в жидкости встречаются с одной стороны разреженные области, близкие к газообразной фазе, а с другой — упорядоченные области, близкие к кристаллической фазе. Наконец, в твердых кристаллических телах так же, как и в жидких, тепловое движение частиц складывается из малых колебаний около некоторых положений равновесия и скачкообразных переходов из одного подобного положения в соседнее, причем частицы, совершающие подобный переход, ведут себя приблизительно так же, как и в газообразной фазе.

К объемам G_1, G_2 и G_3, характеризующим идеализированные тела — твердые, жидкие и газообразные, — необходимо, следовательно, прибавить, для описания реальных тел, объемы промежуточных областей

$G_{1,2}$, $G_{2,3}$, $G_{3,1}$. Этим, в принципе, ликвидируется представление о прерывном характере перехода из одного агрегатного состояния в другое, и различные состояния связываются друг с другом в единый непрерывный ряд. Фактическое существование отдельных разрывов в этом ряду объясняется неустойчивостью, т. е. малой вероятностью или малой длительностью, промежуточных состояний.

При вычислении свободной энергии рассматриваемой системы с помощью формул (1) или (1а) мы обычно заранее предполагаем, что эта система находится в определенном агрегатном состоянии, и, идеализируя последнее, распространяем интегрирование по ограниченному объему фазового пространства G_1, G_2 или G_3 (точнее, по ограниченному объему конфигурационного пространства, характеризующему то или иное относительное *расположение* частиц, тогда как интегрирование по составляющим скоростей производится в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

Такой априорный или «идеализированный» метод статистического описания молекулярной системы приводит к различным выражениям для термодинамического потенциала ее частиц $\Phi_i(T, p)$ как функции температуры и давления; приравниванием двух подобных выражений мы получаем соотношение между T и p, характеризующее условие равновесия соответствующих фаз друг с другом, или возможность обратимого перехода одной из них в другую.

В том случае, однако, если речь идет только о какой-либо одной i-той фазе, вопрос о подобном переходе отпадает и термодинамическое описание ее с помощью функции $\Phi_i(T, p)$ может быть распространено за пределы кривой равновесия $\varphi_i = \varphi_j$, т.-е. в ту область значений T и p, где $\varphi_i > \varphi_j$ $(i, j = 1, 2, 3)$. Эта область — или, по крайней мере, та часть ее, которая примыкает к кривой равновесия $\varphi_i = \varphi_j$, — соответствует *метастабильным* состояниям, о которых говорилось выше, т. е. пересыщенному пару, переохлажденной жидкости и т. д. Поскольку подобные метастабильные состояния могут обладать относительно большой (а при низких температурах и практически бесконечной) длительностью, способность приближенной термодинамической теории, основанной на априорном введении идеализированных агрегатных состояний, охватить метастабильные состояния, наряду с абсолютно устойчивыми, следует считать преимуществом ее перед точной теорией, которая имеет дело только с абсолютно устойчивыми состояниями. Напомним, что характер этих состояний устанавливается точной теорией не априорным, а апостериорным образом, так как при вычислении свободной энергии F или F^* по формулам (1) или (1а) область фазового пространства, соответствующая устойчивому состоянию системы, не ограничивается заранее, но интегрирование распространяется по всему фазовому пространству и, в частности, по всем мыслимым относительным расположениям частиц. Практически, однако, статистический интеграл $\int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma$ или $\int e^{-\frac{H+pV}{kT}} d\Gamma$ сводится к той части его, которая соответствует ограниченной области фазового пространства G_i, приблизительно совпадая с интегралом для той идеализированной системы, для которой он имеет максимум при данных значениях температуры и давления, т. е. которой соответствует наименьшее из возможных значений термодинамического потенциала $\varphi_i(T, p)$ $(i = 1, 2, 3)$.

С точки зрения точной термодинамической теории существует *одна* только функция $\varphi(T, p)$ или $\Phi(T, p) = N\varphi(T, p)$, описывающая свойства рассматриваемой системы частиц. О состоянии — и, в частности, агрегатном состоянии — этой системы можно судить лишь *апостериори,* по характеру зависимости φ от T и p в данной области значений этих величин или по форме уравнения состояния $V = \frac{\partial \Phi}{\partial p}$, вытекающего из этой зависимости, а также выражения для теплоемкости

$$c_p = T\frac{\partial S}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}.$$

В настоящее время существует лишь одна попытка фактического проведения этой программы, связанная с теорией конденсации пара в жидкость. В этой теории, впервые развитой Майером в 1937 г. и разрабатывавшейся рядом других авторов,[1] рассматриваемая система частиц трактуется априори не как газ или жидкость, а как совокупность комплексов, состоящих из одной, двух, трех и т. д. частиц. Свойства материального тела, образуемого этими комплексами, определяются из вида функции $F(V, T)$. При этом последняя приводит к уравнению состояния $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$, которое практически совпадает с уравнением состояния идеального газа, пока пар является ненасыщенным и, сводится к уравнению $p = \text{const}$ при переходе через точку насыщения, соответствующую началу обратимого перехода пара в конденсированную фазу (жидкую или твердую).

Как уже было отмечено выше, наряду с состояниями, метастабильными по отношению к фазовым превращениям, в природе встречаются состояния метастабильные по отношению к переходам иного рода, в частности к химическим превращениям.

Эти состояния могут быть включены в приближенную термодинамическую теорию, основанную на применении формул (1) и (1а) в связи с предположением о существовании фиксированного числа молекул, или же на применении формул вида

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \sum_{N_1, N_2, \ldots} \frac{c^{-\frac{F - \sum \mu_i N_i}{kT}}}{\prod N_i!} \tag{2}$$

[ср. (5) гл. VII], при суммировании в пределах ограниченного интервала значений чисел N_i около некоторых произвольно выбранных средних значений $\overline{N_i}$. В точной теории эти средние значения не выбираются произвольно, но определяются химическими потенциалами μ_i по формулам

$$\overline{N_i} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}. \tag{2а}$$

Следует заметить, что введение метастабильных и неустойчивых состояний в термодинамику молекулярных систем (при отказе от

[1] J. Mayer. J. Chem. Phys. **5**, 67, 1937; **6**, 87, 1938; **6**, 101 (1938).
Born. Physica **4**, 1034, 1937.
Uhlenbeck and Kahn. Physica **5**, 399 1938.

принципиально строгой термодинамической трактовки их) является необходимой предпосылкой для построения *кинетики* этих систем, т. е. для вычисления скорости перехода их из относительно устойчивых состояний в состояние абсолютно устойчивое.

§ 2. *Термодинамическая теория флюктуаций при заданной температуре*

Метастабильные состояния могут быть охарактеризованы относительным минимумом их свободной энергии (или потенциала), чему и соответствует их относительная устойчивость, тогда как абсолютно устойчивому состоянию соответствует абсолютный минимум F или Ф (при одних и тех же значениях T и p). Таким образом, метастабильные состояния отделены от абсолютно устойчивого, а также и друг от друга, некоторым активационным барьером, т. е. областью, содержащей состояния неустойчивого равновесия, которые характеризуются максимальным значением F или Ф.

Наряду с подобными состояниями, соответствующими экстремальным значениям F или Ф, оказывается необходимым рассматривать состояния, близкие к ним, т. е. такие, которые можно трактовать как малые отклонения от экстремальных. При этом особый интерес представляют, конечно, малые отклонения от состояний *устойчивого* равновесия, связанные с *увеличением* F или Ф. Подобные отклонения, имеющие неправильный характер и происходящие попеременно в противоположные стороны, называются *флюктуациями*.

С некоторыми простейшими примерами подобных флюктуаций мы уже познакомились в предыдущих главах, где теория их была развита на основе микроскопических понятий и связанных с ними чисто статистических методов. Во многих случаях, однако, более целесообразно воспользоваться для характеристики флюктуаций макроскопическими понятиями и соответствующими термодинамическими методами. Это относится, в частности, ко всем тем задачам, которые сводятся к вычислению вероятности случайных отклонений различных термодинамических величин (например объема, давления, энтропии, температуры и т. д.), связанных с макроскопически малыми, но микроскопически большими частями рассматриваемой системы, от их средних или вероятных значений, или же к вычислению средних значений квадратов этих отклонений.

Общий метод приведения подобных вычислений заключается в следующем. Рассматриваемая малая часть полной системы предполагается относительно слабо связанной с остальной частью. Соответственно этому к ней применяется статистическая теория Гиббса в форме малого канонического распределения, если число частиц, образующих эту часть, считается заданным, или большого канонического распределения, если заданным считается, скажем, объем, а число частиц переменным. Далее, вероятность различных микросостояний, даваемая теорией Гиббса, приводится путем интегрирования по микроскопическим переменным (т. е. координатам частиц и слагающих их скоростей) к такому виду, который соответствует представлению ее как функции интересующих нас макроскопических параметров.

Следует при этом помнить, что не все термодинамические параметры могут флюктуировать одновременно. Те параметры, которые играют роль независимых переменных при определении свободной энер-

гии F или F^* и т. д., согласно теории Гиббса, например, интенсивные параметры T, A_i (давление и др.), должны иметь *фиксированные* значения. Флюктуировать же при этом могут динамически (или термодинамически) сопряженные с ними параметры, например S (энтропия), a_i (объем и др.), а также все те параметры, которые являются функциями этих основных параметров.

Таким образом, общая задача термодинамической теории флюктуаций имеет не абсолютный, а относительный характер: она заключается в вычислении вероятности тех или иных отклонений параметров одной группы от их средних значений при фиксированных значениях параметров другой группы. Эта задача может быть всегда сведена к простейшей форме, соответствующей термодинамической сопряженности параметров обеих групп.

При заданных значениях независимых параметров, например A_i, средние значения сопряженных параметров выражаются формулами

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial A_i}\right)_T \quad (i = 1, 2, \ldots), \tag{3}$$

где $\Phi = F^*(T, A_i)$ — термодинамический потенциал рассматриваемой системы или макроскопически малой части ее, определяемый формулой

$$e^{-\Phi/kT} = \int e^{-\frac{H + \sum A_i a_i}{kT}} d\Gamma^* = Z^*. \tag{3a}$$

Здесь H — та часть энергии, которая зависит только от микроскопических переменных, а $d\Gamma^* = d\Gamma\, da_1\, da_2 \ldots$ — элемент объема фазового пространства этих переменных с присоединенными к ним макроскопическими переменными a_i. Формулы (3) для их средних значений получаются из равенства (3a) путем дифференцирования обеих его частей по A_i, в связи с определением величины

$$dP = \frac{1}{Z^*} e^{-\frac{H + \sum A_i a_i}{kT}} d\Gamma^* = e^{\frac{\Phi - H - \sum A_i a_i}{kT}} d\Gamma^* \tag{3b}$$

как вероятности состояния, характеризуемого элементом $d\Gamma^*$. В самом деле, дифференцируя (3a) по A_i, имеем

$$\frac{1}{kT} e^{-\Phi/kT} \frac{\partial \Phi}{\partial A_i} = \frac{1}{kT} \int a_i e^{-\frac{H + \sum A_i a_i}{kT}} d\Gamma^* = \frac{Z^*}{kT} \int a_i\, dP,$$

т. е.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial A_i} = \int a_i\, dP = \bar{a}_i.$$

Аналогичным образом, путем двукратного дифференцирования по A_i, получаем формулу

$$\frac{\partial^2 Z^*}{\partial A_i^2} = \frac{Z^*}{(kT)^2} \int a_i^2\, dP,$$

т. е., следовательно,

$$\bar{a}_i^2 = \frac{kT}{Z^*} \frac{\partial^2 Z^*}{(\partial A_i)^2} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial A_i}\right)^2 - kT \frac{\partial^2 \Phi}{\partial A_i^2}$$

или, согласно предыдущему,

$$\overline{a_i^2} - (\bar{a}_i)^2 = -kT\,\frac{\partial^2 \Phi}{\partial A_i^2}.$$

Замечая, что разность $\overline{a_i^2} - \bar{a}_i^2$ представляет собой не что иное, как среднее значение квадрата флюктуации $a_i - \bar{a}_i$, т. е. величину

$$\overline{(a_i - \bar{a}_i)^2} = \overline{a_i^2} - 2\bar{a}_i\,\bar{a}_i + \bar{a}_i^2,$$

получаем окончательно

$$\overline{(\Delta a_i)^2} = -kT\,\frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 A_i} = -kT\,\frac{\partial \bar{a}_i}{\partial A_i}. \tag{4}$$

Таким образом, зная вид функции $\Phi(T, A_1, A_2, \ldots)$, можно вычислить не только средние (равновесные) значения параметров $\bar{a}_i$, но и средние значения квадратов их отклонений от этих средних значений.

Если исходить из свободной энергии $F(T, a_1, a_2, \ldots)$, определяемой равенством

$$e^{-F/kT} = \int e^{-\frac{H_a}{kT}}\, d\Gamma = Z,$$

при фиксированных значениях экстенсивных параметров a_i (которые при этом входят тем или иным образом в выражение полной энергии H_a), то вместо формул (3) получаются формулы

$$\overline{A_i} = -\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_T \tag{5}$$

При рассмотрении квадратичных флюктуаций $\overline{(\Delta A_i)^2} = \overline{A_i^2} - \overline{A_i}^2$ мы наталкиваемся, однако, в этом случае на осложнение, связанное с *нелинейным* характером зависимости H_a от параметров a_i. А именно

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_i^2} = \frac{1}{kT}\int e^{-H_a/kT}\left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial a_i}\right)^2 - kT\,\frac{\partial^2 H_a}{\partial a_i^2}\right] d\Gamma = \frac{Z}{(kT)^2}\left[\overline{\left(\frac{\partial H_a}{\partial a_i}\right)^2} - kT\,\overline{\frac{\partial^2 H_a}{\partial a_i^2}}\right]$$

согласно определения средних значений. С другой стороны, по определению F,

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_i^2} = \frac{Z}{(kT)^2}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)^2 - kT\,\frac{\partial^2 F}{\partial a_i^2}\right].$$

Замечая, что $\frac{\partial H_a}{\partial a_i} = -A_i$ и $\frac{\partial F}{\partial a_i} = -\overline{A_i}$, получаем следующее соотношение:

$$\overline{A_i^2} - (\overline{A_i})^2 - kT\left(\overline{\frac{\partial^2 H_a}{\partial a_i^2}} - \frac{\partial^2 F}{\partial a_i^2}\right) = 0.$$

Нетрудно показать, что в этом соотношении выражение в скобках в правой части равно $\frac{\partial^2 F}{\partial a_i^2}$. В самом деле, обозначая через $\overline{\Delta H_a}$ изменение $\overline{H_a}$, связанное с изменением a_i на Δa_i, имеем с точностью до величин 2-го порядка малости

$$\overline{\Delta H_a} = \overline{\frac{\partial H_a}{\partial a_i}}\,\Delta a_i + \overline{\frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 H_a}{\partial a_i^2}}\,(\Delta a_i)^2 + \ldots$$

Так как с другой стороны

$$-\overline{\frac{\Delta H_a}{\Delta a_i}} = \overline{A}_i + \frac{\partial \overline{A}_i}{\partial a_i}\Delta a_i,$$

то отсюда следует

$$\frac{1}{2}\overline{\frac{\partial^2 H}{\partial a_i^2}} = -\frac{\partial \overline{A}_i}{\partial a_i} = \frac{\partial^2 F}{\partial a_i^2}$$

и окончательно

$$\overline{(\Delta A_i)^2} = kT\frac{\partial^2 F}{\partial a_i^2} = -kT\frac{\partial A_i}{\partial a_i}. \tag{6}$$

Это выражение аналогично выражению (4), отличаясь от него лишь знаком.

Для иллюстрации этих формул мы применим их к случаю, когда a_i представляет собой объем V, а A_i — давление p макроскопически малой части какого-либо тела. Формула (4) принимает при этом вид

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT\frac{\partial \overline{V}}{\partial p}, \tag{6a}$$

и формула (6) сводится к

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT\frac{\partial \overline{p}}{\partial V}. \tag{6b}$$

В случае газообразного тела соотношение между средними значениями p и V выражается уравнением $pV = RT$, которое можно переписать в виде $\overline{V} = \frac{RT}{p}$, соответствующем формуле (3), или $\overline{p} = \frac{RT}{V}$, соответствующем формуле (5). Отсюда для функции Ф и F (вернее, той их части, которая зависит от p или соответственно от V) получаются известные выражения $\Phi = RT \lg p + \text{const}$ и $F = -RT \lg V + \text{const}$ (константы представляют собой в действительности некоторые функции T). Подставляя эти выражения в формулы (4) и (6), получаем

$$\overline{(\Delta V)^2} = kT\frac{RT}{p^2} = \frac{1}{N}\overline{V}^2 \tag{7}$$

и

$$\overline{(\Delta p)^2} = kT\frac{RT}{V^2} = \frac{1}{N}\overline{p}^2, \tag{7a}$$

где $N = \frac{R}{k}$ — число частиц, образующих рассматриваемую часть газа. Из этих формул вытекает уже известный нам результат, что относительные квадратичные флюктуации объема и давления в газе, т. е. величины $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}}{\overline{V}}$ и $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta p)^2}}}{\overline{p}}$, равны обратному значению числа частиц, образующих этот газ (или рассматриваемую часть газа). Если ввести в (7) среднее число частиц в единице объема газа $n = \frac{N}{\overline{V}}$, то она перепишется в виде

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{1}{n}\overline{V}.$$

В этом виде она может считаться эквивалентной формуле

$$\overline{(\Delta N)^2} = N$$

для флюктуации числа частиц в заданном объеме газа $V = \frac{N}{n}$. В случае жидкого или твердого тела соотношение между объемом и давлением (при заданной температуре) может быть записано — для малых деформаций, в пределах применимости закона Гука, — в виде $\bar{p} = -K\frac{V - V_0}{V_0}$ или $\frac{\overline{V} - V_0}{V_0} = -\frac{1}{K}p$, где V_0 нормальное (среднее) значение объема при $p = 0$, а K — модуль упругости («всестороннего сжатия»).

Отсюда получаем

$$F = \frac{1}{2}K\frac{(V - V_0)^2}{V_0} \quad \text{и} \quad \Phi = -\frac{V_0}{2K}p^2$$

и, далее, согласно (4) и (6),

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{V_0 kT}{K} \tag{8}$$

и

$$\overline{(\Delta p)^2} = \frac{K}{V_0}kT. \tag{8а}$$

Эти формулы оказываются применимыми и к газообразным телам, поскольку флюктуации объема и давления в них остаются малыми, При этом модуль упругости K следует приравнять нормальному давлению газа $\bar{p} = \frac{RT}{V}$; в результате предыдущие формулы сводятся соответственно к (7) и (7а).

§ 3. Флюктуации энтропии, температуры и других тепловых параметров в макроскопически малых областях

Наряду с интенсивными и экстенсивными параметрами динамического характера (A_i и a_i), определяющими работу $\Sigma A_i da_i$, которую система может обратимо совершать против внешних сил, термодинамика вводит два аналогичных тепловых параметра — температуру T и энтропию S, определяющие количество теплоты TdS, которая может быть обратимо сообщена системе извне. Если температура системы задана (наряду с другими независимыми динамическими параметрами, например обобщенными макроскопическими силами A_i), то энтропия ее, в состоянии термодинамического равновесия, может быть вычислена по формуле $S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_A$, где $\Phi(T, A_1, A_2, \ldots)$ — термодинамический потенциал, определяемый равенством (3а). Наоборот, зная внутреннюю энергию системы E, как функцию энтропии и экстенсивных переменных a_i («обобщенных макроскопических координат»), можно вычислить температуру по формуле $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_a$ аналогично формулам $A_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_S$ для других параметров интенсивного характера.[1] В то время,

[1] Напомним, что дифференциал энергии имеет следующий вид $dE = TdS - \Sigma A_i da_i$ (ср. гл. VII § 4).

однако, как в случае динамических переменных средние значения $\overline{A}_i$ или $\overline{a}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial A_i}\right)_T$ противопоставляются мгновенным значениям A_i или a_i, которые флюктуируют, т. е. неправильно колеблются около этих средних значений, вопрос о флюктуациях одного из тепловых параметров (S, T), при заданном значении другого, либо вовсе не ставится, либо же ставится и решается принципиально неудовлетворительно.

По аналогии с формулами $\overline{a}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial A_i}\right)_T$ величину $-\frac{\partial \Phi}{\partial T}$ представляется естественным трактовать как *среднее* значение энтропии $\overline{S}$. Точно так же по аналогии с формулами $\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_S = -\overline{A}_i$ представляется естественным трактовать величину $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_a$ как *среднее* значение температуры $\overline{T}$. Вводя такую трактовку, мы, однако, тем самым должны противопоставить рассматриваемые средние значения обеих величин их мгновенным значениям S и T, которые должны флюктуировать около средних, и поставить вопрос о вычислении средних значений квадратов флюктуаций $\Delta S = S - \overline{S}$ (при $T = \text{const}$) и $\Delta T = T - \overline{T}$ (при $S = \text{const}$).

Для этого необходимо, прежде всего, выяснить физический смысл величин S и T, относящихся к статистически неравновесным состояниям рассматриваемой системы или, вернее, ее макроскопически малой части.

Что касается энтропии S, то, в общем случае статистически неравновесного состояния, каковым является всякое макросостояние, заметно отклоняющееся от среднего, она может быть определена формулой $S = k \lg G$, где G представляет собой объем той области фазового пространства, которая соответствует рассматриваемому (макроскопически неравновесному) состоянию. Для того, чтобы обеспечить пребывание системы (или интересующей нас малой части ее) в пределах заданной ограниченной области фазового пространства $\Delta\Gamma$, необходимо ввести дополнительные внешние силы, которые удерживали бы образующие ее частицы в пределах этой области. Энергия этих внешних сил H' должна быть при этом прибавлена к собственной энергии H, подобно тому, как это делается при рассмотрении молекулярной системы, заключенной в заданном объеме (ср. VII, § 3) или связанной какими-либо другими ограничительными условиями, относящимися к обобщенным макроскопическим координатам. Таким образом, суммарная энергия $H + H' = H_s$ может рассматриваться как некоторая функция не только микроскопических переменных (координат и скоростей), но также и энтропии S.

При вычислении статического интеграла $\int e^{-H_s/kT} d\Gamma$ энергия H' может быть отброшена, если интегрирование распространять по ограниченной области $\Delta\Gamma$, которой соответствует рассматриваемое значение S (так же, как это делается при вычислении статического интеграла для системы, заключенной в данном объеме). Получаемое при этом значение интеграла можно представить в обычном виде

$$Z = \int e^{-H_s/kT_0} d\Gamma = \int_{\Delta\Gamma} e^{-H/kT_0} d\Gamma = e^{-E/kT_0}, \qquad (9)$$

где E является некоторой функцией от S и других динамических параметров, значения которых, так же как и значения S, могут задаваться произвольным образом.

Температура T_0 в формуле (9) относится к тепловой «ванне», в которой находится рассматриваемая система, она должна, очевидно, совпадать с средней температурой последней $\overline{T}$; однако, фактическое (мгновенное) значение T должно, вообще говоря, отличаться от T_0.

Дифференцируя равенство (9) по S (под знаком интеграла), имеем

$$\frac{\partial Z}{\partial S} = -\frac{1}{kT_0}\int \frac{\partial H_s}{\partial S} e^{-H_s/kT_0}\, d\Gamma = -\frac{Z}{kT_0}\overline{\frac{\partial H_s}{\partial S}}$$

или, так как $Z = e^{-E/kT_0}$,

$$\overline{\frac{\partial H_s}{\partial S}} = \frac{\partial E}{\partial S} = \overline{T}\,. \tag{10}$$

Отсюда, между прочим, явствует, что функция E может быть отождествлена с полной энергией системы (если помимо S она содержит динамические экстенсивные параметры a_i).

Переходя к второй производной Z по S, мы получаем далее:

$$\overline{T^2} - (\overline{T})^2 = kT_0\left(\overline{\frac{\partial^2 H_s}{\partial S^2}} - \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right) = kT_0\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}$$

совершенно так же, как и в случае динамических переменных экстенсивного типа a_i, т. е., следовательно,

$$\overline{(\Delta T)^2} = k\overline{T}\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}.$$

Заметим, что

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial \overline{T}}{\partial S} = \frac{\overline{T}}{c_a},$$

где c_a — теплоемкость рассматриваемой системы (или подсистемы) при постоянных значениях параметров a_i. Таким образом, выражение (11) может быть переписано в виде

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{k\overline{T}^2}{c_p}. \tag{11а}$$

Вопрос о флюктуациях температуры имеет с точки зрения теории Гиббса несколько искусственный характер, поскольку в этой теории именно температура играет роль фундаментального теплового параметра. Рассматривая энтропию как термодинамически сопряженный параметр, среднее значение которого определяется формулами $\overline{S} = -\frac{\partial F}{\partial T}$ или $\overline{S} = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$, мы можем воспользоваться для определения среднего значения квадрата ее флюктуации формулами

$$\overline{(\Delta S)^2} = -kT\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \text{ или } \overline{(\Delta S)^2} = -kT\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2},$$

которые могут быть объединены в формулу

$$\overline{(\Delta S)^2} = kT\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}. \tag{12}$$

Производная по T берется при постоянстве тех или иных динамических параметров, входящих в функции F или Ф. Замечая, что произведение $T\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}$ равно теплоемкости c рассматриваемой системы (при соответствующих условиях), мы можем переписать (12) в виде

$$\overline{(\Delta S)^2} = kc. \tag{12a}$$

Приведенный вывод нельзя, конечно, считать строгим. В противоположность этому, представляется возможным вполне строго вывести выражение для квадрата флюктуации внутренней энергии H при заданной температуре и фиксированном значении объема или других динамических переменных.

А именно, дифференцируя равенство $Z = e^{-\alpha F} = \int e^{-\alpha H} d\Gamma$ по параметру $\alpha = \frac{1}{kT}$; имеем:

$$\frac{\partial Z}{\partial \alpha} = -\int He^{-\alpha H} d\Gamma = -Z\bar{H}$$

и

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \alpha^2} = \int H^2 e^{-\alpha H} d\Gamma = Z\overline{H^2},$$

откуда следует

$$\bar{H} = \frac{\partial (F\alpha)}{\partial \alpha} = E$$

и

$$\overline{H^2} - \bar{H}^2 = -\frac{\partial E}{\partial \alpha},$$

т. е.

$$\overline{(\Delta H)^2} = kT^2\frac{\partial E}{\partial T} = kT^2 c_V, \tag{13}$$

где c_V — теплоемкость системы при постоянстве объема.

Заменяя в предыдущем выводе H через $H^* = H + pV$, получаем аналогичным путем $\bar{H}^* = W$ (энтальпия) и

$$\overline{(\Delta H^*)^2} = kT^2\frac{\partial W}{\partial T} = kT^2 c_p. \tag{13a}$$

Представляет интерес еще вопрос о зависимости между флюктуациями энергии H или H^*, с одной стороны, и флюктуациями давления или объема, с другой. Для решения этого вопроса необходимо рассмотреть средние значения от произведений $\Delta H \cdot \Delta p$ и $\Delta H \cdot \Delta V$ или $\Delta H^* \cdot \Delta V$.

Согласно определения, имеем

$$\overline{\Delta H \cdot \Delta p} = \overline{(H - \bar{H})(p - \bar{p})} = \overline{Hp} - \bar{H}\bar{p} = \overline{Hp} - E\bar{p}$$

Дифференцируя $Z=e^{-\alpha F}=\int e^{-\alpha H}d\Gamma$ сначала по α, а затем по V, имеем далее $\frac{\partial Z}{\partial\alpha}=-e^{-\alpha F}\frac{\partial(\alpha F)}{\partial\alpha}=-e^{-\alpha F}E=-\int He^{-\alpha H}d\Gamma$

$$\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial Z}{\partial\alpha}=e^{-\alpha F}E\frac{\partial(\alpha F)}{\partial V}-e^{-\alpha F}\frac{\partial E}{\partial V}=\alpha\int H\frac{\partial H}{\partial V}e^{-\alpha H}d\Gamma-\int\frac{\partial H}{\partial V}e^{-\alpha H}d\Gamma,$$

т. е.

$$\overline{H\frac{\partial H}{\partial V}}-\frac{1}{\alpha}\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}=E\frac{\partial F}{\partial V}-\frac{1}{\alpha}\frac{\partial E}{\partial V}$$

или так как $\overline{H\frac{\partial H}{\partial V}}=-\overline{Hp}$

$$=-\overline{Hp}+kT\bar{p}=-E\bar{p}-kT\frac{\partial E}{\partial V}.$$

Таким образом,

$$\overline{\Delta H\cdot\Delta p}=kT\left(\bar{p}+\frac{\partial E}{\partial V}\right)$$

или, так как $E=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$ и, следовательно,

$$\frac{\partial E}{\partial V}=\frac{\partial F}{\partial T}-T\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T}=-\bar{p}+T\frac{\partial\bar{p}}{\partial T},$$

$$\overline{\Delta H\cdot\Delta p}=kT^2\frac{\partial\bar{p}}{\partial T}.$$

Совершенно аналогичным образом (путем замены V на p и H на $H^*=H+pV$, т. е. E на W) может быть получена формула

$$\overline{\Delta H^*\cdot\Delta V}=kT^2\frac{\partial\bar{V}}{\partial T},$$

из которой в связи с $\Delta H^*=\Delta H+p\Delta H$ следует согласно (6а)

$$\overline{\Delta H\cdot\Delta V}=kT\left(T\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}-p\frac{\partial\bar{V}}{\partial p}\right).$$

Из этих формул вытекает, между прочим, то обстоятельство, что флюктуации величин H (или H^*) и p или V не независимы друг от друга.

Из формул (13) и (13а) можно вывести формулы (11а) и (12а) для $\overline{(\Delta T)^2}$ и $\overline{(\Delta S)^2}$, если считать, что при флюктуациях энергии и объема (или давления) рассматриваемой части системы, соотношение между этими величинами с одной стороны и тепловыми параметрами T, S остается таким же, как и в условиях статистического равновесия. В самом деле, мы имеем при этом

$$\Delta S=\frac{1}{T}\Delta E\quad(V=\text{const})$$

и, следовательно,

$$\overline{(\Delta S)^2}=\frac{1}{T^2}\overline{(\Delta E)^2}=kc_V,$$

если под ΔE подразумевать величину ΔH. Аналогичным образом из равенства $\Delta E=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\Delta T=c_V\Delta T$, получаем

$$\overline{(\Delta T)^2}=\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{c_V^2}=\frac{kT^2}{c_V}$$

При замене E на W, т. е. объема на давление (в качестве постоянной величины) c_V в предыдущих формулах следует заменить на c_p.

Необходимо заметить, что эти формулы основаны на незаконном и, строго говоря, неправильном распространении понятий температуры и энтропии, определенных для равновесных состояний, на состояния по существу неравновесные (каковыми являются флюктуации).

К этому следует прибавить то соображение, что применение теории флюктуаций, основанной на распределении Гиббса, в котором температура является исходным термодинамическим параметром, к флюктуациям температуры (и связанной с ней энтропии) представляется принципиально недопустимым. Возможность трактовки температуры как флюктуирующего термодинамического параметра предполагает, что при флюктуациях температуры распределение системы по микроскопическим переменным сохраняет канонический характер по отношению к *изменяющимся значениям температуры.*

Это предположение может, однако, оправдываться только в некоторых частных случаях, и то лишь приближенным образом.

На практике температура измеряется с помощью макроскопических параметров динамического характера — например, объема какого-либо вещества при постоянном давлении или давления при постоянном объеме (газовый термометр). При этом предполагается, что соотношение между температурой и этими параметрами остается всегда таким же, как и в условиях термодинамического равновесия. Определяемую таким образом «эффективную» температуру следует отличать от «истинной», имеющей смысл *только* для равновесных состояний и квазистатических процессов. Флюктуации этой эффективной температуры (в макроскопически малой части материальной системы) могут быть вычислены через флюктуации динамических параметров, через которые она выражается; то же самое относится и к флюктуациям энтропии, поскольку практическое измерение последней непосредственно связано с измерением температуры.

На более детальном рассмотрении относящихся сюда вопросов мы не имеем возможности останавливаться.

§ 4. Вероятность флюктуаций различных термодинамических величин

Простейшая, хотя отнюдь не наиболее строгая, теория флюктуаций исходит из соотношения между энтропией того или иного состояния рассматриваемой системы и вероятностью этого состояния. При этом энтропия определяется «неточным образом» путем подразделения всей системы на почти не связанные друг с другом одинаковые подсистемы, подобно тому как это делается в случае газов. Состояние всей системы характеризуется распределением подсистем по их индивидуальным состояниям, а его вероятность или статистический вес P определяется числом различных распределений, соответствующих эквивалентным, с макроскопической точки зрения, макросостояниям. Логарифм этой вероятности, умноженной на постоянную Больцмана k, и представляет собой энтропию S. Наоборот, зная энтропию системы в каком-либо макросостоянии, можно вычислить вероятность последнего по формуле $P = e^{\frac{S}{k}}$.

Состоянию равновесия, с макроскопической точки зрения, соответствует наиболее вероятное распределение, т. е. максимальное зна-

чение энтропии $S = S_{max}$, при заданной полной энергии E, определяемой как сумма энергий отдельных подсистем.

При таких условиях относительная вероятность какого-либо макросостояния, отклоняющегося от наиболее вероятного макросостояния с той же самой энергией, может быть определена отношением

$$\frac{P}{P_{max}} = e^{\frac{S-S_{max}}{k}}. \tag{14}$$

При условии $E = \text{const}$ разность энтропий $S - S_{max}$ можно заменить разностью свободных энергий $F = E - TS$, взятой с обратным знаком и разделенной на температуру. Замечая, что максимуму S соответствует минимум F, мы можем переписать формулу (14) в виде

$$\frac{P}{P_{max}} = e^{-\frac{F-F_{min}}{kT}}, \tag{14a}$$

совпадающем с тем определением вероятности отклонения системы от среднего состояния, которое вытекает из теории Гиббса.

Последняя приводит к тому же самому результату, исходя из точного определения энтропии системы — не как суммы энтропий ее частей, а как логарифма фазового объема $\Delta\Gamma$, соответствующего неточности ΔE в определении ее энергии.

Полагая в формуле

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma,$$

служащей для определения свободной энергии, $d\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} dE$, получаем после интегрирования

$$e^{-\frac{F}{kT}} = e^{-\frac{E-kT\lg\Delta\Gamma}{kT}},$$

где $\Delta\Gamma$ эффективный объем той области фазового пространства, которая соответствует рассматриваемому макроскопическому состоянию, а E эффективное значение его энергии. Равновесное состояние характеризуется максимумом энтропии $k \lg \Delta\Gamma$ при заданной энергии или минимумом энергии E при заданной энтропии. При одном и том же значении последней вероятность P какого-либо макроскопического состояния всей системы может быть определена по формуле

$$\frac{P}{P_{max}} = \frac{\Delta\Gamma}{\Delta\Gamma_{max}} \tag{14b}$$

в соответствии с установленной ранее (при неточном «аддитивном» определении энтропии) пропорциональности между вероятностью и статистическим весом.

Формула (14) не может быть, однако, распространена на общий случай флюктуаций, связанных с изменением энергии системы. В этом случае мы должны вернуться к теории, изложенной в предыдущих параграфах и основывающейся на законе распределения Гиббса.

Эта теория может быть формулирована наиболее просто следующим образом.[1]

Согласно теории Гиббса, вероятность какого-либо состояния системы при заданной температуре T_0 и давлении p_0 пропорциональна выражению

$$\int e^{-(H+p_0V)/kT_0}\,d\Gamma^* = e^{-\Phi/kT_0}.$$

При этом рассматриваемое состояние характеризуется областью фазового пространства, по которой проводится интегрирование. Сравнивая какое-либо неравновесное состояние с равновесным, которое является вместе с тем и наиболее вероятным, мы можем определить относительную вероятность характеризующего его отклонения (флюктуации) отношением $e^{-\Phi/kT_0}$ к $e^{-\Phi_0/kT_0}$, где Φ_0 — наименьшее значение термодинамического потенциала, т. е. выражением

$$P = \text{const} \cdot e^{-(\Phi-\Phi_0)/kT_0}. \tag{15}$$

Если бы изменение потенциала $\Phi - \Phi_0$ соответствовало смещению равновесного состояния при изменении T_0 на ΔT_0 и p_0 на Δp_0, то его можно было бы представить в виде разложения

$$\Phi - \Phi_0 = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_0 \Delta T_0 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_0 \Delta p_0 + \ldots = -S_0\,\Delta T_0 + V_0\,\Delta p_0 + \ldots$$

Удобнее, однако, считать величины T_0 и p_0 постоянными и воспользоваться выражением $\Phi = E - TS + pV$, заменив в нем T и p через T_0 и p_0, что дает

$$\Phi - \Phi_0 = \Delta E - T_0\,\Delta S + p_0\,\Delta V. \tag{16}$$

Второй и третий член правой части с обратными знаками можно рассматривать как первое приближение в разложении первого члена, т. е. ΔE по степеням отклонения энтропии и объема от их равновесных значений.[2] Проводя это разложение до членов второго порядка малости относительно ΔS и ΔV, получаем, следовательно,

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\right)_0 \Delta S\,\Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2$$

или

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{1}{2}\left[\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V\right],$$

т. е.

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{1}{2}(\Delta T \cdot \Delta S - \Delta p \cdot \Delta V). \tag{16а}$$

Таким образом, формула (15) может быть представлена в виде

$$P = \text{const} \cdot e^{\frac{-\Delta T\cdot\Delta S + \Delta p\cdot\Delta V}{2kT_0}}, \tag{17}$$

---

[1] Ср. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, стр. 100.

[2] Согласно равенству $dE = TdS - pdV$, $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ и $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$. Даваемый ниже вывод выражения для $\Phi - \Phi_0$ заимствован из вышеупомянутой книги.

симметричном относительно флюктуаций термодинамически сопряженных величин (T и S с одной стороны, p и V — с другой).

Предыдущие выражения имеют смысл лишь постольку, поскольку температура T и давление p рассматриваемой малой части всей системы считаются отличными и, в принципе, независящими от температуры T_0 и давления p_0, характеризующими систему в целом. При таких условиях флюктуации p и V или T и S можно рассматривать одновременно, а не в предположении постоянства одной из двух сопряженных друг с другом величин. Далее, необходимо предполагать, что флюктуациям подвержены лишь *макроскопические* параметры, тогда как распределение микроскопических параметров (т. е. координат и импульсов отдельных частиц) *остается равновесным по отношению к мгновенным значениям этих параметров.* Иными словами, необходимо предполагать, что время релаксации, т. е. время установления равновесного распределения частиц по скоростям и по координатам, весьма мало по сравнению с средними периодами колебаний макроскопических переменных. Это условие в большинстве случаев можно считать выполненным. При этом процессы, связанные с колебаниями макроскопических переменных, можно трактовать как квази-статические и, следовательно, пользоваться обычными соотношениями между этими переменными, соответствующими равновесному состоянию системы.

При таких условиях вероятность флюктуаций различных величин можно определить общей формулой (17), выражая флюктуации величин ΔS, ΔT, Δp, ΔV с помощью обычных термодинамических соотношений, через флюктуации двух интересующих нас параметров, которые выбираются в качестве независимых переменных.

Так, например, выбирая в качестве независимых переменных давление и энтропию, имеем

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S, \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S.$$

Из равенства $dW = TdS + Vdp$, где $W = E + pV$ представляет собой энтальпию системы, вытекает соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 W}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 W}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s.$$

Замечая, далее, что $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{c_p}$ и, следовательно, $\Delta T = \frac{T}{c_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \Delta p$, приходим к следующему выражению для вероятности (17).

$$P = \text{const}\, e^{\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}{2kT}\cdot(\Delta p)^2 - \frac{1}{2C_p k}(\Delta S)^2}$$

Отсюда без труда получаем:[1]

$$\overline{(\Delta S)^2} = kc_p, \quad \overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

[1] Записывая предыдущее выражение в виде $P = \text{const}\, e^{-\frac{1}{2}\alpha(\Delta p)^2 - \frac{1}{2}\beta(\Delta S)^2}$, где α и β — положительные коэффициенты, и пользуясь формулой

$$f(\Delta p, \Delta S) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f P\, d\Delta p\, d\Delta S \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty}\int P\, d\Delta p\, d\Delta S.$$

и

$$\overline{\Delta p \cdot \Delta S} = 0.$$

Первое равенство уже было выведено нами выше другим способом; второе — аналогично выведенному ранее для изотермических флюктуаций давления; последнее равенство, непосредственно вытекающее из отсутствия в показателе выражения для вероятности P произведения Δp на ΔS, свидетельствует о независимости обеих флюктуаций друг от друга. Аналогичным образом доказывается независимость флюктуаций температуры и объема ($\overline{\Delta T \cdot \Delta V} = 0$), тогда как все остальные пары флюктуаций оказываются зависимыми. В частности, пользуясь переменными V и T, находим $\overline{\Delta V \cdot \Delta P} = -kT$ и $\overline{\Delta S \cdot \Delta T} = kT$.

§ 5. Флюктуации в измерительных приборах и Броуновское движение

При применении изложенной теории к флюктуациям различных величин, измеряемых соответствующими физическими приборами, необходимо различать флюктуации самой измеряемой величины, например давления, разности потенциалов, силы электрического тока и т. д., и флюктуации тех элементов прибора, которые служат для регистрации измеряемой величины, например стрелки манометра, электрометра или гальванометра. Флюктуации этих элементов принципиально ограничивали бы точность соответствующих измерений в том случае, если бы измеряемая величина сама по себе не флюктуировала, что конечно невозможно. Нетрудно, однако, показать, что результирующая неточность в показаниях прибора совпадает с той, которая соответствовала бы флюктуациям в самом лишь приборе.

В самом деле, рассматривая исследуемую систему вместе с прибором, или, вернее, с регистрирующим элементом его, скажем стрелкой, по углу отклонения которой ξ мы судим о численном значении измеряемой величины, мы можем описать ее, присоединив к микроскопическим переменным координаты и импульс прибора, т. е. угол ξ и соответствующий импульс $\eta = I\dot{\xi}$, где I момент инерции стрелки. Полная энергия системы (вместе с прибором) выражается при этом суммой вида

$$H^* = H_A + U(\xi) + \frac{\eta^2}{2I} + V(\xi, A), \tag{18}$$

где $U(\xi)$ потенциальная энергия стрелки при отклонении ее на угол ξ от положения равновесия, соответствующего стандартному значению $A = 0$ измеряемой макроскопической величины A (например электрического потенциала), а $V(\xi, A)$ — поправка к этой энергии, обусловленная отклонением A от 0. H_A представляет собой энергию всей остальной системы, помимо стрелки.

Равновесное значение ξ при $A \neq 0$ определяется уравнением

$$\frac{\partial}{\partial \xi}[U(\xi) + V(\xi, A)] = 0.$$

Обозначая его через ξ_A и флюктуацию ξ через $\Delta\xi$, мы можем, очевидно, положить

$$H(\xi_A + \Delta\xi) + V(\xi_A + \Delta\xi, A) = U(\xi_A) + V(\xi_A, A) + \frac{1}{2} C (\Delta\xi)^2,$$

где C вторая производная энергии $U(\xi)+V(\xi, A)$ по ξ при $\xi=\xi_A$ и фиксированном значении A. Ввиду того, что состоянию равновесия (при $\xi=\xi_A$) соответствует минимум энергии, C является существенно положительной величиной.

Зависимость полной энергии H^* от ξ вблизи равновесного состояния $\xi=\xi_A$ может быть выражена формулой

$$H^* = H_A + \frac{1}{2} C(\Delta\xi)^2 + \frac{\eta^2}{2I} + \text{const.} \tag{18a}$$

Подставляя это выражение в общую формулу Гиббса для вероятности рассматриваемого состояния и интегрируя по всем переменным, характеризующим рассматриваемую систему (микроскопическим и макроскопическим), кроме ξ, получаем следующее выражение для вероятности флюктуации $\Delta\xi$:

$$P(\Delta\xi)\, d\Delta\xi = \text{const} \cdot e^{-\frac{C(\Delta\xi)^2}{2kT}} d\Delta\xi,$$

из которого следует

$$\overline{(\Delta\xi)^2} = \frac{kT}{C}. \tag{19}$$

Если измеряемая величина A сама подвержена флюктуациям (при фиксированном значении динамически сопряженной с ней величины a), то, рассматривая полную энергию как функцию двух переменных $\Delta\xi$ и $A=A_0+\Delta A$, мы можем представить ее значение вблизи минимума, соответствующего $A=A_0$ и $\xi=\xi(A_0)=\xi_0$, в виде

$$H^* = H_{A_0} + \frac{1}{2} B(\Delta A)^2 + \frac{1}{2} C(\Delta\xi)^2 + \frac{\eta^2}{2I} + \text{const},$$

где B так же, как и C, — положительный коэффициент.

Отсюда для средних значений $(\Delta A)^2$ и $(\Delta\xi)^2$ получаются выражения

$$\overline{(\Delta A)^2} = \frac{kT}{B} \quad \text{и} \quad \overline{(\Delta\xi)^2} = \frac{kT}{C}.$$

Мы видим, таким образом, что флюктуации измеряемой величины нечего не прибавляют к неточности в ее измерении, обусловленной флюктуациями в измерительном приборе.

Заметим, что флюктуации отклонения стрелки связаны с флюктуациями ее кинетической энергии $\frac{\eta^2}{2I}$ около среднего значения, равного $\frac{1}{2}kT$ — независимо от размеров и массы стрелки.

§ 6. Броуновское движение и диффузия в вязких средах

Тепловые флюктуации в положении и движении макроскопических предметов называются, вообще говоря, «Броуновским движением» этих предметов. Эти флюктуации выражены тем более отчетливо, чем меньше размеры и масса последних. Наиболее резко они обнаруживаются поэтому в случае микроскопических предметов, например коллоидных частиц, взвешенных в жидкой или газообразной среде. Именно на таких частицах это движение, как известно, было впервые

открыто англичанином Броуном, по имени которого оно было названо. Толкование Броуновского движения, как теплового движения соответствующих частиц, принадлежит Эйнштейну (1905 г.), который дал количественные законы, его характеризующие.

Броуновская частица, за перемещением которой можно следить в микроскоп, играет по отношению к среде, в которой она находится, такую же роль, как стрелка измерительного прибора, показывая температуру среды. Движение этой частицы можно рассматривать как *следствие* теплового движения молекул этой среды при неточной компенсации ударов, испытываемых частицей со стороны окружающих ее молекул. Эти удары сопровождаются, однако, и обратным воздействием исследуемой частицы на молекулы, так что представляется более правильным трактовать ее движение не как следствие, а как *составную часть* теплового движения всей системы.

Особенности движения свободной броуновской частицы, по сравнению с движением стрелки измерительного прибора, обусловлены отсутствием связи ее с каким-либо «равновесным» положением ($C=0$). При таких условиях формула (19) утрачивает смысл. Описание движения свободной броуновской частицы должно сводиться, как показал Эйнштейн, к определению среднего значения квадрата перемещения, совершаемого ею за данный промежуток времени в каком-либо направлении. Так, например, если под ξ подразумевать перемещение частицы в направлении оси x за данный промежуток времени τ, то задача статистической теории заключается в определении среднего значения $\overline{\xi^2}$ для различных перемещений, совершаемых за один и тот же промежуток времени, в зависимости от его длины τ.

Задача эта решается следующим образом.

Рассмотрим промежуток времени $t=n\tau$, где n целое число >1, и обозначим последовательные перемещения частицы за каждый из n промежутков времени τ через $\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_n$, а суммарное перемещение через x.

Поскольку средние значения элементарных перемещений, из которых оно складывается, равны нулю, среднее значение $\bar{x}$ также обращается в нуль. Составляя, далее, среднее значение от x^2, имеем

$$\overline{x^2}=\overline{\xi_1^2}+\overline{\xi_2^2}+\ldots+2\overline{\xi_1\xi_2}+2\overline{\xi_1\xi_3}+\ldots$$

Если промежуток времени τ не слишком мал, то отдельные элементарные перемещения можно считать независимыми друг от друга и, следовательно, заменить средние от их произведений (например, $\overline{\xi_1\xi_2}$) произведением средних ($\overline{\xi_1}\,\overline{\xi_2}$), которое, очевидно, обращается в нуль. Мы получаем, таким образом,

$$\overline{x^2}=\sum\overline{\xi_i^2}=n\overline{\xi^2}$$

или, деля обе стороны этого равенства на $t=n\tau$,

$$\frac{\overline{x^2}}{t}=\frac{\overline{\xi^2}}{\tau}. \tag{20}$$

Отсюда видно, что в случае свободного Броуновского движения средние значения квадратов перемещений пропорциональны соответствующим промежуткам времени.

Эйнштейн показал далее, что отношение $\frac{\overline{\xi^2}}{\tau}$ равно половине коэффициента диффузии броуновских частиц, характеризующего скорость, с которой они переходят от первоначального неравномерного распределения в данной среде к равномерному (при отсутствии внешних сил).

Рассмотрим, следуя Эйнштейну, некоторое распределение, при котором в интервале между x и $x+dx$ оси x-ов (в слое, ограниченном двумя перпендикулярными к ней плоскостями) в момент t находятся $f(x, t)$ одинаковых частиц. Через время τ, достаточно большое для того, чтобы последовательные перемещения можно было считать независимыми друг от друга, и, вместе с тем, достаточно малое с макроскопической точки зрения, все частицы, находившиеся вначале внутри отрезка dx, окажутся за его пределами; внутрь же него попадут другие частицы, находившиеся ранее вне его. Обозначим через $\psi_\tau(x', x)$ вероятность того, что частица, находившаяся в момент t в точке x', попадет через время τ в одну из точек отрезка dx. Общее число частиц, которые попадут внутрь dx, выражается произведением dx на интеграл $\int \psi_\tau(x', x) f(x', t)\, dx'$. Мы имеем следовательно

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t)\tau = -f(x, t) + \int \psi_\tau(x', x) f(x', t)\, dx'. \tag{21}$$

Если разность $x'-x=\xi$ достаточно мала, можно разложить $f(x', t)$ в ряд по степеням ее, ограничившись первыми тремя членами, т. е. положить

$$f(x', t) = f(x, t) + \frac{\partial f(x, t)}{\partial x}\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}\xi^2.$$

Уравнение (21) сводится при этом к

$$\frac{\partial f}{\partial t}\tau = -f + f\int \psi_\tau\, dx' + \frac{\partial f}{\partial x}\int \psi_\tau \xi\, dx' + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\int \psi_\tau \xi^2\, dx'.$$

Следовательно, так как по определению вероятности ψ_τ, $\int \psi_\tau dx' = 1$,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\overline{\xi}}{\tau} + \frac{\overline{\xi^2}}{2\tau}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \tag{21a}$$

где $\overline{\xi} = \int \xi \psi_\tau dx'$ и $\overline{\xi^2} = \int \xi^2 \psi_\tau dx'$ обозначают средние значения перемещения частицы (с обратным знаком) и квадрата ее перемещения за время τ.

При отсутствии внешних сил $\overline{\xi}=0$, и уравнение (21а) сводится к обычному уравнению диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \tag{22}$$

причем коэффициент диффузии определяется формулой

$$D = \frac{\overline{\xi^2}}{2\tau}. \tag{22a}$$

При наличии внешних сил, действующих на частицы (в положительном или отрицательном направлении оси x), средняя скорость их перемещения $\overline{(x-x')}/\tau = -\frac{\bar{\xi}}{\tau}$ должна, очевидно, быть пропорциональна величине силы $F(x, t)$ в соответствующей точке (и момент времени). Коэффициент пропорциональности q называется «подвижностью» частиц и представляет собой величину, обратную коэффициенту *трения,* которое они испытывают со стороны среды. Полагая, следовательно,

$$-\frac{\bar{\xi}}{\tau} = q \cdot F, \tag{23}$$

мы можем переписать уравнение (21а) в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -qF\frac{\partial f}{\partial x} + D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \tag{23a}$$

Это или, вернее, несколько более общее уравнение может быть выведено непосредственно из выражения

$$I = qFf - D\frac{\partial f}{\partial x} \tag{24}$$

для потока частиц, т. е. числа частиц, переходящих за единицу времени через какую-либо точку оси x (или через единичную площадку, перпендикулярную к оси x, если под f подразумевать концентрацию частиц, т. е. число их в единице объема), в связи с уравнением сохранения числа частиц:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial x} = 0. \tag{24a}$$

Подставляя сюда предыдущее выражение для I, получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial (qFf)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial f}{\partial x}\right). \tag{24b}$$

Это уравнение обращается в (23а) лишь в том случае, если коэффициенты q и D, а равным образом и сила F, не зависят от x. Таким образом, в общем случае уравнение (21а) — или, вернее, интерпретация входящих в него величин $\bar{\xi}/\tau$ и $\bar{\xi}^2/2\tau$ с помощью формул (22а) и (23) — является не вполне правильной. Последнее обстоятельство непосредственно явствует из того факта, что направленность диффузного потока $-D\frac{\partial f}{\partial x}$ в сторону уменьшения концентрации частиц f предполагает, что, даже в отсутствие внешних сил, эти частицы движутся в соответствующем направлении со средней скоростью $\bar{v}$, определяемой формулой

$$f\bar{v} = -D\frac{\partial f}{\partial x}.$$

Таким образом, вместо (23), мы должны были бы, строго говоря иметь соотношение

$$-\frac{\bar{\xi}}{\tau} = qF - \frac{D}{f}\frac{\partial f}{\partial x}.$$

Не останавливаясь на более детальном анализе этого вопроса, заметим, что в случае статистически равновесного распределения частиц ток I должен очевидно обращаться в нуль. Так как при этом концентрация частиц $f(x)$ должна определяться Больцмановской формулой

$$f = \text{const} \cdot e^{-u(x)/kT},$$

где $u(x)$ — потенциальная энергия одной частицы в соответствующей точке, и так как, далее, сила $F = -\frac{du}{dx}$, то мы получаем в этом случае, согласно (24),

$$I = -q\frac{du}{dx}f + \frac{D}{kT}f\frac{du}{dx} = 0,$$

т. е.

$$D = qkT.$$

Это соотношение между коэффициентом диффузии броуновских частиц и их подвижностью было найдено Эйнштейном в 1905 г. В случае шарообразных частиц с радиусом a можно положить, согласно формуле Стокса,

$$q = \frac{1}{6\pi\eta a},$$

где η коэффициент вязкости среды.

Измеряя на опыте величину $\frac{\bar{\xi^2}}{2\tau}$, т. е. D, Перрен, с помощью этой формулы и соотношения (25), вычислил постоянную Больцмана k и тем самым смог определить абсолютные значения массы обыкновенных молекул

В случае движения частиц в трех измерениях выражение (24) для плотности тока заменяется следующим (векторным):

$$\mathbf{I} = q\mathbf{F}f - D\,\text{grad}\,f, \tag{26}$$

а соотношение (24а) — законом сохранения частиц в общем виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}\,\mathbf{I} = 0. \tag{26a}$$

Отсюда для концентрации $f(\mathbf{r}, t)$ получается уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \text{div}\,[D\,\text{grad}\,f - q\mathbf{F}f], \tag{26b}$$

представляющее собой обобщение уравнения (24b).

Изложенная выше теория применима не только к броуновскому движению микроскопических частиц, взвешенных (или «растворенных») в какой-либо вязкой среде. Мы увидим ниже, что при некоторых условиях она может применяться к движению отдельных молекул, атомов и даже электронов в материальных телах (газообразных, жидких и твердых), по отношению к которым они играют роль «примесей».

Мы увидим, далее, что та же самая теория может применяться, с незначительными видоизменениями, не только к поступательному

движению, но также к движению вращательному и, вообще, ко всякого рода статистическим процессам, которые связаны с тенденцией к некоторому равновесному распределению, при наличии сил трения и случайных флюктуаций.

§ 7. Гетерофазные флюктуации и предпереходные состояния

К процессам рассматриваемого типа принадлежат, между прочим, разнообразные фазовые превращения в неустойчивых (или метастабильных) системах, протекающие путем возникновения в исходной фазе A зародышей новой фазы B и последующего их роста за счет фазы A, которая играет по отношению к ним роль дисперсной среды. Сюда относятся, например, процессы конденсации пересыщенного (т. е. переохлажденного или «пересжатого») пара, вскипания перегретой жидкости или кристаллизации жидкости переохлажденной, а также распада жидких и твердых растворов (смесей, сплавов), путем выделения в исходной (пересыщенной) фазе зародышей новой фазы в виде коллоидных частиц (капель эмульсии или твердых зерен).

Прежде чем, однако, рассматривать течение подобных процессов во времени, с учетом флюктуаций, нарушающих плавность этого течения и даже, временно, поворачивающих его вспять, мы должны исследовать флюктуации этого рода в равновесных «предпереходных» состояниях.

Наличие маленьких зародышей новой фазы в практически гомогенном веществе (твердом, жидком или газообразном) допускалось ранее только в случае перегрева или переохлаждения, т. е. в случае термодинамически неустойчивых (или, вернее, метастабильных) состояний. Это ограничение, на самом деле, ничем не оправдано. Во всяком реальном газе, наряду с обычными флюктуациями плотности, которые были рассмотрены нами выше (§ 2) и которые не связаны с изменением агрегатного состояния, могут — или, вернее, *должны* — происходить флюктуации, соответствующие образованию плотных молекулярных комплексов, которые можно трактовать, как зародышевые капли жидкой или кристаллической твердой фазы. Таким образом, например, в реальном газе, находящемся в состоянии равновесия, уже содержатся — хотя бы в незначительном количестве — зародыши жидкой или твердой фазы, в которую он стремится перейти при достаточном пересыщении. Флюктуации, приводящие к образованию подобных зародышей, мы будем называть «гетерофазными» (в отличие от обычных, или «гомофазных», которые не связаны с изменением агрегатного состояния). Подобные флюктуации наблюдаются в действительности и притом не только в парах, близких к насыщению, но даже выше критической температуры; в обоих случаях наличие жидких капель в газообразной системе может быть установлено экспериментально путем исследования комбинационного рассеяния света («эффекта Рамана», см. ниже), которое для жидкого состояния имеет существенно иной характер, чем для газообразного.

Представим себе вещество, которое может находиться в двух различных состояниях (фазах) A и B вблизи точки перехода $A \rightarrow B$.

В противоположность грубой термодинамической трактовке, мы предположим, что еще до начала обычного скачкообразного превращения A в B система, называемая A, не вполне гомогенна, но содержит зародыши фазы B (в форме капель жидкости, пузырьков пара, кристаллических зародышей и т. п.). Эту реальную гетерогенную систему,

соответствующую «предпереходному» состоянию идеализированной системы A, мы обозначим через Ab.

Наша задача состоит в нахождении статистического распределения зародышей b в фазе A при заданных внешних условиях, характеризуемых температурой T, давлением p и другими параметрами (например, магнитным и электрическим полем и т. д.), которые могут определять условия равновесия. Для простоты мы будем принимать во внимание только температуру и давление, а также сопряженные с ними «экстенсивные» параметры — энтропию и объем. При таких условиях зародыши b могут быть охарактеризованы их объемом v (который, конечно, должен быть малым по сравнению с полным объемом всей рассматриваемой системы), или числом простых частиц g, из которых они составлены. Статистическое распределение зародышей должно характеризоваться функцией f_g, равной числу зародышей, состоящих из g простых молекул.

Это описание, конечно, неполно. Зародыши одинаковой величины могут иметь различные формы; мы, однако, ограничимся формой, соответствующей минимуму свободной энергии поверхности (в случае капель жидкости или пузырьков газа — сферической). Результаты простой теории не изменяются существенным образом при введении других форм, наряду с наиболее выгодной.

При этом упрощающем условии наша задача, состоящая в определении функции распределения f_g, может быть решена следующим образом.

Пусть $\varphi_A(p, T)$ и $\varphi_B(p, T)$ обозначают термодинамические потенциалы соответствующих фаз, отнесенные к одной молекуле. Точка, или, вернее, кривая превращения (p, T), определяется условием $\varphi_A = \varphi_B$. Мы предположим, что p имеет заданное значение p_0, соответствующее определенной температуре превращения T_0; далее, мы будем предполагать, что действительная температура T отличается от T_0, так что значение φ_A меньше того значения φ_B, которое соответствует в грубой термодинамической теории давление p_0. Согласно исправленной термодинамической теории, которая принимает во внимание гетерофазные флюктуации, в фазе A должно находиться некоторое число зародышей с потенциалом $\varphi_B(p_0, T)$.

Превращение g молекул фазы A в зародыш фазы B соответствует изменению потенциала всей системы на $g[\varphi_B(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T)]$ плюс поверхностный потенциал между зародышем и окружающей его фазой A. Этот поверхностный потенциал может быть записан в форме $\alpha g^{\frac{2}{3}}$, где число $g^{\frac{2}{3}}$ пропорционально поверхности зародыша, в то время как α характеризует поверхностное натяжение на границе между обеими фазами. Полное возрастание термодинамического потенциала равно, следовательно,

$$\Delta\Phi = (\varphi_A - \varphi_B) g + \alpha g^{\frac{2}{3}}. \tag{27}$$

Заметим, что это выражение совпадает с формулой (31) предыдущей главы, если положить в нем $g = \frac{4\pi}{3}\frac{r^3}{\omega}$ и $\alpha g^{\frac{2}{3}} = 4\pi r^2 \sigma$.

Согласно общей теории флюктуаций, вероятность состояния соответствующего увеличению потенциала Ф на $\Delta\Phi$ пропорциональна $e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ А так как число зародышей, состоящих из g простых частиц, в состоянии статистического равновесия должно быть пропорционально вероятности их образования, то отсюда следует, что функция распределения должна иметь вид

$$f_g = Ce^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}. \tag{28}$$

Не следует думать, что зародыш, состоящий из большого числа простых частиц, может возникнуть *внезапно*, путем одновременного сближения всех этих частиц. На самом деле, рост зародыша происходит путем постепенного присоединения отдельных частиц (молекул или атомов) исходной фазы, причем этот рост может чередоваться с столь же постепенным распадом (в случае зародышей жидкой фазы в паре распад зародыша представляет собой испарение капли, а рост — конденсацию пара на ее поверхности). Таким образом, совокупность зародышей различных размеров, вместе с дисперсной средой A, в которой они существуют, можно рассматривать, как некоторую систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, причем молекулам разного сорта соответствуют зародыши различных размеров. С этой точки зрения, распределение зародышей по размерам, т. е. функция f_g для состояния статистического равновесия, может быть определено с помощью метода, являющегося обобщением термодинамической теории химического равновесия в разбавленных растворах (или в газах, в случае пара, близкого к насыщению).

Полный потенциал системы Ab может быть представлен формулой

$$\Phi = N_A\varphi_A + \sum_g f_g\left(\varphi_B g + \alpha g^{\frac{2}{3}}\right) + kT\left(N_A \lg \frac{N_A}{F} + \sum f_g \lg \frac{f_g}{F}\right), \tag{29}$$

где

$$F = N_A + \sum_g f_g \tag{29a}$$

обозначает полное число «молекул» в обобщенном смысле, причем зародыши различной величины трактуются как молекулы различного рода в химически разнородной смеси или «растворе» (газообразном, жидком или твердом); фаза A играет при этом роль растворителя. Последний член (29) соответствует энтропии смешения. Заметим, что общее число простых частиц (молекул)

$$N_A + \sum gf_g = N$$

остается при этом неизменным.

Равновесное распределение f_g может быть определено из условия минимума Ф, т. е. из вариационного уравнения $\delta\Phi = 0$, в связи с рядом соотношений вида

$$\delta N_A : \delta f_{g-1} : \delta f_g = 1 : 1 : -1, \tag{30}$$

соответствующих тому, что при испарении из зародыша g одной молекулы число молекул фазы A возрастает на 1, число зародышей f_g уменьшается на 1, а число зародышей с $(g-1)$ частицами возрастает на 1.

Беря вариацию от Ф при условии (30), получаем

$$\varphi_A - \left[\left(\varphi_B g + \alpha g^{\frac{2}{3}}\right) - \left\{\varphi_B (g-1) + \alpha (g-1)^{\frac{2}{3}}\right\}\right] + kT\left(\lg \frac{f_{g-1}}{f_g} + \lg \frac{N_A}{F}\right) = 0,$$

т. е.

$$\frac{f_g}{f_{g-1}} = \frac{N_A}{F} e^{-\frac{1}{kT}\left[(\varphi_B - \varphi_A) + \alpha\left\{g^{\frac{2}{3}} - (g-1)^{\frac{2}{3}}\right\}\right]} \approx \frac{N_A}{F} e^{-\frac{1}{kT}\left[(\varphi_B - \varphi_A) + \frac{2}{3}\alpha g^{-\frac{1}{3}}\right]}. \quad (31)$$

Заменяя здесь g через $(g-1)$, $(g-2)\ldots g_0$ и перемножая полученные выражения, получаем

$$f_g = \left(\frac{N_A}{F}\right)^{g-g_0} f_{g_0} e^{-\frac{1}{kT}\left[(g-g_0)(\varphi_B - \varphi_A) + \alpha\left(g^{\frac{2}{3}} - g_0^{\frac{2}{3}}\right)\right]}. \quad (31a)$$

Здесь g_0 представляет собой наименьшее значение g, при котором понятие зародышей b сохраняет физический смысл. В случае капелек жидкости в газе можно положить $g_0 = 2$; в случае капелек жидкости в кристалле, g_0 должно быть много больше. При этом необходимо изменить условие (30) для случая $g = g_0$, так как разрушение зародыша может иметь место, согласно определения, только при одновременном переходе всех образующих его g_0 молекул в фазу A. Этот процесс характеризуется соотношением

$$\delta N_A : \delta f_{g_0} = g_0 : -1,$$

которое дает

$$\varphi_A g_0 - \left(\varphi_B g_0 + \alpha g_0^{\frac{2}{3}}\right) + kT\left(g_0 \lg \frac{N_A}{F} - \lg \frac{f_{g_0}}{F}\right) = 0,$$

т. е., следовательно,

$$f_{g_0} = F\left(\frac{N_A}{F}\right)^{g_0} e^{-\frac{g_0}{kT}\left(\varphi_B - \varphi_A + \alpha g_0^{-1/3}\right)}. \quad (31b)$$

Комбинируя (31a) и (31b), имеем

$$f_g = F e^{-\frac{1}{kT}\left[g(\varphi_B - \varphi_A) + \alpha g^{\frac{2}{3}}\right]}. \quad (32)$$

Этот результат в основных чертах совпадает с выражением (28), которое было получено при помощи метода флюктуаций. При этом неопределенная постоянная C в (28) заменяется вполне определенным множителем (29a). Пока $\sum f_g \ll N_A$, этот множитель можно практически отождествить с N_A.

Если температура T лежит достаточно близко к T_0, то разность потенциалов $\varphi_B - \varphi_A$, которую можно переписать в виде

$$[\varphi_B(p_0, T) - \varphi_B(p_0, T_0)] - [\varphi_A(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T_0)]$$

сводится приближенно к

$$\left[\left(\frac{\partial\varphi_B}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial\varphi_A}{\partial T}\right)_0\right](T - T_0) = (s_A^0 - s_B^0)(T - T_0),$$

где s_A^0 и s_B^0 — энтропии соответственных фаз, отнесенные к 1 молекуле в точке термодинамического превращения $T = T_0$. Вводя скрытую теплоту перехода $q = T_0(s_B^0 - s_A^0)$, имеем

$$\varphi_B - \varphi_A = q\frac{T_0 - T}{T_0}. \tag{32a}$$

Если q положительно, T должно быть $> T_0$, и наоборот.

При приближении T к T_0 разность $\varphi_B - \varphi_A$ стремится к нулю. Этому соответствует, согласно формуле (32), быстрое увеличение числа зародышей. Последнее должно обнаруживаться в ряде «предпереходных» явлений, как, например, в аномально большом рассеянии световых и ультразвуковых волн, а также в аномальном увеличении теплоемкости кристаллов q и их коэфициенте расширения при приближении к точке плавления.[1] Это возрастание может быть рассчитано следующим образом.

Согласно определению, теплота, необходимая для образования в кристалле капли жидкости, состоящей из g простых молекул, равна $g \cdot q$ (если пренебречь поверхностными эффектами).

Таким образом, «предплавление» кристалла связано с дополнительной теплоемкостью

$$\Delta c = \sum qg\frac{df_g}{dT} = Nq\frac{dI}{dT}, \tag{33}$$

где согласно (32)

$$I = \frac{1}{N}\sum gf_g = \int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \mu g^{\frac{2}{3}}} g^2\, dg, \tag{33a}$$

причем

$$\beta = q\frac{T_0 - T}{kT_0^2} \quad \text{и} \quad \mu = \frac{\alpha}{kT}.$$

Поскольку мы интересуемся величиной Δc лишь вблизи точки плавления, можно считать параметр μ постоянным $\left(=\frac{\alpha}{kT_0}\right)$, в то время как параметр β представляет собой линейную функцию температуры, исчезающую при $T = T_0$. Отсюда следует, что как I, так и

$$\frac{dI}{dT} = -\frac{d\beta}{dT}\int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \mu g^{\frac{2}{3}}} g^2\, dg = \frac{q}{kT_0^2}\int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \mu g^{\frac{2}{3}}} g^2\, dg \tag{33b}$$

[1] Ubbelohde, Trans. Far. Soc., 34, 292, 1938; Стрелков и Гачковский, ЖЭТФ, 7, 526, 1938.

являются функциями, монотонно возрастающими при приближении T к T_0. Умножив выражение (33b) на $N(v_B - v_A)$ и разделив на объем кристалла Nv_A, мы получим дополнительную величину коэффициента расширения вследствие предплавления

$$\Delta\varkappa = \left(\frac{v_B}{v_A} - 1\right)\frac{dI}{dT}. \tag{34}$$

Сравнение (33) и (34) дает

$$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta c} = \frac{\frac{v_B}{v_A} - 1}{Q}, \tag{34a}$$

где $Q = q \cdot N$ — скрытая теплота, необходимая для расплавления всего кристалла.

Вычисление абсолютной величины Δc (или $\Delta\varkappa$) зависит существенным образом от значения g_0, т. е. наименьшего числа молекул, которые могут образовать каплю жидкости в кристаллической среде.

Не останавливаясь более подробно на этом вопросе, заметим, что возрастание Δc становится заметным лишь при температурах, лежащих на 5—10° ниже точки плавления, причем максимальная величина Δc, в случае относительно простых веществ, может быть порядка 100 кал/моль и более. Из этих цифр можно заключить, что g_0 имеет порядок 100, а σ (поверхностное натяжение между твердой и жидкой фазой) порядок 1 дин/см.

§ 8. Кинетика фазовых превращений и распада растворов

До сих пор мы занимались рассмотрением предпереходных состояний соответствующих устойчивому статистическому равновесию. Хорошо известно, однако, что термодинамическая точка превращения может быть пройдена без заметных следов макроскопического превращения $A \to B$ с образованием переохлажденной или перегретой жидкости, переохлажденного пара и т. п.

Существование подобных неравновесных состояний объясняется тем, что переход из A в B, поскольку он идет путем образования зародышей B, окруженных фазой A, является весьма медленным процессом, который может практически вовсе останавливаться. Фольмер первый дал оценку скорости этого процесса, в случае конденсации пересыщенного пара, в зависимости от степени пересыщения (или переохлаждения, если давление остается постоянным).

В случае пересыщенного пара разность потенциалов $\varphi_B - \varphi_A = q\frac{T_0 - T}{T_0} = \beta kT$ в уравнении (32) становится отрицательной ($q < 0$, $T_0 - T > 0$). Отсюда следует, что функция распределения f_g не убывает монотонно с возрастанием g, как ранее, а убывает только до тех пор, пока g не достигнет «критического» значения

$$g^* = \left(\frac{2}{3}\frac{\mu}{|\beta|}\right)^3 = \frac{8}{27}\left[\frac{\alpha T_0}{|q|(T_0 - T)}\right]^3, \tag{35}$$

соответствующего минимуму функции

$$\frac{\Delta\Phi}{kT} = -|\beta| g + \mu g^{\frac{2}{3}},$$

после чего она начинает возрастать приблизительно как $e^{|\beta|g}$ ($|\beta|$ и $|q|$ обозначают абсолютные значения).

Так как зародыши b, при их постепенном росте, должны обязательно пройти через «узкое место», соответствующее критическим размерам g^*, то скорость процесса $A \to B$, т. е. конденсации пересыщенного пара, должна быть пропорциональна минимальному значению, которое может быть представлено в виде

$$f_{g^*} = Ne^{-\frac{1}{3}\mu g^{*2/3}} \tag{35a}$$

или

$$f_{g^*} = Ne^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}}, \tag{35b}$$

где r^* — критический радиус жидкой капли. Последний связан с g^* соотношением $g^* = \frac{4\pi}{3\omega_B} r^{*3}$ (ω_B — объем, приходящийся на одну частицу в жидкой фазе) и может быть определен непосредственно из условия максимума

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi}{3\omega_B}(\varphi_B - \varphi_A) r^3 + 4\pi r^2 \sigma$$

при $\varphi_B - \varphi_A = -|q|\frac{T_0 - T}{T_0}$, которое дает

$$r^* = \frac{2\sigma\omega T_0}{|q|(T_0 - T)}. \tag{36}$$

Заметим, что при $T = T_0$, $r^* = \infty$ и $f_{g^*} = 0$. Это означает, что в случае насыщенного пара скорость конденсации равна нулю. Под скоростью конденсации пересыщенного пара мы будем подразумевать число молекул, которые присоединяются за одну секунду к зрелым зародышам, достигшим «критического возраста». Если при этом все зародыши, перешедшие через критический возраст, удаляются, а сконденсировавшиеся молекулы пара заменяются новыми, то процесс конденсации приобретает стационарный характер, причем скорость его может быть выражена произведением числа критических зародышей f_{g^*} на число молекул пара I^*, которые конденсируются на поверхности одного из них за единицу времени.

В случае отсутствия каких-либо помех, препятствующих движению молекул газа,

$$I^* = n_A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, 4\pi r^{*2}, \tag{36a}$$

где n_A — число молекул в единице объема.

С возрастанием «степени пересыщения», т. е. разности $T_0 - T$, произведение $I^* f_{g^*}$ монотонно возрастает и притом чрезвычайно быстро, обращаясь практически в бесконечность, когда концентрация пара n_A превышает в несколько раз (в случае водяного пара в 6—7 раз) нормальное значение, соответствующее температуре T_0.

Необходимо, однако, отметить, что все те превращения $A \to B$, которые происходят в конденсированной (т. е. жидкой или твердой) фазе, например кристаллизация пересыщенных растворов в жидкой

или твердой среде, ускоряются с понижением температуры лишь до некоторой оптимальной температуры T, после чего с дальнейшим понижением температуры вновь замедляются и даже практически вовсе останавливаются. Сказанное относится, в частности, к процессам кристаллизации переохлажденных жидкостей и к переходу ряда жидкостей с большой вязкостью (при быстром охлаждении) в твердое аморфное состояние без кристаллизации.

Эта аномалия может быть объяснена наличием некоторой *энергии активации* U, необходимой для превращения $A \to B$. Мною было показано в 1932 г., что U можно отождествлять с энергией активации определяющей температурную зависимость коэффициента вязкости в выражении $\eta = \text{const} \cdot e^{\frac{U}{kT}}$ или коэффициент диффузии $D = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{kT}}$ соответствующей жидкости.[1] Та же идея была впоследствии применена Беккером к вычислению оптимальной температуры фазовых переходов в пресыщенных твердых растворах.[2] Мы видим, следовательно, что скорость процесса перехода $A \to B$, поскольку он осуществляется путем роста зародышей B в фазе A, должна быть пропорциональной выражению

$$e^{-\frac{U}{kT} - \frac{1}{3} p g^{*2}/3}$$

или, согласно (35b) и (36),

$$e^{-\frac{1}{kT}\left[U + \frac{1}{3}\alpha\left(\frac{2}{3}\frac{\alpha}{|g|}\frac{T_0}{(T_0 - T)}\right)^2\right]}. \tag{37}$$

Предыдущее выражение имеет максимум при температуре

$$T_1 = \frac{T_0}{x},$$

где x определяется уравнением

$$\frac{3(x-1)^3}{x+1} = \frac{\alpha}{U}\left(\frac{2}{3}\frac{\alpha}{|q|}\right)^2. \tag{37a}$$

Максимальное значение (37) равно

$$e^{-\frac{2x^2}{x+1}\frac{U}{kT_0}}. \tag{37b}$$

Вычисление «оптимальной» (т. е. соответствующей наибольшей скорости кристаллизации) температуры затрудняется отсутствием экспериментальных данных о поверхностном натяжении между жидкой и кристаллической фазой.

Так называемые «аморфные дела», т. е. вещества, которые не кристаллизуются при быстром охлаждении, характеризуются большой величиной энергии активации или диффузии U, значение σ (поверхностного натяжения между жидкой и кристаллической фазами) имеет при этом, по всей вероятности, второстепенную роль.

[1] Это совпадение следует из того, что как вязкое течение, так и кристаллизация жидкости обусловлены одним и тем же механизмом диффузии; ср. Я. И. Френкель, Sow. Phys., 1, 498, 1932.

[2] R. Becker, Ann. d. Phys., 32, 128, 1938.

Более строгая и точная кинетика фазовых превращений может быть построена следующим образом.

Для простоты мы ограничимся рассмотрением процесса кристаллизации *пересыщенного раствора*, учитывая роль растворителя лишь постольку, поскольку он влияет на скрытую теплоту растворения q и на скорость диффузии растворенного в нем вещества.

Рассмотрим сначала вопрос о скорости роста зародыша фазы B (капли жидкости или кристалла) в среде, образованной пересыщенным раствором с средней концентрацией $n=\bar{n}(=n_A)$. Значение n, соответствующее (неустойчивому) равновесию между зародышем, который мы будем трактовать как шарик радиуса r, и окружающим раствором, обозначим через n_r. Согласно предыдущему,

$$n_r = n_\infty + \frac{2\sigma}{rkT}\frac{n_\infty}{n_0} = n_\infty + \frac{2\sigma}{rkT}\omega n_\infty, \tag{38}$$

где $n_0 = n_B = \frac{1}{\omega}$ число частиц в единице объема зародыша; n_∞ — равновесная концентрация раствора над плоской поверхностью.

Присоединение атомов раствора к зародышу, обусловливающее его рост, возможно, очевидно, лишь при условии $n_r < \bar{n}$ (в противном случае зародыш должен растворяться). Это присоединение осуществляется путем диффузии, которая предполагает установление некоторого градиента концентрации вокруг зародыша, т. е. постепенное возрастание n от поверхности зародыша $R=r$, где $n=n_r$, до $R\to\infty$, где $n=\bar{n}$ (R — расстояние рассматриваемой точки среды A от центра зародыша).

При таких условиях число частиц, проходящих за единицу времени через сферу радиуса R снаружи внутрь, т. е. направляющихся к зародышу, выражается формулой

$$I = 4\pi R^2 D\frac{\partial n}{\partial R}, \tag{39}$$

где D обозначает коэффициент диффузии. В предположении, что концентрация n остается практически неизменной во времени, мы можем считать величину потока I постоянной, не зависящей от расстояния R и равной увеличению в единицу времени числа частиц g, образующих рассматриваемый зародыш. Отсюда следует

$$\frac{\partial n}{\partial R} = \frac{1}{4\pi D}\cdot\frac{1}{R^2} = \frac{\text{const}}{R^2},$$

т. е.

$$n_R - n_r = \frac{I}{4\pi D}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right)$$

или, так как $n_R=\bar{n}$ при $R\to\infty$,

$$I = 4\pi D r(\bar{n}-n_r). \tag{39a}$$

Заменяя здесь I через $\frac{dg}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{4\pi r^3}{3\omega}\right)=\frac{4\pi r^2}{\omega}\frac{dr}{dt}$ и n_2 через $n_\infty+\frac{C}{r}$, где $C=\frac{2\sigma\omega n_\infty}{kT}$, получаем следующее выражение для линейной скорости роста зародыша:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\omega}{r}\left[\bar{n}-n_\infty-\frac{C}{r}\right]. \tag{40}$$

Обозначим число зародышей, радиус которых заключен в промежутке между r и $r+dr$, через $f(r, t)\,dr$. [1]

Изменение функции распределения $f(r, t)$ со временем, вследствие «движения» зародышей по оси r, может быть выведено из уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial r}(f\dot{r})=0, \tag{41}$$

выражающего закон сохранения числа зародышей (ср. вывод теоремы Лиувилля в гл. 1). Подставляя сюда предыдущее значение для $\dot{r}=\frac{dr}{dt}$, получаем:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+D\omega\frac{\partial}{\partial r}\left[\left(\frac{\bar{n}-n_\infty}{r}-\frac{C}{r^2}\right)f\right]=0. \tag{42}$$

К этому уравнению необходимо присоединить условие

$$\frac{dn}{dt}=-\int If(r)\,dr=-4\pi D\int\left(\bar{n}-n_\infty-\frac{C}{r}\right)rf dr, \tag{42a}$$

выражающее закон сохранения общего числа частиц рассматриваемого вещества. Интегрирование по r должно при этом распространяться от некоторого минимального значения r_0, соответствующего минимальному числу частиц g_0, способному образовать зародыш, и практически до $r=\infty$.

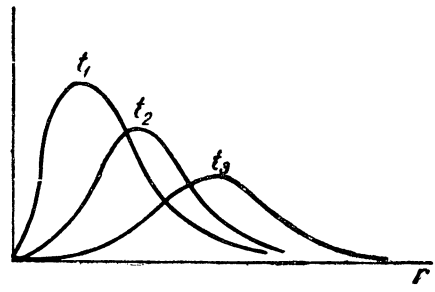


Рис. 17.

Как уже указывалось выше, рост зародыша должен иметь место лишь при условии $\bar{n}>n_r$, т. е. при условии пересыщенности раствора по отношению к зародышу рассматриваемых размеров. Если при $r=r^*$, $n_{r^*}=\bar{n}$, то зародыши с радиусом меньшим, чем r^*, должны, наоборот, не расти, а деградировать (т. е. растворяться). Таким образом, процесс, описываемый уравнением (41), должен сводиться к росту больших зародышей с радиусом $r>r^*$, за счет растворенных частиц, и растворению зародышей меньших размеров. Действительно, наблюдения показывают, что кривые, изображающие зависимость f от r, трансформируются с течением времени, как указано на рис. 17 (для трех последовательных моментов времени $t_1<t_2<t_3$), т. е. число зародышей малых размеров с течением времени уменьшается, а больших — растет.

Эти результаты относятся, однако, лишь к более или менее поздним стадиям процесса $A\to B$, характеризующимся ростом или распадом уже образовавшихся «зрелых» зародышей. С точки зрения предыдущей теории представляется совершенно непонятным, каким образом эти зародыши могут возникнуть и дойти до зрелости, несмотря на тенденцию к деградации, обусловленную отрицательным значением разности $\bar{n}-n_r$ при начальных, малых значениях r. Ясно, что, несмотря на тенденцию к уменьшению радиуса r при таких условиях, он может

[1] Функция распределения $f(r, t)$ связана с введенной выше функцией f_g соотношением $f_g\cdot dg=f(r, t)\,dr$, т. е. $f(r, t)=f_g\cdot\frac{4\pi r^2}{\omega}$.

все же в действительности возрастать. Таким образом, уравнение (40), определяющее зависимость r от времени, нуждается в исправлении, учитывающем нарушение нормального хода событий *случайными отклонениями* от этого хода, обусловленными *флюктуациями* в тепловом движении и связанными с ними флюктуациями в скорости двух противоположно направленных процессов — осаждения растворенных частиц на поверхности зародышей и растворения последних, — из которых слагается их эволюция.

Эти флюктуации могут быть охарактеризованы количественно с помощью представления о диффузном движении точек, представляющих распределение зародышей по их размерам, на оси r.

Обозначая соответствующий коэффициент диффузии через $\Lambda(r)$, мы должны добавить к прежнему значению плотности потока рассматриваемых точек $f\dot{r}$ дополнительный член вида $-\Lambda(r)\frac{\partial f}{\partial r}$. При этом уравнение (41) заменяется следующим, более общим:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial r}(f\dot{r})=\frac{\partial}{\partial r}\Lambda\frac{\partial f}{\partial r}. \tag{43}$$

Это уравнение можно рассматривать как обобщенное уравнение диффузии точек, изображающих зародыши разных радиусов, по оси r, с учетом «внешних» сил, обусловливающих закономерную часть этого движения, определяемую формулой (40).

Случай равновесного распределения (которое может осуществляться лишь в ненасыщенном растворе, т. е. при $T>T_0$) характеризуется равенством нулю общего потока, т. е. уравнением

$$f\dot{r}-\Lambda\frac{\partial f}{\partial r}=0,$$

из которого следует, в связи с (40),

$$\frac{\partial \lg f}{\partial r}=\frac{D\omega}{\Lambda r}(\bar{n}-n_r). \tag{43а}$$

С другой стороны, равновесное распределение должно определяться формулой

$$\lg f(r)=\text{const}-\frac{\Delta\Phi}{kT}, \tag{44}$$

где $\Delta\Phi=\frac{4\pi r^3}{3\omega}(\varphi_B-\varphi_A)+4\pi\sigma r^2=\frac{1}{3}ar^3+\frac{1}{2}br^2$, так что

$$\frac{d\lg f}{dr}=-\frac{ar^2+br}{kT}. \tag{44а}$$

Сравнивая эти выражения, получаем в связи с тем, что в рассматриваемом случае $\bar{n}=n_\infty$ и, следовательно, $\bar{n}-n_r=-\frac{2\sigma\omega n_\infty}{rkT}$

$$\frac{2D\omega^2 n_\infty\sigma}{r^2\Lambda(r)}=ar^2+br,$$

т. е.

$$\Lambda(r)=\frac{2D\omega^2\sigma n_\infty}{r^2(ar^2+br)}. \tag{45}$$

Если температура T достаточно близка к равновесной T_0, то можно пренебречь разностью между φ_A и φ_B, т. е. положить $a=0$. Так как, далее, $b=8\pi\sigma$, то формула (45) сводится при этом к

$$\Lambda(r)=\frac{D\omega^2 n_\infty}{4\pi r^3}=\frac{Dn_\infty\omega}{3g}. \tag{45a}$$

Если вместо функции $f(r, t)$ пользоваться функцией $f_g=\frac{1}{4\pi r^2}f(r)$ и, соответственно этому, представить диффузионный член в виде $-\lambda(g)\frac{\partial f}{\partial g}$, то для λ_g получается, в том же приближении, выражение

$$\lambda=\frac{4\pi r^2}{\omega}\Lambda=\frac{D\omega n_\infty}{r}.$$

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПРОБЛЕМЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ГЛАВА X

СИЛЫ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ И МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

§ 1. Гравитирующий и электронный газы

Хотя общая теория, изложенная в предыдущей главе, позволяет, в принципе, решить любую статистическую проблему, однако, решение это во многих случаях может быть получено более простым и непосредственным образом путем применения различных *специальных* методов, соответствующих особенностям рассматриваемой молекулярной системы. Общей чертой этих специальных методов является, в большинстве случаев, замена сил взаимодействия между частицами надлежаще выбранными внешними силами, причем на практике этот выбор осуществляется различно, в зависимости от характера междучастичных сил и, прежде всего, в зависимости от быстроты их возрастания с уменьшением расстояния между частицами.

В результате, система взаимодействующих частиц трактуется, как идеальный газ, т. е. как система невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором «эквивалентном» внешнем силовом поле. Эквивалентность эта может иметь, конечно, лишь приблизительный характер, так что результаты, получаемые указанным методом, должны также считаться приближенными.

Мы рассмотрим сначала междучастичные силы несколько необычного характера — силы Ньютоновского и Кулоновского типов. Они отличаются от обычных молекулярных сил сравнительно медленным убыванием с увеличением расстояния. В виду этого обстоятельства, их действие может быть описано с достаточной степенью точности с помощью *эквивалентного* или *внешнего силового поля* (тяжести, электрического, магнитного). Подобное внешнее поле определяется таким образом, чтобы оно в *среднем* совпадало с полем, фактически создаваемым *всеми* частицами, т. е. чтобы оно представляло собой *вероятное взаимодействие их при том их распределении, которое этим же самым полем обусловливается.* В виду этого обстоятельства рассматриваемое нами «эквивалентное» внешнее поле называется *самосогласованным.*

Само собой понятно, что самосогласованное поле передает взаимодействие частиц не вполне точно. Отступления *фактического от вероятного* здесь так же, как и вслучае распределения частиц по состояниям, могут быть выражены в форме *флюктуаций.* Эти флюктуации, грубо говоря, эквивалентны столкновениям между частицами. При рассмотрении статистического равновесия как стационарного распределения в самосогласованном поле, они не играют роли; значение их

сводится лишь к тому, что при первоначальном отсутствии равновесия они стремятся установить его.

Заметим, что междучастичные силы не оказывают никакого влияния на распределение частиц по скоростям; в состоянии статистического равновесия это распределение должно, следовательно, определяться законом Максвелла (как в отношении поступательного движения частиц, так и в отношении их вращательного или колебательного движения).

Таким образом, междучастичные силы должны проявляться лишь в изменении распределения частиц по положениям (и ориентациям в случае молекул) в отличие от того распределения, которое обусловливается одними лишь внешними силами.

Мы поясним изложенные принципы следующими двумя примерами:

1. *Гравитирующий газ (звезда)*

Представим себе громадную газообразную массу, частицы которой притягиваются друг к другу по закону Ньютона, и отвлечемся от всякого иного взаимодействия между ними.

Подобные условия, при которых на передний план выступают именно силы тяготения, осуществляются до некоторой степени в звездах и туманностях. На самом деле эти небесные тела не находятся в состоянии статистического равновесия; температура их быстро возрастает от периферии к центру; из недр наружу направлен мощный поток лучистой энергии и т. д.

Таким образом, рассматриваемая нами газообразная масса, обладающая постоянной температурой и находящаяся как в механическом, так и в статистическом равновесии, представляет собой совершенно фиктивную звезду. Этот фиктивный характер еще усугубляется тем, что частицы газа трактуются нами, как материальные точки, не оказывающие друг на друга никаких иных сил, кроме сил тяготения.

Поскольку температуру нашей «звезды» можно считать заданной, вопрос сводится лишь к определению ее плотности как функции расстояния от центра r (само собой разумеется, что распределение плотности должно обладать шаровой симметрией, так что звезду можно трактовать как «газовый шар»). Эта функция определяется законом Больцмана, т. е. формулой:

$$\rho = Ce^{-\frac{U}{kT}}, \tag{1}$$

где $U = m\varphi$ — потенциальная энергия частицы в самосогласованном поле, т. е. в поле тяготения, создаваемом звездой в данной точке, а φ потенциал этого поля, т. е. потенциальная энергия, отнесенная к единице массы. Заметим, что вследствие чрезвычайной малости сил тяготения, зависящих от отдельных частиц, и сравнительно медленного изменения этих сил с расстоянием, самосогласованное поле в данном случае можно считать тождественным с фактическим, совершенно не принимая во внимание флюктуации.

Для определения потенциала поля тяжести φ как функции расстояния мы можем воспользоваться законом Ньютона в дифференциальной форме, т. е. в форме уравнения Пуассона:

$$\nabla^2\varphi = 4\pi\varkappa\rho, \tag{2}$$

где

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

— оператор Лапласа, а $\varkappa$ — гравитационная постоянная ($\varkappa = 6,66 \cdot 10^{-7}$). В случае шаровой симметрии мы имеем (полагая $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$):

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{d\varphi}{dr}\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{d\varphi}{dr}\frac{x}{r}; \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \frac{d^2\varphi}{dr^2}\cdot\frac{x}{r^2} + \frac{d\varphi}{dr}\left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}\right),$$

т. е. следовательно:

$$\nabla^2\varphi = \frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}.$$

Таким образом, уравнение Пуассона сводится в этом случае к следующему виду:

$$\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = 4\pi\varkappa\rho r. \tag{2a}$$

Подставляя в уравнение (2) выражение ρ, согласно формуле (1), и полагая для краткости

$$\frac{m\varphi}{kT} = \psi \quad \text{и} \quad \frac{4\pi\varkappa m}{kT}C = \mu^2 (> 0), \tag{3}$$

мы получаем следующее уравнение:

$$\nabla^2\psi = \mu^2 e^{-\psi} \tag{3a}$$

или, учитывая шаровую симметрию,

$$\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \mu^2 r e^{-\psi}. \tag{3b}$$

Наша задача сводится к решению этого уравнения. Заметим, что формулу Больцмана (1) можно было бы заменить условием механического равновесия газа

$$\frac{dp}{dr} = -\rho\frac{d\varphi}{dr}, \tag{4}$$

где p представляет собой давление. Полагая

$$p = nkT = \rho\frac{kT}{m} \quad \text{и} \quad \frac{\varphi m}{kT} = \psi,$$

получаем

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dr} = -\frac{d\psi}{dr},$$

откуда следует

$$\rho = Ce^{-\psi},$$

т. е. формула (1).

Мы не будем останавливаться на подробном анализе уравнения (3b). Отметим лишь тот факт, что оно приводит к результатам, лишенным физического смысла. А именно, если мы положим $\psi = 0$ при $r = \infty$, то при конечных значениях r для ψ получаются отрицательные значения, а при $r = 0$, ψ обращается в $-\infty$.

Это соответствует такому распределению плотности газа, при котором в случае конечности общей его массы последняя сосредоточивается

практически в одной точке ($r=0$). При бесконечности ее плотность обращается в бесконечность при $r=0$ и сохраняет конечную (и при том постоянную) величину $\rho=C$ на бесконечном расстоянии.

Эти результаты показывают, что статистическое равновесие газовой массы под влиянием одних лишь сил тяготения на самом деле невозможно. Для того чтобы обеспечить равновесие, во внутренних сильно сжатых частях ее должны появляться отталкивательные силы, препятствующие дальнейшему сжатию, а в наружных, сильно разреженных, — силы притяжения, препятствующие улетучиванию на бесконечное расстояние. Заметим, что подобное улетучивание газа из атмосферы небесных тел действительно происходит и притом тем быстрее, чем меньше размеры тела, т. е. чем слабее силы тяготения, сдерживающие его атмосферу. Поэтому луна уже давно лишилась своей воздушной оболочки, в то время как у земли она еще сохранилась.

2. Электронный газ

Электронный газ наблюдается в состоянии статистического равновесия в виде «тучи» или «облака» свободных электронов у поверхности раскаленных металлических тел. Последние, как известно, испускают электроны, заряжаясь при этом положительно. Если возникающий таким образом положительный заряд не компенсируется притоком новых электронов, то испущенные электроны притягиваются телом и остаются вблизи его поверхности, образуя так называемый «объемный заряд». В действительности испущенные электроны не остаются навсегда вне тела; ударяясь о его поверхность, они могут снова поглощаться им, причем на смену им испускаются новые. Поскольку число электронов, а также (максвелловское) распределение скоростей в электронной атмосфере тела остаются постоянными, это обстоятельство не влияет на распределение плотности электронного газа. Последняя может быть рассчитана поэтому таким же самым способом, как и в предыдущем примере гравитирующего газа. Разница заключается лишь в том, что в случае электронного газа мы имеем дело не с взаимным притяжением (по закону Ньютона). а с взаимным отталкиванием (по закону Кулона), и что к этому отталкиванию, которое может быть охарактеризовано некоторым самосогласованным полем, присоединяется притяжение к телу, испускающему электроны, под влиянием внешнего электрического поля, обусловленного положительным зарядом этого тела.

Обозначая число электронов в единице объема через n, а объемную плотность заряда, ими обусловленного, $(-n\varepsilon)$[1] через ρ, мы можем попрежнему определить ρ, в зависимости от потенциальной энергии электрона в соответствующей точке, по формуле Больцмана (1). При этом потенциальная энергия U может быть представлена в виде

$$U=-\varepsilon\varphi=-\varepsilon(\varphi^0+\varphi'),$$

где φ^0 потенциал внешнего электрического поля (исходящего от тела), а φ' — потенциал электрического поля, создаваемого самими электронами. Под самосогласованным полем мы будем в дальнейшем подразумевать результирующее поле φ.

---

[1] Заряд электрона мы будем обозначать через $-\varepsilon$, считая ε положительной величиной.

Согласно уравнению Пуассона (представляющему собой в данном случае дифференциальную форму закона Кулона), мы имеем:

$$\nabla^2 \varphi' = -4\pi\rho = 4\pi n\varepsilon$$

или, так как $\nabla^2 \varphi^0 = 0$ (во внешнем пространстве, где находится электронный газ):

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho. \tag{5}$$

Подставляя сюда выражение $\rho = -Ce^{-\frac{U}{kT}}$, где C — положительная величина, а $U = -\varepsilon\varphi$, и полагая

$$\frac{\varepsilon\varphi}{kT} = \psi, \quad \frac{4\pi C\varepsilon}{kT} = \mu^2 (>0), \tag{5a}$$

получаем

$$\nabla^2 \psi = \mu^2 e^{\psi}, \tag{5b}$$

т. е. уравнение, весьма сходное с уравнением (3а) и отличающееся от него лишь знаком при ψ в показателе. Это отличие обоих уравнений друг от друга соответствует замене сил тяготения между частицами газа силами отталкивания между электронами.

Уравнение (5b) при надлежащих граничных условиях имеет вполне осмысленные решения, характеризуемые быстрым убыванием плотности электронного газа (а вместе с ней и электрического потенциала) по мере удаления от положительно заряженной поверхности тела.

Для простоты мы рассмотрим случай плоской поверхности $x = 0$ и предположим, что положительный заряд ее на единицу площади (η) численно равен заряду всех электронов, приходящихся на эту площадь:

$$\eta = -\int_0^\infty \rho dx = \varepsilon \int_0^\infty n dx,$$

где $n(x)$ — число электронов в единице объема на расстоянии x от поверхности. При этом условии электрическое поле E у самой поверхности должно равняться $4\pi\eta$, а на некотором — строго говоря бесконечном — расстоянии обращаться в нуль.

Мы имеем, таким образом, следующие граничные условия:

$$-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_0 = 4\pi\eta, \quad -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_\infty = 0.$$

В рассматриваемом случае (плоская задача) уравнение (5b) сводится к более простому уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \mu^2 e^{\psi}. \tag{6}$$

Умножая его на $\frac{d\psi}{dx}$, имеем:

$$\frac{d}{dx}\frac{1}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \mu^2 \frac{d}{dx} e^{\psi},$$

т. е., следовательно,

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \mu^2 e^{\psi} + \text{const}. \tag{6a}$$

Если при $x=\infty$ плотность ρ должна обращаться в нуль, то потенциал ψ должен при этом обращаться в $-\infty$ (согласно формуле $\rho=Ce^{\psi}$); для того чтобы вместе с тем исчезло и электрическое поле, мы должны приравнять постоянную интегрирования в (6a) нулю.

Таким образом, мы имеем

$$-\frac{d\psi}{dx}=\sqrt{2}\mu e^{\frac{1}{2}\psi}, \tag{6b}$$

где отрицательный знак взят в виду того обстоятельства, что ψ убывает с увеличением x. Интегрируя это уравнение и полагая $\psi=\psi_0$ при $x=0$, получаем:

$$e^{-\frac{1}{2}\psi}=\frac{\mu}{\sqrt{2}}x+e^{-\frac{1}{2}\psi_0} \tag{7}$$

или

$$\psi=-2\lg\frac{\mu}{\sqrt{2}}(x+x_0), \tag{7a}$$

где

$$x_0=\frac{\sqrt{2}}{\mu}e^{-\frac{1}{2}\psi_0}. \tag{7b}$$

Заметим, что из (7) получается следующая формула для зависимости плотности $\rho=-Ce^{\psi}$ от расстояния:

$$\rho=-\frac{2C}{\mu^2(x+x_0)^2}. \tag{8}$$

Отрицательный заряд, приходящийся на единицу площади, равен. следовательно,

$$\int_0^\infty \rho dx=-\frac{2C}{\mu^2 x_0}.$$

Приравнивая его $-\eta$ и принимая во внимание вторую из формул (5a), находим следующее соотношение:

$$\sqrt{2}\mu e^{\frac{1}{2}\psi_0}=\frac{4\pi\varepsilon}{kT}\eta.$$

То же самое соотношение получается из условия:

$$-\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0=4\pi\eta\frac{\varepsilon}{kT}$$

в связи с формулой (6b).

Мы видим, таким образом, что это условие эквивалентно предыдущему.

Потенциал ψ_0 и параметр μ, входящие в решение нашей задачи, остаются пока совершенно неопределенными. Эта неопределенность отчасти зависит от того, что к потенциалу можно всегда прибавить произвольную постоянную, не меняя электрического поля. При замене ψ на $\psi'=\psi+C$ уравнение (5b) приобретает вид:

$$\nabla^2\psi'=\mu^2 e^{\psi'-C}=\mu'^2 e^{\psi'},$$

где

$$\mu' = \mu e^{-\frac{c}{2}}.$$

Таким образом, параметр μ приобретает определенный смысл лишь при определенной нормировке потенциала, получающейся путем фиксирования его значения в некоторой начальной точке.

Полагая, например, $\psi_0 = 0$, мы получаем, согласно (7) и (7a):

$$\psi = -2\lg\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}}x + 1\right)$$

и далее, согласно (7b),

$$\rho_{x=0} = -C = -\frac{\mu^2 kT}{4\pi\varepsilon}.$$

Таким образом, параметр μ может быть определен либо через поверхностную плотность заряда по формуле (8), которая в рассматриваемом случае сводится к соотношению

$$\mu = \frac{4\pi\varepsilon}{\sqrt{2kT}}\,\eta,$$

либо через концентрацию электронов у испускающего их металла по формуле

$$\mu = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 n_0}{kT}}. \tag{8a}$$

Что касается этой концентрации, то она зависит от природы и температуры металла, точнее от числа электронов I_0, испускаемых единицей поверхности металла за единицу времени, и коэффициента отражения r_0 металлической поверхности по отношению к падающим на нее электронам:

Число электронов, падающих на единицу поверхности в единицу времени, равно, согласно формуле (21a) главы II,

$$I = n_0\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

При наличии статистического равновесия оно должно равняться сумме числа электронов, испускаемых металлом I_0, и числа электронов, отскакивающих от его поверхности или упруго отраженных, $r_0 I$. Таким образом

$$I = I_0 + r_0 I \quad \text{или} \quad (1 - r_0)\, I = I_0,$$

т. е.

$$n_0 = \frac{I_0}{1 - r_0}\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}. \tag{8b}$$

Если электронный газ заключен между двумя параллельными электродами из различных металлов, при одной и той же температуре,

то, наряду с условием (8b) при $x=0$, должно быть выполнено у поверхности второго электрода, скажем при $x=a$, аналогичное условие:

$$n_1=\frac{I_0}{1-r_1}\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}},$$

где индекс 1 относится ко второму металлу.

Это условие не может быть удовлетворено, если исходить из формулы (6b), которая представляет собой *частное* решение уравнения (6), соответствующее граничному условию $\psi=\infty$ при $x=\infty$.

В общем случае постоянная в формуле (6a) должна быть отлична от нуля. Обозначая ее через $\mu^2 b$, имеем

$$\frac{d\psi}{dx}=\mp\sqrt{2}\,\mu(e^{\psi}-b)^{\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

Выбор знака зависит от направления электрического поля. Вблизи обоих электродов оно должно быть направлено *наружу* (так, чтобы задерживать вылетающие электроны).

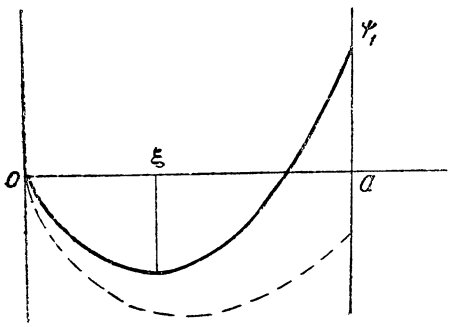


Рис. 18.

Таким образом, отрезок a можно разделить на две, вообще говоря, неравные части $(0,\xi)$ и (ξ,a), так что в первой из них $\frac{d\psi}{dx}<0$, а во второй $\frac{d\psi}{dx}>0$.

Точка $x=\xi$ соответствует при этом минимальному значению ψ, равному очевидно $\lg b$.

Таким образом, уравнение (9) распадается на два уравнения:

$$\frac{d\psi}{dx}=-\sqrt{2}\left(e^{\psi}-e^{\psi_{\min}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9a}$$

при $0\leqslant x\leqslant\xi$ и

$$\frac{d\psi}{dx}=+\sqrt{2}\mu\left(e^{\psi}-e^{\psi_{\min}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9b}$$

при $\xi\leqslant x\leqslant a$.

Примерный ход потенциала $\psi(x)$ представлен на рис. 18, причем сплошная кривая соответствует случаю $n_1>n_0$, пунктирная — противоположному случаю.

Не останавливаясь на точном решении рассматриваемой задачи, мы найдем приближенное ее решение для того случая, когда величина ψ во всем интервале $(0,a)$ мала в сравнении с 1, т. е. когда минимальный потенциал $\psi_{\min}$ по абсолютной величине мал в сравнении с величиной $\frac{kT}{\varepsilon}$, представляющей собой меру энергии теплового движения.

В этом случае удобней исходить не из уравнений (9a) и (9b), а непосредственно из уравнения (6), положив в нем приближенно $e^{\psi} = 1 + \psi$. Оно сводится при этом к линейному уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \mu^2(1+\psi), \tag{10}$$

решение которого имеет вид:

$$1 + \psi = Ae^{\mu x} + Be^{-\mu x}, \tag{10a}$$

где A и B — постоянные.

Вспоминая, что $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 4\pi\varepsilon n$ и, следовательно,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi\varepsilon^2}{kT} n$$

имеем

$$1 + \psi = \frac{4\pi\varepsilon^2}{\mu^2 kT} n. \tag{10b}$$

Для определения постоянных A, B и параметра μ служат при этом граничные условия $n(0) = n_0$, $n(a) = n_1$ и $\psi(0) = 0$. Последнее условие, в связи с формулой (10b), непосредственно дает:

$$\mu = \sqrt{\frac{kT}{4\pi\varepsilon^2 n_0}},$$

что совпадает с формулой (8a).

Подставляя это выражение в (10b), получаем для потенциала второго металла формулу:

$$\psi_1 = \frac{n_1}{n_0} - 1 = \frac{I}{1-r_1}\frac{1-r_0}{I_0}. \tag{11}$$

Постоянные A и B определяются при этом из уравнений:

$$A + B = 1; \quad Ae^{\mu a} + Be^{-\mu a} = \frac{n_1}{n_0} \tag{11a}$$

§ 2. Электрическая диссоциация и взаимодействие ионов в растворах электролитов

При растворении в воде ряда веществ — солей, кислот и щелочей — молекулы их частично, а в некоторых случаях и полностью, расщепляются на противоположно заряженные ионы или неизменные атомные группы (радикалы).

Подобное расщепление называется электролитической диссоциацией; благодаря ему раствор приобретает способность проводить электрический ток. При этом продукты диссоциации выделяются на электродах, т. е. происходит химическое разложение растворенного вещества. Следует, однако, иметь в виду, что электрический ток в сущности говоря, не вызывает химического разложения, но лишь *обнаруживает* его.

Эта точка зрения на механизм электролиза была намечена Аррениусом и далее разработана Оствальдом, который применил к диссоциации общую теорию химического равновесия, изложенную нами в главе VIII, § 4.

Роль воды в явлении электролитической диссоциации заключается в резком уменьшении энергии диссоциации, которая может даже становиться отрицательной. Это уменьшение обусловливается главным образом *гидратацией ионов*, т. е. образованием вокруг каждого иона оболочки из молекул воды. Представляя собой электрические диполи, молекулы воды ориентируются около каждого иона в радиальном направлении, как бы «присасываясь» к нему своими противоположно наэлектризованными «концами» (рис. 19).

Так как электрическое поле E вблизи иона чрезвычайно интенсивно (несколько сот миллионов вольт на 1 см), то при обычных температурах оно вызывает практически полную ориентацию (насыщение)

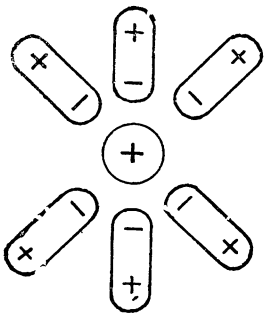


Рис. 19.

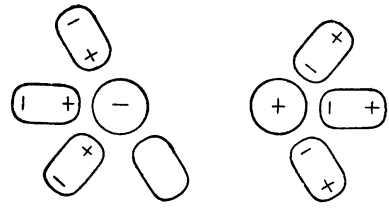


Рис. 20.

ближайших к иону молекул. Эта ориентация соответствует значительному уменьшению энергии, которым в большей или меньшей степени компенсируется (иногда и сверхкомпенсируется) затрата энергии, необходимая для диссоциации молекулы на ионы в пустоте. Вот почему электрическая диссоциация происходит уже при обычных температурах и с повышением температуры меняется относительно мало.

Роль воды в явлении электролитической диссоциации можно представить себе также, рассматривая недиссоциированную молекулу, окруженную дипольными молекулами воды. Последние присасываются при этом своими отрицательными концами к положительному иону и положительными — к отрицательному (рис. 20), стремясь, таким образом, оторвать их друг от друга, и, в конце концов, окружить каждый из них со всех сторон. С этой точки зрения гидратация растворенной молекулы происходит еще до диссоциации, усиливаясь при диссоциации и тем самым облегчая последнюю.

Можно, наконец, представить себе, что роль воды сводится к уменьшению силы притяжения между диссоциированными ионами, согласно формуле

$$F = \frac{\varepsilon^2}{Dr^2},$$

где $\pm\varepsilon$ — заряд ионов, а D представляет собой диэлектрическую проницаемость воды ($D = 81$). С этой точки зрения, имеющей грубо качественный характер, энергия диссоциации молекулы AB на ионы A

и B в пустоте должна равняться $\frac{\varepsilon^2}{r_0}$ (где r_0 — равновесное расстояние между ними), а в воде $\frac{\varepsilon^2}{Dr_0}$.

Принимая во внимание, что энергия диссоциации U входит в выражение для степени диссоциации через множитель $e^{-\frac{|U|}{kT}}$ [ср. формулу (20) гл. VII], легко понять, почему вода с ее аномально большой диэлектрической проницаемостью является столь благоприятной для электролитической диссоциации средой.

Мы не будем вдаваться здесь в более подробное изучение вопроса об энергии диссоциации, а также связанных с ним вопросов гидратации ионов и т. п.

Для теории растворов электролитов имеет, однако, большое значение то взаимодействие, которое оказывают друг на друга свободные (диссоциированные) ионы и которое, в первом приближении, сводится к взаимному притяжению и отталкиванию согласно закона Кулона (ослабленному благодаря присутствию воды в $D=81$ раз).

Это взаимодействие, так же, как и в рассмотренном в предыдущем параграфе случае электронного газа, может быть определено при помощи «самосогласованного» или «эквивалентного внешнего» электрического поля, потенциал которого φ связан с плотностью электрического заряда ρ уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\varphi=-\frac{4\pi\rho}{D}. \tag{12}$$

В случае бинарного электролита (молекулы которого расщепляются на один положительный и один отрицательный ионы с зарядами $\pm\varepsilon$) мы имеем

$$\rho=\varepsilon(n_+-n_-),$$

где n_+ — концентрация положительных ионов и n_- — отрицательных.

Полагая, согласно формуле Больцмана,

$$n_+=n_0e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}$$

и

$$n_-=n_0e^{+\frac{\varepsilon\varphi}{kT}},$$

получаем:

$$\rho=n_0\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}-e^{\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}\right),$$

и, следовательно,

$$\nabla^2\varphi=\frac{4\pi n_0\varepsilon}{D}\left(e^{\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}-e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}\right). \tag{12a}$$

Так же, как и в конце предыдущего параграфа, мы будем считать электрическую энергию иона $\varepsilon\varphi$ малой по сравнению со средним значением тепловой энергии kT. При этом можно положить

$$e^{\pm\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}\approx 1\pm\frac{\varepsilon\varphi}{kT}$$

и заменить уравнение (12a) следующим:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{8\pi n_0 \varepsilon^2}{DkT} \varphi. \tag{12b}$$

Мы применим его сначала к одномерной задаче о распределении заряда или потенциала вблизи плоского электрода, погруженного в электролит и заряженного до определенного потенциала φ_0. Обозначая расстояние от электрода через x и полагая для краткости

$$\frac{8\pi n_0 \varepsilon^2}{DkT} = \varkappa^2 = \frac{1}{\delta^2}, \tag{13}$$

получаем уравнение:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \varkappa^2 \varphi, \tag{13a}$$

общее решение которого имеет вид:

$$\varphi = Ae^{-\varkappa x} + Be^{+\varkappa x}.$$

Отбрасывая второй член, соответствующий обращению φ в бесконечность при x равном ∞ и полагая $A = \varphi_0$, приходим к формуле:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\varkappa x}, \tag{13b}$$

которая и решает поставленную задачу.

Из формулы (12) получаются следующие выражения для объемной плотности заряда

$$\rho = -\frac{D}{4\pi} \varkappa^2 \varphi = \rho_0 e^{-\varkappa x},$$

где ρ_0 — максимальное значение ρ у самого электрода; легко видеть, что полный заряд раствора, приходящийся на единицу поверхности электрода

$$\int_0^\infty \rho dx = \frac{\rho_0}{\varkappa} = \rho_0 \delta,$$

равен по величине и притивоположен по знаку заряду η единицы поверхности самого электрода. Это явствует из того обстоятельства, что потенциал φ на бесконечном расстоянии равен нулю. К тому же результату приводит непосредственное определение η по формуле:

$$\eta = -\frac{D}{4\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_0 = \frac{D}{4\pi} \varkappa \varphi_0. \tag{13c}$$

Эта формула показывает, между прочим, что все падение потенциала от электрода до бесконечности равно разности потенциалов между пластинками конденсатора с поверхностной плотностью заряда η, отстоящими друг от друга на расстоянии δ и разделенными диэлектриком с постоянной D.

Таким образом, слой раствора, прилегающий к электроду, действует так, как если бы весь заряд его был сосредоточен в пределах расстояния δ от электрода. Это расстояние называется «эффективной толщи-

ной» заряженного слоя. В нормальном растворе одновалентного электролита ($\varepsilon = 4.8 \cdot 10^{-10}$), содержащего 1 грамм-молекулу растворенного вещества в 1 $л$ воды ($n_0 = 6 \cdot 10^{20}$), оно равно, в случае полной диссоциации, при обычной температуре ($T = 300$) $3 \cdot 10^{-8}$ $см$. С уменьшением концентрации n_0 эффективная толщина возрастает, согласно формуле (13), обратно пропорционально квадратному корню из концентрации ионов.

Аналогичные результаты получаются в случае сферического электрода. Так как потенциал φ зависит при этом только от расстояния до его центра r, то мы можем положить:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\varphi)$$

и, следовательно:

$$\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = \varkappa^2 r\varphi.$$

Таким образом, произведение $r\varphi$ удовлетворяет в этом случае тому же самому уравнению, как и функция φ в случае плоского электрода. Мы имеем, следовательно,

$$r\varphi = Ae^{-\varkappa r}$$

или, обозначая потенциал самого электрода через φ_0, а его радиус через a:

$$\varphi = \frac{a\varphi_0}{r} e^{-\varkappa(r-a)}, \quad (r > a). \tag{14}$$

Отсюда для поверхностной плотности заряда на электроде получается выражение:

$$\eta = -\frac{D}{4\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{D}{4\pi a}\varphi_0(1 + \varkappa a).$$

Произведение $4\pi a^2 \eta$ представляет собой полный заряд электрода e. Последний связан, таким образом, с потенциалом φ_0 соотношением:

$$\varphi_0 = \frac{e}{a(1 + \varkappa a)D}, \tag{14a}$$

которое можно интерпретировать как выражение того обстоятельства, что наличие ионов в растворе увеличивает электроемкость погруженного в него металлического шара в отношении $1 + \varkappa a : 1$.

Потенциал φ_0 можно трактовать как сумму двух частей, а именно потенциала

$$\varphi_0' = \frac{e}{Da},$$

создаваемого самим электродом, и потенциала

$$\varphi_0'' = \varphi_0 - \varphi_0' = -\frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}\frac{e}{D}, \tag{15}$$

создаваемого окружающей его ионной оболочкой или «атмосферой». Последнее выражение остается конечным в предельном случае элект-

рода с исчезающим радиусом ($a=0$), т. е. точечного заряда e, принимая вид:

$$\varphi_0''=-\frac{ex}{D}=-\frac{e}{D\delta}, \tag{15a}$$

соответствующий потенциалу шара с зарядом $-e$ и с радиусом δ.

В частности, эту формулу можно применить *к самим ионам* рассматриваемого раствора, трактуя их как точечные заряды $e=\pm\varepsilon$. При этом потенциал φ''_0 характеризует действие, испытываемое данным ионом со стороны остальных, с учетом того обстоятельства, что в *непосредственной близости к нему должны преобладать ионы противоположного знака.*

Вытекающее отсюда расположение ионов в растворе до некоторой степени сходно с тем, которое мы имеем в кристаллах солеобразных соединений (например каменная соль NaCl), где каждый ион окружен вполне определенным числом правильно расположенных ионов противоположного знака. Разница между кристаллом данного вещества $\left(\text{типа } \overset{+-}{AB}\right)$ и его водным раствором — поскольку в последнем оно диссоциировано на ионы — заключается лишь в том, что в случае раствора не может быть речи ни об определенном числе, ни о правильном расположении соседей. Качественно, однако, мы получаем в обоих случаях сходные соотношения и, в частности, взаимную связь, или *сцепление* между всей совокупностью ионов, заменяющее связь между двумя ионами противоположного знака в недиссоциированных молекулах.

Мы видим, следовательно, что диссоциация последних не приводит к полному освобождению ионов, но что эти ионы сохраняют некоторую, хотя и ослабленную, связь друг с другом. Физические следствия, вытекающие из этого представления, будут рассмотрены ниже в связи с теорией диссоциации растворов электролитов (гл. XIV, § 3).

§ 3. Ориентирующее внутреннее поле (магнитное или электрическое)

Наряду с изменением в пространственном расположении частиц, междучастичные силы могут вызывать изменения в *их ориентации*, поскольку эти силы сами обусловливаются последней.

Представим себе ряд дипольных молекул, т. е. молекул, обладающих *постоянными электрическими моментами*, расположенных на одинаковых расстояниях вдоль прямой OX и ориентированных в направлении этой прямой (рис. 21). Если в том же направлении действует внешнее электрическое поле E_a, то ориентирующий эффект его оказывается усиленным благодаря взаимодействию самих частиц. Последние могут при этом совершать, независимо друг от друга, вращательные колебания около положений равновесия; поскольку эти колебания не превышают 90°, взаимное ориентирующее действие в направлении оси OX должно сохраняться, хотя и в несколько ослабленном виде.

При этом, так же как и в рассмотренных выше примерах, взаимодействие частиц может быть заменено, с достаточной степенью приближения, эквивалентным внешним полем, напряженность которого E_i, как легко видеть, должна быть пропорциональна среднему значению проекции электрического момента в направлении OX.

Этот результат может быть распространен и на случай трехмерной системы частиц, образующих газообразное, жидкое или твердое тело. Необходимо, однако, иметь в виду, что взаимное ориентирование частиц может заменяться или компенсироваться взаимным дезориентирующим действием, если, например, оси их перпендикулярны к прямой, вдоль которой они расположены.

Результирующий эффект может быть описан, однако, во всех случаях, как действие некоторого вероятного внутреннего поля E, пропорционального «поляризации» I, т. е. результирующему электрическому моменту частиц в единице объема.

Представление о подобном внутреннем ориентирующем поле, но не электрическом, а магнитном, было впервые введено Вейссом для истолкования ферромагнитных явлений.

В последнее время выяснилось, впрочем, что «молекулярное поле» Вейсса является по существу не магнитным (обусловливаясь, на самом деле, электростатическими силами, в связи с особым «обменным» эффектом квантовой механики), но что действует оно, в смысле ориентации элементарных магнитиков (которыми являются не атомы, а отдельные электроны), совершенно так же, как магнитное поле чрезвычайно большой интенсивности (порядка 10^7 гаусс).

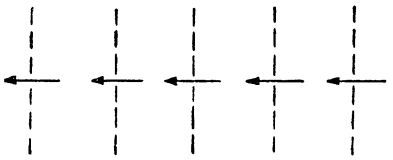


Рис. 21.

Далее, в ряде солеобразных веществ, в частности в сегнетовой соли, были обнаружены электрические явления, совершенно аналогичные явлениям ферромагнетизма. Эти «сегнетоэлектрические» явления могут быть интерпретированы с помощью идеи внутреннего ориентирующего поля, но уже, повидимому, чисто электрического происхождения.

Не вдаваясь в детали, отметим лишь, что ориентация частиц, при учете их взаимодействия, может быть охарактеризована той же самой формулой

$$dP = Ae^{\frac{\mu E\cos\theta}{kT}}\sin\theta\, d\theta$$

для вероятности ориентации под углом θ к результирующему или эффективному полю $E = E_a + E_i$, как и в случае отсутствия этого взаимодействия. Таким образом, для вероятного значения проекции момента $\vec{\mu}$ в направлении E мы попрежнему получаем формулу Ланжевена (ср. § 2 глава V).

Поляризация оказывается следовательно равной:

$$I = I_0\left(\operatorname{cth} x - \frac{1}{x}\right), \tag{16}$$

где $I_0 = N\mu$ представляет собой максимальное значение I (при «насыщении», т. е. одинаковой ориентации всех частиц), а величина x определяется формулой

$$x = \frac{\mu E}{kT}. \tag{16a}$$

При этом внутреннее поле E_i, обусловленное ориентацией частиц, считается прямо пропорциональным степени ориентации, т. е. прямо-пропорциональным поляризации I:

$$E_i = \gamma I. \tag{17}$$

Коэффициент пропорциональности γ — так называемая «константа молекулярного поля» — равен, согласно Лоренцу, $^4/_3\pi$. Однако в диэлектриках, подобных сегнетовой соли, он может, повидимому, принимать более высокие значения. В случае намагничивания ферромагнитных тел коэффициент γ, согласно Вейссу, имеет порядок 10^3—10^4 (см. ниже).

Отождествляя направление поляризации с направлением внешнего поля, можно считать оба поля E_a и E_i параллельными друг другу (в действительности эта параллельность имеет место лишь приблизительно) и положить

$$E = E_a + \gamma I. \tag{17a}$$

Мы получаем, таким образом, зависимость I от внешнего поля и температуры, выражаемую в неявной форме уравнением

$$I = I_0 f\left(\frac{\mu(E_a + \gamma I)}{kT}\right), \tag{18}$$

где

$$f(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}.$$

Мы не будем останавливаться на исследовании этой зависимости. Заметим лишь, что она в основном правильно передает характер соответствующих явлений. В частности из нее вытекает возможность «спонтанной» поляризации (электрической или магнитной) при *отсутствии внешнего поля*, т. е. при $E_a = 0$. Эта «спонтанная поляризация» (называемая в магнитном случае «спонтанным» намагничиванием) представляет собой функцию температуры, определяемую уравнением

$$I = I_0 f\left(\frac{\mu\gamma I}{kT}\right), \tag{18a}$$

которое, как легко убедиться, имеет вещественное решение лишь при температурах, лежащих ниже некоторой критической точки, так называемой «точки Кюри» T_c.

Действительно, ланжевеновская кривая $y = f(x)$ имеет вид, изображенный на рис. 22. Она начинается в точке $x = 0$ в виде прямой с угловым коэффициентом $^1/_3\left(y = \frac{1}{3}x\right)$, причем y с возрастанием x асимптотически приближается к горизонтальной прямой $y = 1$.

Умножая уравнение (18a) на $\frac{\gamma}{kT}$ и принимая во внимание, что $y = \frac{I}{I_0} = \frac{kT}{\mu\gamma I_0}x$, мы видим, что его решение определяется точкой пересечения кривой $y = f(x)$ с прямой $y = \frac{kT}{\gamma I_0}x$ (пунктирная прямая на рис. 22) и что это пересечение (если оставить в стороне тривиальную точку $x = 0$, $y = 0$) может иметь место лишь при условии:

$$\frac{kT}{\mu\gamma I_0} < \frac{1}{3}, \quad \text{т. е. } T < T_c,$$

где

$$T_c = \frac{\mu\gamma I_0}{3k}. \tag{18b}$$

Для железа температура Кюри составляет около 1000° К. Зная насыщение $I_0 = N\mu$, можно вычислить отсюда коэффициент внутреннего поля γ. Для последнего, таким образом, получается значение порядка 10 000. Из элементарных соображений, относящихся к взаимодействию магнитиков или электрических диполей, расположенных в узлах кубической решетки и одинаково ориентированных, вытекает, если отвлечься от размагничивающего действия, связанного с поверхностью тела, несравненно меньшее значение γ, а именно $\gamma = \frac{4\pi}{3}$.

При температурах, превышающих температуру Кюри, спонтанное намагничивание исчезает, и ферромагнитное тело может находиться в намагниченном состоянии лишь в присутствии внешнего поля, так же как и обыкновенные парамагнитные тела (ср. главу V, § 2). В случае не слишком сильных полей это намагничивание оказывается незначительным, так что точную формулу Ланжевена — Вейсса (18) можно заменить приближенной

$$I = I_0 \frac{\mu(H_a + \gamma I)}{3kT}. \tag{19}$$

Решая это уравнение относительно I и вводя температуру Кюри T_c по формуле (18b), получаем:

$$I = \frac{\mu I_0 H_a}{3k(T - T_c)} = \frac{\mu^2 N H_a}{3k(T - T_c)}, \tag{19a}$$

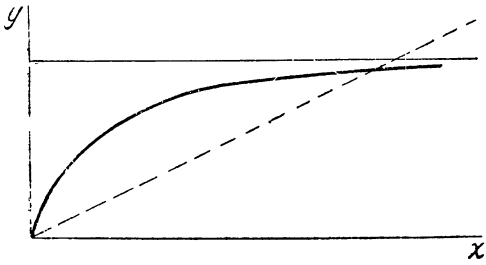


Рис. 22.

где $N = \frac{I_0}{\mu}$ обозначает число частиц (элементарных магнитиков с моментом μ) в единице объема тела. При $T_c = 0$ (что означает отсутствие внутреннего поля) эта формула переходит в формулу Кюри — Ланжевена для обыкновенных парамагнитных тел [ср. формулу (19a), глава V].

Заметим, что большинство металлов обладает парамагнитной восприимчивостью, зависимость которой от температуры может быть выражена формулой (19a) при *отрицательных* значениях температуры T_c порядка нескольких тысяч (а в некоторых случаях и десятков тысяч) градусов.

Таким образом в области не слишком высоких температур магнитная восприимчивость этих металлов практически не зависит от температуры, выражаясь формулой

$$\frac{I}{H_a} = \frac{\mu^2 N}{3kT_0}, \tag{19b}$$

где

$$T_0 = -T_c = -\frac{\mu\gamma I_0}{3k}.$$

Отрицательному значению T_c соответствует отрицательное значение коэффициента γ, т. е. внутреннего поля, которое, следовательно, имеет в этом случае *размагничивающий* характер, а не намагничи-

вающий, как в случае ферромагнитиков. Ввиду этого обстоятельства подобные парамагнитные металлы называют иногда «антиферромагнитными». К вопросу о природе этого антиферромагнитизма мы еще вернемся ниже.

Формула $-\mu H\cos\theta$ для потенциальной энергии магнитика с моментом μ в магнитном поле H остается в силе и в том случае, если это поле представляет собой сумму внешнего поля H_a и внутреннего $H_1=\gamma I$. При вычислении полной энергии U всех магнитиков, образующих рассматриваемое тело, необходимо, однако, ту часть суммарной энергии, которая соответствует внутреннему полю, разделить пополам, так как каждая пара взаимодействующих магнитиков должна входить в нее только один раз. Мы получаем, таким образом, при $H=H_a+H_i$

$$U=-IH_a-\frac{1}{2}IH_i. \tag{20}$$

При отсутствии внешнего поля это выражение сводится к

$$U=-\frac{1}{2}IH_i=-\frac{1}{2}\gamma I^2. \tag{20a}$$

Мы видим, следовательно, что при спонтанном намагничивании энергия тела *уменьшается*. Наоборот, при уменьшении спонтанного намагничивания, обусловленном, например, повышением температуры, энергия возрастает.[1] Этому соответствует дополнительная теплоемкость тела

$$\Delta c=-\frac{1}{2}\gamma\frac{dI^2}{dT}. \tag{20b}$$

Выше точки Кюри эта дополнительная теплоемкость исчезает. При приближении к точке Кюри со стороны более низких температур она возрастает от нуля при $T=0$ до некоторого максимального значения $\Delta c_{\max}$ при $T=T_c$. Это возрастание, заканчивающееся скачкообразным уменьшением, вытекает из того обстоятельства, что уменьшение спонтанного намагничивания при повышении температуры происходит сначала весьма медленно, а затем, по мере приближения к точке Кюри, все более и более стремительно. Зависимость I от T представлена графически сплошной кривой рис. 23. Эта кривая имеет, как нетрудно убедиться, горизонтальную касательную при $T=0$ и вертикальную при $T=T_c$. Ход ее вблизи T_c может быть найден из приближенного решения уравнения (18a) при малых значениях отношения $\frac{I}{I_0}=\xi$. Обозначая параметр $\frac{\mu\gamma I_0}{kT}$ через α, мы можем переписать это уравнение в виде

$$\xi=f(\alpha\xi).$$

Нетрудно показать, что при $x\ll 1$ функция $f(x)$, с точностью до величины третьего порядка малости, выражается формулой

$$f(x)=\frac{1}{3}x\left(1-\frac{x^2}{15}\right).$$

[1] Таким образом, вопреки распространенному выражению, следует говорить не об энергии намагничивания, а об энергии *размагничивания*.

Таким образом, в рассматриваемом приближении имеем

$$\xi = \frac{1}{3}\alpha\xi\left(1 - \frac{\alpha^2\xi^2}{15}\right),$$

т. е.

$$\frac{\alpha^2}{15}\xi^2 = \frac{3}{\alpha} - 1$$

или, так как, согласно (18b), $\frac{\alpha}{3} = \frac{T_c}{T}$, то, с точностью до величин первого порядка малости относительно разности $T_c - T$,

$$\xi^2 = \frac{5}{3}\frac{T_c - T}{T_c}. \tag{21}$$

Отсюда видно, что вблизи точки Кюри производная $I = I_0\xi$ по температуре обратно пропорциональна I, т. е., что касательная к кривой $I(T)$ вблизи этой точки перпендикулярна к оси абсцисс.

Подставляя выражение $I^2 = I_0^2\xi^2$ в формулу (20b), получаем

$$\Delta c_{\max} = (\Delta c)_{T \to T_c} = \frac{5}{6}\frac{\gamma I_0^2}{T_c}$$

или, согласно (18b),

$$\Delta c_{\max} = \frac{5}{2}k\frac{I_0}{\mu} = \frac{5}{2}R, \tag{21a}$$

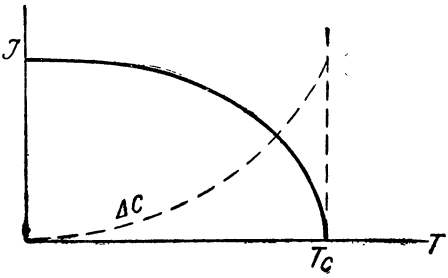


Рис. 23.

где $R = kN$. Таким образом, скачок теплоемкости в точке Кюри представляет собой универсальную постоянную, не зависящую ни от γ, ни от μ. Ход дополнительной «магнитной» теплоемкости в зависимости от температуры изображен пунктирной кривой на рис. 23.

§ 4. *Термодинамическая теория магнетизма*

Переход ферромагнитных тел через точку Кюри можно рассматривать, как простейший пример фазовых превращений «второго рода», которые были рассмотрены в гл. VII, § 6 с общей термодинамической точки зрения.

Следует отметить сходство этого перехода с обычным переходом (первого рода) из жидкого состояния в газообразное.[1]

Это сходство усиливается тем обстоятельством, что зависимость степени ориентации элементарных магнитиков, т. е. намагничивания I, от напряженности внешнего поля H и температуры оказывается совершенно аналогичной зависимости плотности тел от внешнего давления и температуры, причем парамагнитное состояние соответствует газообразному, а ферромагнитное — жидкому. Отступления в поведении ферромагнитных тел выше точки Кюри от тел парамагнитных напоминают отступления в поведении реальных газов от газов идеальных.

[1] Эта аналогия была указана Стонером.

В самом деле, зависимость плотности идеального газа $\rho = \frac{1}{V}$ (V — удельный объем) от давления и температуры выражается формулой

$$\rho = A\frac{p}{T}$$

(A — постоянная), которая применима к реальным газам лишь при не очень высоких давлениях и не слишком низких температурах. С другой стороны, при не слишком низких температурах и не очень сильных магнитных полях намагничивание парамагнитного тела определяется формулой Кюри — Ланжевена

$$I = c\frac{H}{T} \quad (c = \text{const}).$$

При этом, малой степени ориентации, т. е. малости намагничивания парамагнитных тел в обычных условиях, соответствует малая плотность газа в обычных условиях, а магнитному насыщению при $\frac{H}{T} \to \infty$ — сжижение газа при $\frac{p}{T} \to \infty$.

При чрезмерном сжатии газа необходимо наряду с внешним давлением учитывать внутреннее давление, которое в теории Ван-дер-Ваальса выражается формулой $p_i = \frac{a}{V^2} = a\rho^2$. Это внутреннее давление оказывается достаточным для того, чтобы обеспечить спонтанное уплотнение газа при отсутствии (или малости) внешнего давления, т. е. его сжижение. Аналогичным образом, ниже температуры Кюри оказывается необходимым, наряду с внешним полем, учитывать внутреннее поле $H_i = AI$, которое может обеспечить спонтанное намагничивание даже при отсутствии внешнего поля. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

является, до некоторой степени, аналогичным уравнению Ланжевена — Вейсса

$$I = I_0 f\left[\frac{\mu}{kT}(H + AI)\right].$$

Разумеется, указанные аналогии являются далеко неполными, — что, между прочим, непосредственно явствует из отличия между переходом через точку Кюри (переход второго рода) и переходом через точку кипения (переход первого рода), и отсутствием критической температуры или критического поля для перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

В заключение рассмотрим некоторые термодинамические величины и соотношения, связанные с намагничиванием (или электрической поляризацией) и сопоставим их с соответствующими величинами и соотношениями, характеризующими обычные тела, состояние которых определяется объемом (или плотностью), давлением и температурой.

Заметим, прежде всего, что к механической работе pdV необходимо прибавить, в рассматриваемом случае, работу магнитную — HaM. Подразумевая под H внешнее поле, мы должны трактовать эту маг-

нитную работу как *внешнюю*, т. е. совершаемую за счет энергии источников поля (если $dM<0$, т. е. в случае размагничивания) или в их пользу (если $dM>0$ — в случае намагничивания).

Таким образом, второе начало термодинамики в случае магнитных тел выражается следующим уравнением

$$TdS = dE + pdV - HdM, \tag{22}$$

где E — обозначает внутреннюю энергию тела.

Из этого выражения вытекают следующие дифференциальные выражения для свободной энергии $F = E - TS$ и термодинамического потенциала $\Phi = E - TS + pV - HM$:

$$dF = SdT - pdV + HdM \tag{22a}$$

и

$$d\Phi = -SdT + Vdp - MdH. \tag{22b}$$

Из (22a) получаем соотношения:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} \tag{23}$$

аналогичные формулам § 4, гл. VII и

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} \tag{23a}$$

Дифференцируя эти соотношения еще раз по T, получаем далее:

$$\frac{\partial c_{p,H}}{\partial p} = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_{p,H} \quad \text{и} \quad \frac{\partial c_{p,H}}{\partial H} = T\left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)_{p,H}$$

Здесь $c_{p,H}$ представляет собой теплоемкость тела при постоянных значениях давления и внешнего магнитного поля. Соотношение (23a) связывает величину магнитострикции, т. е. изменение объема магнитного тела под влиянием внешнего поля, с обратным явлением изменения намагничивания под влиянием внешнего давления.

Оставляя эти явления в стороне, т. е. отбрасывая второй член в правой части (22), рассмотрим процесс *адиабатического* намагничивания или размагничивания тела с точки зрения связи между изменением намагничивания и изменением температуры.

Беря в качестве независимых переменных T и H, мы можем записать условие адиабатичности в виде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0$$

или, согласно второму соотношению (23) и определению теплоемкости тела при постоянной напряженности внешнего поля $c_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$:

$$\frac{c_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = 0. \tag{24}$$

Вводя в качестве независимой переменной M вместо H, мы получаем совершенно аналогичным образом, в связи с соотношением $\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$, которое вытекает из (22а)

$$\frac{c_M}{T}\,dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM = 0. \tag{24а}$$

Так как $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H < 0$, то из формулы (24) следует, что при адиабатическом усилении поля H парамагнитное тело должно нагреваться. Наоборот, размагничивание тела сопровождается его охлаждением, подобно охлаждению газа при его расширении. На этом основывается современный способ охлаждения до температур зничительно более низких, чем те, которые могут быть достигнуты путем адиабатического расширения газов.

Заметим, что разность теплоемкостей c_H и c_M может быть вычислена по формуле

$$c_H - c_M = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

совершенно аналогичной формуле (23а) гл. VII. Эта разность положительна, так как нагревание тела при $H = \text{const}$ сопровождается его размагничиванием, на что требуется дополнительная энергия. При $H = 0$ $c_H = c - \frac{d}{dT}\left(\frac{1}{2}AI^2\right)$, где c — обычная теплоемкость, а $-\frac{1}{2}AI^2$ энергия спонтанного намагничивания.

ГЛАВА XI

МЕЖДУЧАСТИЧНЫЕ СИЛЫ В РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

§ 1. Общая характеристика междучастичных сил

Междучастичные силы гравитационного и электромагнитного характера, рассмотренные в предыдущей главе, обычно либо отсутствуют вовсе, либо играют незначительную роль по сравнению с типичными молекулярными силами.

Последние характеризуются чрезвычайно быстрым убыванием с увеличением расстояния, приобретая заметную величину лишь на расстоянии того же порядка, как и размер самих частиц, т. е порядка нескольких единиц Ангстрема (10^{-8} *см*). При этом они имеют характер сил притяжения на бо́льших расстояниях и сил отталкивания — на меньших. Обычно они схематизируются при помощи представления о частицах, как о твердых шариках, которые хотя и притягивают друг друга на очень малых расстояниях, однако не могут сблизиться на расстояние меньшее, чем сумма их «радиусов» (под расстоянием между частицами подразумевается расстояние между их центрами).

Это схематизированное представление о междучастичных силах достаточно для интерпретации того основного факта, что твердые и жидкие тела сопротивляются как своему расширению (растяжению), так и сжатию. Поскольку, однако, несмотря на свою большую плотность, они все же поддаются дальнейшему сжатию, образующие их частицы не могут трактоваться как абсолютно твердые шарики, так что понятие об их «размерах» утрачивает ясный смысл.

Практически эта неясность не имеет большого значения, так как силы отталкивания возрастают с уменьшением расстояния чрезвычайно быстро — гораздо быстрее, нежели силы притяжения, в которые они переходят при некотором «равновесном» расстоянии d_{12}, возрастают с увеличением расстояния.

Для характеристики взаимодействия между двумя частицами может служить кривая их взаимной потенциальной энергии U, как функции расстояния между их центрами r. Эта кривая должна иметь вид, изображенный на рис. 24. На отрезке (∞, d_{12}), где потенциальная энергия убывает с уменьшением расстояния, сила взаимодействия соответствует притяжению, а на отрезке $(d_{12}, 0)$, где U возрастает с уменьшением расстояния, — отталкиванию.

На расстоянии $r_0 = d_{12}$, соответствующему минимуму потенциальной энергии, сила взаимодействия $F(r) = -\frac{\partial U}{\partial r}$ обращается в нуль; на этом расстоянии частицы могут оставаться в состоянии устойчи-

вого равновесия. При расстояниях r, близких к $r_0 = d_{12}$, зависимость U от r может быть представлена квадратичной формулой:

$$U(r) = U_0 + \frac{1}{2}\gamma\xi^2, \tag{1}$$

где $\gamma = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}$ и $\xi = r - r_0$ (§ 2 гл. V). Это означает, что часть кривой $U(r)$, близкая к «дну», может трактоваться как парабола. Однако при дальнейшем возрастании (ξ) кривая поднимается гораздо круче налево, чем направо. Формула (1) позволяет трактовать частицы при сближении их на очень малое расстояние ($< d_{12}$) как *упругие* твердые шарики, поверхности которых соприкасаются при $r_0 = d_{12}$.

Схематизированному представлению о частицах как об абсолютно твердых шариках соответствует пунктирная кривая на рис. 24, переходящая в сплошную кривую при $r > d_{12}$.

Мы не можем останавливаться в этой книге на подробном развитии теории междучастичных сил. Заметим лишь, что эти силы могут быть сведены к *силам электрического притяжения и отталкивания* между электронами и положительными ядрами, т. е. теми элементарными частицами, из которых слагаются атомы и молекулы, в связи с *силами инерции*, которые зависят от быстрого вращения электронов вокруг атомных ядер.

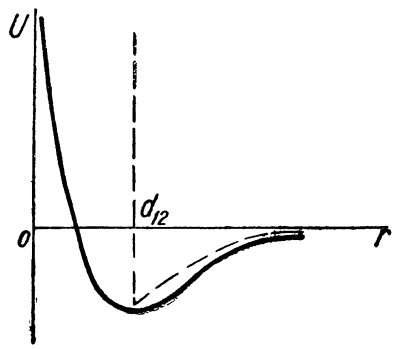


Рис. 24.

Для того чтобы понять, каким образом сложные нейтральные частицы могут взаимно притягиваться, благодаря имеющимся в них элементарным зарядам, необходимо принять во внимание следующие два факта.

Во-первых, поскольку заряды противоположного знака не совмещены в одной и той же точке, их внешнее действие не вполне уничтожается; другими словами, вокруг всякого атома или молекулы имеется электрическое поле, более или менее быстро убывающее с увеличением расстояния. Во-вторых, под действием внешнего поля положение или движение этих зарядов слегка видоизменяется таким образом, что положительные заряды смещаются в направлении поля E, а отрицательные — в противоположном направлении.

Это явление, аналогичное деформации упругого твердого тела, называется *электрической поляризацией*. Оно наблюдается, например, в простом электростатическом опыте *притяжения нейтральных частиц* (бузиновых шариков, кусочков бумаги) *наэлектризованным предметом*.

Представим себе две сложные нейтральные частицы *1* и *2* на столь малом расстоянии r друг от друга, что электрическое поле, создаваемое каждой из них, имеет еще значительную величину в том месте, где находится другая.

Под влиянием поля первой частицы произойдет поляризация второй частицы совершенно таким же образом, как если бы первая имела избыточный электрический заряд. В результате между ними возникает сила притяжения. Аналогичный эффект дает поляризация первой частицы, обусловленная электрическим полем второй. Сумма этих

двух сил притяжения и представляет собой «силу сцепления» между обеими частицами. Величина этой силы, а также зависимость ее от расстояния могут быть приблизительно определены следующим образом.

С точки зрения создаваемого ею электрического поля, каждую нейтральную частицу (атом, молекулу) можно, в первом приближении, трактовать как электрический диполь с моментом μ. Величина и направление этого момента могут при этом быстро колебаться. Поле, создаваемое первой частицей на расстоянии r, может быть, таким образом, представлено формулой

$$E_1 = \gamma_1 \frac{\mu_1}{r^3},$$

где γ_1 — некоторый коэффициент порядка единицы, зависящий от ориентации момента μ_1 по отношению к радиусу-вектору $\vec{r}$.

Под влиянием этого электрического поля вторая частица приобретает добавочный электрический момент, совпадающий с ним (в среднем) по направлению и пропорциональный по величине: $\Delta\mu_2 = \alpha_2 E_1$, где α_2 так называемый коэффициент поляризации. Этому соответствует добавочная потенциальная энергия [1]

$$-\frac{1}{2} E_1 \Delta\mu_2 = -\frac{1}{2}\alpha_2 E_1^2 = -\frac{\alpha_2 \mu_1^2}{2r^6}$$

(коэффициент γ_1^2 мы отбрасываем, как не имеющий существенного значения). Аналогичным образом поляризации первой частицы под действием второй соответствует добавочная потенциальная энергия $-\frac{\alpha_1 \mu_2^2}{2r^6}$. Складывая эти выражения и беря средние значения величин μ_1^2 и μ_2^2, мы получаем следующее выражение для взаимной потенциальной энергии обеих частиц:

$$U = -\frac{1}{2}(\alpha_2 \overline{\mu_1^2} + \alpha_1 \overline{\mu_2^2}) \frac{1}{r^6}. \qquad (2)$$

Этой потенциальной энергии соответствует сила притяжения $-\frac{\partial U}{\partial r}$, убывающая обратно пропорционально седьмой степени растояния. При выводе предыдущей формулы мы не приняли во внимание того обстоятельства, что при наличии электрических моментов μ_1 и μ_2 обе частицы должны действовать друг на друга даже и в том случае, если игнорировать добавочные моменты $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, обусловленные их взаимной поляризацией. Этому, не принимаемому нами во внимание взаимодействию (которое аналогично взаимодействию двух постоянных магнитов), соответствует потенциальная энергия вида $\gamma \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$, где γ — некоторая функция углов, образуемых векторами $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$ друг с другом и с вектором $\mathbf{r}$. Считая всевозможные ориентации этих векторов равновероятными, мы получаем для среднего значения γ нуль; это значит, что рассматриваемое нами взаимодействие, представляя собой притяжение при одних ориентациях и отталкивание при других, в среднем не дает никакого эффекта. Впрочем, этот эффект может быть отличен от нуля в том случае, если различные направления рассматриваемых моментов μ_1 и μ_2 не равновероятны, благодаря их

[1] См., например, Я. Френкель, Электродинамика, т. 1, 1934, стр. 130.

взаимодействию друг с другом. Подобные условия мы находим у «дипольных» молекул, вроде молекулы воды, которые построены не из нейтральных атомов, а из *ионов*. В этом случае каждая молекула ориентируется в поле другой, если это поле достаточно мало, совершенно таким же образом, как и в электрическом поле внешнего происхождения. Вероятность таких ориентаций, которые соответствуют отрицательным значениям взаимной потенциальной энергии $\gamma \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$, т. е. взаимному притяжению частиц, оказывается при этом больше, чем вероятность ориентаций, соответствующих положительным значениям этой энергии, т. е. взаимному отталкиванию. В результате силы притяжения получают преобладание над силами отталкивания и притом тем более резко выраженное, чем ниже температура.

Пользуясь выражением

$$\bar{\mu}_E = \frac{\mu^2}{3kT} E$$

для вероятного значения проекции момента одной из молекул в направлении поля E, создаваемого другой молекулой [см. (19а), глава V] или соответствующим выражением для потенциальной энергии

$$V = -\frac{1}{2} \bar{\mu}_E E = -\frac{\mu^2 E^2}{6kT}$$

и заменяя μ через μ_1 и E через $\frac{\mu_2}{r^3}$ (или, наоборот, μ через μ_2, а E через $\frac{\mu_1}{r^3}$), получаем

$$V = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{6kT} \frac{1}{r^6}. \tag{2а}$$

Это выражение, так же как и (2), обратно пропорционально шестой степени расстояния. Оно отличается, однако, от предыдущего тем, что коэффициент пропорциональности зависит от температуры.

При достаточно высоких температурах потенциальной энергией (2а) можно пренебречь по сравнению с (2); другими словами, эффектом взаимной ориентации молекул (в том случае, если он вообще имеется) можно пренебречь по сравнению с эффектом взаимной поляризации.

Рассматриваемые эффекты позволяют объяснить силы взаимного притяжения между молекулами; они, однако, не объясняют того обстоятельства, что на достаточно малых расстояниях силы притяжения сменяются силами отталкивания.

Легко показать, что последние могут быть сведены, при учете быстрого движения электронов, к взаимному отталкиванию положительных ядер атомов, которое при достаточном сближении начинает превалировать над притяжением, обусловленным деформацией электронных оболочек.

При этом потенциальная энергия, как функция расстояния, может быть представлена формулой вида:

$$V = \frac{C}{r} e^{-\alpha r}, \tag{3}$$

сводясь к кулоновой энергии $\frac{C}{r}$ при очень малых значениях r. Коэффициент C равен, по порядку величины, произведению зарядов обоих

ядер, а коэффициент α — обратному значению эффективного «диаметра» атомов.[1]

§ 2. Учет междучастичных сил в газах по методу внутреннего (самосогласованного) поля

После этого краткого описания молекулярных сил, мы можем перейти к вопросу о влиянии их на различные свойства реальных газов и, прежде всего, на распределение частиц по различным состояниям, т. е. положениям, ориентациям (в случае сложных частиц) и скоростям. При этом мы, так же, как и в предыдущем параграфе, попытаемся, прежде всего, заменить взаимодействие частиц самосогласованным полем, хотя в данном случае, в виду быстрого ослабления междучастичных сил с увеличением расстояния и ничтожной малости их при тех средних расстояниях, на которых находятся частицы газа, этот метод не может претендовать на значительную точность.

Наличие междучастичных сил, поскольку они трактуются как силы внешние, не оказывает влияния на распределение частиц по скоростям, которое, следовательно, остается максвелловским. Что касается распределения их по ориентациям, то, при наличии внешнего ориентирующего поля, взаимодействие частиц, обладающих электрическими или магнитными моментами, может быть учтено по методу внутреннего ориентирующего поля, который был также уже рассмотрен в предыдущей главе. К этой упорядоченной ориентации, направляемой внешним полем, необходимо, однако, прибавить еще ту взаимную ориентацию отдельных пар молекул, которая была рассмотрена нами в предыдущем параграфе и которая, не приводя к ориентации частиц в каком-либо преимущественном направлении, обусловливает увеличение сил притяжения между ними.

Для простоты мы оставим вопрос об ориентации в стороне и будем трактовать частицы как материальные точки или, лучше, как упругие твердые шарики, взаимодействие между которыми определяется радиальными силами рассмотренного выше типа.

Зависимость результирующего поля, вызываемого силами этого типа, от концентрации частиц (т. е. числа их n в единице объема) не может быть определена каким-либо дифференциальным уравнением, вследствие резкого убывания их с увеличением расстояния.

Легко, однако, показать, что именно вследствие этого обстоятельства взаимодействие частиц, усредненное по всевозможным расположениям их относительно друг друга, может быть описано при помощи добавочной потенциальной энергии, которая будучи рассчитана на 1 частицу, *пропорциональна концентрации частиц в соответствующей точке* (или, вернее, вблизи нее).

Мы получаем, таким образом, для полной потенциальной энергии одной частицы U сумму двух частей: U^0, зависящую от внешних сил, и

$$U' = -\gamma n, \tag{4}$$

[1] Необходимо, впрочем, заметить, что возникновению электростатических сил отталкивания между атомами при их сближении друг с другом предшествует возникновение *инерциальных* сил отталкивания, обусловленных возрастанием кинетической энергии электронов в обоих атомах; в случае металлических тел эти силы могут быть сведены к давлению «электронного газа» (см. главу XVIII, гл. § 4).

зависящую от остальных частиц; γ представляет собой некоторый коэффициент пропорциональности. Заметим, что эта формула аналогична формуле $E_i = \gamma I$ для ориентирующего внутреннего поля, которой мы пользовались в предыдущей главе.

Полагая, с другой стороны,

$$n = Ce^{-\frac{U}{kT}} = Ce^{-\frac{U^0+U'}{kT}} \tag{4a}$$

согласно формуле Больцмана, мы можем решить вопрос о распределении молекул, при учете их взаимодействия, в заданном внешнем силовом поле, характеризуемом потенциальной энергией U^0.

Уравнение (4а) определяет n как неявную функцию координат подобно тому, как поляризация определяется уравнением (18) предыдущей главы. Мы не будем останавливаться на исследовании этого уравнения и ограничимся выяснением того влияния, которое взаимодействие частиц оказывает на уравнение состояния газа, т. е. прежде всего на его давление p.

Для вычисления последнего мы воспользуемся равенством:

$$\frac{\partial}{\partial x}(nkT) = -n\frac{\partial U}{\partial x} = -n\frac{\partial U^0}{\partial x} - n\frac{\partial U'}{\partial x},$$

которое получается из (4а) логарифмированием и дифференцированием по x. Величину $-n\frac{\partial U^0}{\partial x}$ мы можем рассматривать как слагающую по оси x внешней силы F, действующей на единицу объема газа.

В стационарном состоянии последнего она должна уравновешиваться градиентом давления p согласно уравнению

$$F_x = \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Отсюда для определения давления газа получается уравнение:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(nkT) + n\frac{\partial U'}{\partial x},$$

которое в связи с формулой (4) приводит к следующему выражению для давления как функции концентрации:

$$p = nkT - \frac{1}{2}\gamma n^2. \tag{5}$$

В случае отсутствия внешних сил, кроме тех, которые оказывают на газ стенки заключающего его сосуда, концентрацию n можно считать постоянной и равной $\frac{N}{V}$, где N — общее число частиц газа, а V — его объем. Таким образом из (5) получается следующее уравнение состояния реального газа:

$$\left(p + \frac{C}{V^2}\right)V = RT, \tag{5a}$$

где для краткости положено

$$C=\frac{1}{2}\gamma N^2 \quad \text{и} \quad R=kN.$$

Выражение (4) для потенциальной энергии междучастичных сил может быть выведено следующим образом.

Примем во внимание какую-нибудь частицу газа и вычислим вероятное значение ее потенциальной энергии по отношению к остальным частицам по формуле

$$U'=\int U(r)\,ndV, \tag{6}$$

где ndV — вероятное число частиц в элементе объема dV, а $U(r)$ потенциальная энергия одной из них по отношению к данной. Так как функция $U(r)$ чрезвычайно быстро убывает с расстоянием, то фактически интегрирование производится по сравнительно малому объему, в пределах которого концентрацию n, поскольку она зависит от одних лишь внешних сил, можно считать постоянной.

Если, следовательно, не учитывать зависимости n от сил взаимодействия с самой рассматриваемой молекулой (что, конечно, допустимо лишь в первом приближении), то предыдущую формулу можно переписать в виде:

$$U'=n\int U(r)\,dV. \tag{6a}$$

Полагая далее $dV=4\pi r^2\,dr$ и интегрируя по r в пределах от $d_{12}=r_0$ до ∞ (большие значения r практически не играют роли), мы получаем формулу (4) со следующим выражением для коэффициента γ:

$$\gamma=-4\pi\int_{d_{12}}^{\infty} U(r)\,r^2\,dr. \tag{6b}$$

Если положить здесь $U(r)=-\frac{A}{r^6}$, согласно данной выше теории сил молекулярного сцепления (силы отталкивания мы принимаем в расчет лишь постольку, поскольку они образуют запретную зону $r<d_{12}$), то для γ получится значение:

$$\gamma=\frac{4\pi A}{3d_{12}^3} \qquad (A>0).$$

При выводе уравнения (5а) силы отталкивания были учтены нами неполным образом.

Каждая частица (если трактовать ее как твердый шарик с диаметром d_{12}) делает недоступным для других частиц или, вернее, их центров, шар с радиусом d_{12}, т. е. объемом

$$v=\frac{4\pi}{3}d_{12}^3.$$

Таким образом, в объеме δV, занятом некоторым количеством частиц δn, остается доступной для других частиц лишь часть

$$\delta V-\delta n\cdot v=\delta V(1-nv),$$

где $n=\delta n/\delta V$ представляет собой концентрацию частиц в объеме δV. Отсюда следует, что вероятность попадания какой-либо частицы в элемент объема δV должна быть уменьшена в отношении $(1-nv):1$ по сравнению с тем ее значением, которое соответствовало непротяженности частиц, т. е. $v=0$. А так как вероятное число частиц в объеме δV должно быть пропорционально вероятности попадания одной из них в этот объем, то в том же самом отношении должна быть уменьшена и концентрация частиц n.

Мы получаем, таким образом, вместо формулы (4а) следующую:

$$n=C(1-vn)\,e^{-\frac{U^0+U'}{kT}}. \tag{7}$$

Заметим, что n равно обратной величине объема V_1, приходящегося в среднем на 1 частицу. Так как для газов отношение $\frac{v}{V_1}$ мало в сравнении с 1, то множитель $1-vn$ можно заменить экспоненциальным множителем e^{-vn}. Это обстоятельство позволяет свести распределение (7) к формуле Больцмана в виде

$$n=C\cdot e^{-\frac{U^0+U'+vnkT}{kT}}, \tag{7a}$$

при чем притяженности частиц, характеризующей их взаимное отталкивание, соответствует добавочная свободная энергия

$$U''=vkTn. \tag{7b}$$

Эта свободная энергия пропорциональна концентрации частиц n, так же как и энергия сил взаимного притяжения их (4).

Заменяя U' суммой

$$U'+U''=-(\gamma-vkT)\,n,$$

мы получаем для давления газа p формулу

$$p=nkT-\tfrac{1}{2}n^2(\gamma-vkT). \tag{8}$$

В случае отсутствия внешних сил, помимо тех, которые оказываются стенками сосуда, мы приходим к «уравнению состояния» в виде

$$\frac{pV}{RT}=1+\frac{b-a/RT}{V}, \tag{8a}$$

где

$$R=Nk;\quad a=\tfrac{1}{2}\gamma N^2\quad\text{и}\quad b=\tfrac{1}{2}Nv. \tag{8b}$$

§ 3. Учет междучастичных сил в реальном газе по методу «пробной частицы».

Рассуждение, приведенное в конце предыдущего параграфа для учета конечных размеров частиц газа, может быть применено в более

строгой и общей форме для учета как сил отталкивания (характеризуемых этими размерами), так и сил притяжения. Мы придем, таким образом, к новому методу учета междучастичных сил (в пределах статистической теории разреженного газа), более приноровленному к характеру этих сил, чем метод самосогласованного поля.

Сущность рассматриваемого метода заключается в следующем. Разделим все пространство, занимаемое газом, на «физически малые» элементы объема V_i, содержащие, однако, достаточно большое число частиц N_i. Далее, ко всем частицам N газа присоединим еще одну вспомогательную или «пробную» частицу той же самой природы и определим вероятность нахождения ее в различных элементах V_i, считая силы, которые она испытывает со стороны остальных частиц газа, такими же внешними силами, как и те, которые зависят от внешних источников.

Пользуясь формулой Больцмана, мы получаем для этой вероятности выражение

$$P_i = \int\limits_{(V_i)} f dV = A \int\limits_{(V_i)} e^{-\frac{U}{kT}} dV, \tag{9}$$

где U представляет собой полную потенциальную энергию «пробной частицы» в элементе dV объема V_i. Эту энергию мы можем представить в виде суммы энергии U^0 внешнего поля и энергии U' по отношению к отдельным частицам, находящимся в V_i.

Если линейные размеры V_i достаточно малы, то при вычислении интеграла (9) энергию U^0 можно считать постоянной, т. е. заменить значением ее U_i^0 в одной из точек объема V_i. Мы получаем, таким образом,

$$P_i = Ae^{-\frac{U_i^0}{kT}} \int\limits_{(V_i)} e^{-\frac{U'}{kT}} dV. \tag{9a}$$

Поскольку наша пробная частица по своим свойствам ничем не отличается от реальных частиц газа, вероятность P_i ее нахождения в объеме V_i можно отождествить с вероятностью нахождения в этом объеме одной из этих частиц. С другой стороны, мерой этой вероятности может служить вероятное число частиц, фактически находящихся в рассматриваемом объеме. Мы можем, следовательно, положить

$$P_i = \frac{N_i}{N}. \tag{9b}$$

Обозначая концентрацию частиц в объеме V_i, т. е. отношение $\frac{N_i}{V_i}$ через n_i и заменяя произведения AN через C, мы получаем следующее выражение для n_i, учитывающее влияние междучастичных сил:

$$n_i = Ce^{-\frac{U_i^0}{kT}} \cdot \frac{1}{V_i} \int\limits_{(V_i)} e^{-\frac{U'}{kT}} dV. \tag{10}$$

Потенциальная энергия пробной частицы U' по отношению к частицам, заключенным в объеме V_i, заметно отличается от нуля лишь в том случае, когда пробная частица находится в непосредственной близости

к одной из рассматриваемых частиц, сводясь при этом к потенциальной энергии $u(r)$ по отношению к последней (r — расстояние между их центрами).

Представим себе каждую из N_i частиц, окруженной сферой с радиусом R, за пределами которой действием ее на пробную частицу можно пренебречь. Этот радиус, как мы знаем, того же порядка величины, как и размеры частиц: поэтому его можно считать очень малым по сравнению с средним расстоянием между соседними частицами (поскольку мы имеем дело с не слишком сжатым газом).

Другими словами, можно считать, что сферы действия различных частиц не пересекаются друг с другом. Само собой разумеется, что на самом деле возможность их пересечения не исключается; однако, вероятность его, в виду малой плотности газа, столь мала, что с этим обстоятельством можно не считаться.

Так как энергия U' вне сфер действия рассматриваемых частиц равна практически нулю, а внутри каждой из этих сфер сводится к $k\,u\,(r)$ то мы можем положить

$$\int\limits_{(V_i)} e^{-\frac{U'}{kT}}\,dV = V_i - N_i\frac{4\pi}{3}R^3 + N_i\int\limits_0^R e^{-\frac{u(r)}{kT}}\,4\pi r^2\,dr =$$

$$= V_i - N_i\,4\pi\int\limits_0^R\left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right)r^2\,dr.$$

В последнем интеграле верхний предел R можно, без заметной ошибки, заменить бесконечностью, так как при $r > R$ функция $e^{-\frac{u(r)}{kT}}$ практически сводится к 1.

Уравнение (10) принимает, таким образом, следующий вид:

$$n = C\,(1 - nv')\,e^{-\frac{U^0}{kT}} \tag{11}$$

(индекс i мы в дальнейшем опускаем), где

$$v' = 4\pi\int\limits_0^\infty\left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right)r^2\,dr. \tag{11a}$$

Представление о частицах, как об абсолютно твердых шариках с диаметром d, соответствует условию $u(r) = \infty$ при $r \leqslant d$.

Мы получаем в этом случае

$$v' = v + 4\pi\int\limits_d^\infty\left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right)r^2\,dr, \tag{11b}$$

где $v = \frac{4\pi}{3}d^3$ восьмикратный объем одной частицы.

Если, далее, энергия $u(r)$ при $r > d$ мала в сравнении с kT, т. е. в сравнении с кинетической энергией теплового движения (что

на практике имеет место в случае многих газов при не слишком низких температурах), то мы можем положить

$$1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}} \approx \frac{u(r)}{kT}$$

и, следовательно,

$$v' = v + \frac{4\pi}{kT} \int_d^\infty u(r) r^2 \, dr \tag{11c}$$

Заменяя в (11) разность $1 - nv'$ ввиду малости поправочного члена nv', через $e^{-nv'}$ и подставляя вместо v' его выражение (11c), мы возвращаемся к уже найденной выше формуле (7a).

Поскольку при выводе формулы (11) мы не учитывали возможности пересечения «сфер действия» разных частиц, ее, в сущности, нельзя считать более точной, чем формулу (7a). Представляется все же не лишним вывести соответствующее ей выражение для давления газа. Пользуясь обычным методом, т. е. логарифмируя (11), дифференцируя по x и приравнивая $-n\frac{\partial U^0}{\partial x}$ градиенту давления $\frac{\partial p}{\partial x}$, получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = kT \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{kTnv'}{1 - nv'} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{kT}{1 - nv'} \frac{\partial n}{\partial x},$$

т. е.

$$p = -\frac{kT}{v'} \lg (1 - v'n). \tag{12}$$

При очень малых значениях v' или, вернее, $v'n$ мы можем положить $\lg(1 - v'n) = -v'n$, что приводит к выражению $p = nkT$ для идеальных газов. Сохраняя следующий член $\frac{1}{2}(v'n)^2$ в разложении $\lg(1 - v'n)$, мы приходим к формуле:

$$p = nkT + \frac{1}{2} kTv'n^2, \tag{12a}$$

которая совпадает с выведенной выше формулой (8), если для v' воспользоваться приближенным выражением (11c).

Вышеизложенная теория легко обобщается на случай смеси двух (или большего числа) различных газов. При этом необходимо ввести в рассмотрение несколько пробных частиц, соответственно совпадающих с частицами рассматриваемых газов, и к каждой из них применить формулы (9)—(9b).

Если под n_i подразумевать концентрацию частиц i-го сорта ($i = 1, 2 \ldots s$) в физически малом объеме ΔV, и под U_i^0 — потенциальную энергию одной из этих частиц по отношению к источникам внешних сил, и если потенциальную энергию ее по отношению ко всем другим частицам, находящимся в том же объеме ΔV, обозначить через U_i' то мы может положить, согласно (10),

$$n_i = C_i e^{-\frac{U_i^0}{kT}} \frac{1}{\Delta V} \int_{(\Delta V)} e^{-\frac{U_i'}{kT}} dV. \tag{13}$$

Пользуясь тем же представлением о непересекающихся сферах действия разных частиц по отношению к рассматриваемой, как и в случае одного газа, мы получаем далее:

$$\int_{\Delta V} e^{-\frac{U_i'}{kT}} dV = \Delta V - \sum_{j=1}^{s} \Delta N_j \, 4\pi \int_0^{R_{ij}} \left(1 - e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}\right) r^2 dr.$$

Здесь $\Delta N_j = n_j \Delta V$ обозначает число частиц сорта j в объеме ΔV, u_{ij} — взаимную потенциальную энергию i-ой и j-ой частиц на расстоянии r, а R_{ij} — расстояние, на котором эта потенциальная энергия обращается в нуль (т. е. принимает то значение, которое она имеет на бесконечном расстоянии).

Заменяя R_{ij} через ∞, мы получаем

$$n_i = C_i \left(1 - \sum_{j=1}^{s} v_{ij}' n_j\right) e^{-\frac{U_i^0}{kT}}, \tag{13a}$$

где

$$v_{ij}' = 4\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}\right) r^2 dr = v_{ji}'. \tag{13b}$$

Пользуясь приближенной формулой

$$1 - \sum_j v_{ij}' n_j = e^{-\sum v_{ij}' n_j},$$

мы можем переписать уравнение (13a) в виде

$$n_i = C_i e^{-\frac{U_i^0 + \sum_j v_{ij}' n_j kT}{kT}}; \tag{14}$$

отсюда получаем

$$kT\left(\frac{\partial n_i}{\partial x} + n_i \sum_{j=1}^{s} v_{ij}' \frac{\partial n_j}{\partial x}\right) = -n_i \frac{\partial U_i^0}{\partial x}$$

или, суммируя это выражение по i и принимая во внимание, что

$$-\sum_{i=1}^{s} n_i \frac{\partial U_i^0}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x},$$

$$p = kT\left(\sum_i n_i + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j v_{ij}' n_i n_j\right). \tag{14a}$$

Заметим, что в случае смеси идеальных газов общее давление p сводится к сумме парциальных давлений

$$p_i = n_i kT$$

каждого газа в отдельности.

При наличии взаимодействия молекул друг с другом подобная аддитивность не имеет места. Если считать, что молекулы i-го и j-го сорта могут сблизиться друг с другом на расстояние не меньшее чем d_{ij} (т. е. трактовать их как твердые шарики с суммой радиусов d_{ij}, а энергию взаимодействия u_{ij} считать малой в сравнении с kT при $r > d_{ij}$), то для v'_{ij} получается выражение

$$v'_{ij} = v_{ij} + \frac{4\pi}{kT} \int_{d_{ij}}^{\infty} u_{ij} r^2 \, dr,$$

где

$$v_{ij} = \frac{4\pi}{3} d_{ij}^3.$$

В случае отсутствия внешних сил (помимо тех, которые зависят от стенок сосуда), мы можем положить при этом

$$n_i = \frac{N_i}{V},$$

где N_i — полное число частиц i-го сорта во всем объеме смеси, и переписать уравнение (14а) в виде

$$pV = RT + \frac{bRT - a}{V}, \tag{15}$$

т. е. в том же виде, как и в случае наличия газа одного лишь сорта [см. уравнение (8а)], причем постоянные R, a и b выражаются следующим образом

$$R = k \sum_i N_i, \quad a = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \gamma_{ij} N_i N_j; \quad \gamma_{ij} = -4\pi \int_{d_{ij}}^{\infty} u_{ij} r^2 \, dr,$$

$$b = \frac{1}{2} \frac{\sum_i \sum_j v_{ij} N_i N_j}{\sum N_i}. \tag{15а}$$

Изложенная теория может быть обобщена, или, вернее, усовершенствована еще в одном смысле, а именно в смысле учета той части взаимодействия сложных частиц, которая связана с их *ориентацией*.

В § 1 мы уже предварительно учли это взаимодействие, определив вероятность той или иной ориентации отдельных пар частиц согласно формуле Больцмана. При этом мы получили вероятную, или среднюю потенциальную энергию u_{12}, которая зависит только от расстояния между обеими частицами и, кроме того, *температуры* газа [см. формулу (2а)]. Если бы не последнее обстоятельство, то эту усредненную энергию мы могли бы трактовать наравне с энергией поляризационных сил и просто включить ее в выражение потенциальной энергии, фигурирующей в предыдущих формулах.

Однако этот метод, при котором статистическая теория применяется последовательно два раза к одному и тому же процессу, принципиально неправилен, хотя, как мы сейчас увидим, он приводит практически к тем же результатам, как и правильный метод. Что касается последнего, то при отсутствии внешних ориентирующих сил он сводится, как легко убе-

диться, к тому, чтобы при определении величин v' по формуле (11a) или v'_{ij} по формуле (18b) заменить функцию $e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}$ средним ее значением для *всех* ориентаций соответствующих частиц, *считая все эти ориентации равновероятными* (неодинаковая вероятность их в отношении сил взаимодействия и вытекающее отсюда изменение концентрации уже учитывается множителем $e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}$).

Для доказательства этого положения мы должны вернуться к выводу формулы (10) и при исследовании вероятности различных состояний с помощью пробной частицы учитывать не только различные ее положения, но и различные ориентации.

Если энергия внешних сил U^0 не зависит от ориентации, то вероятность нахождения пробной частицы в объеме ΔV при любой ее ориентации, выразится формулой

$$\Delta P \approx Ae^{-\frac{U^0}{kT}} \int_{4\pi} \int_{\Delta V} e^{-\frac{U'}{kT}} dV\, d\Omega, \tag{16}$$

где $d\Omega = \sin\theta d\theta\, d\varphi$ — элемент телесного угла, характеризующего ту или иную ориентацию, причем интегрирование распространяется на все ориентации.

Полагая $\Delta P = \frac{\Delta N}{N} = \frac{n\Delta V}{N}$ и $AN = \frac{C}{4\pi}$, мы получаем для концентрации выражение:

$$n = Ce^{-\frac{U^0}{kT}} \frac{1}{\Delta V} \int_{(\Delta V)} \overline{e^{-\frac{U'}{kT}}}\, dV, \tag{16a}$$

где

$$\overline{e^{-\frac{U'}{kT}}} = \frac{1}{4\pi} \int e^{-\frac{U'}{kT}} d\Omega \tag{16b}$$

представляет собой среднее значение функции $e^{-\frac{U'}{kT}}$ при всех ориентациях пробной частицы, если считать их равновероятными.

При дальнейшем преобразовании интеграла $\int_{\Delta V} \overline{e^{-\frac{U'}{kT}}}\, dV$ необходимо учитывать то обстоятельство, что различные (реальные) частицы, находящиеся в объеме ΔV, могут также иметь различные ориентации, которые при отсутствии внешнего ориентирующего поля являются на самом деле равновероятными.

Это обстоятельство может быть учтено путем дальнейшего усреднения выражений $e^{-\frac{U'}{kT}}$, относящихся к взаимодействию пробной частицы с одной из рассматриваемых частиц по всем ориентациям последней. В результате этого второго усреднения мы приходим к выражению

$$\overline{\overline{e^{-\frac{u_{12}}{kT}}}} = \frac{1}{4\pi} \int \overline{e^{-\frac{u_{12}}{kT}}} d\Omega_1 = \frac{1}{(4\pi)^2} \int\int e^{-\frac{u_{12}}{kT}} d\Omega_1\, d\Omega_2, \tag{16c}$$

которое зависит только от расстояния между обеими частицами; $d\Omega_1$ и $d\Omega_2$ элементы телесных углов, характеризующие их ориентации.

Для концентрации n получается, таким образом, уравнение того же вида, как и при отсутствии ориентационного эффекта:

$$n = C(1 - v'n)e^{-\frac{v^0}{kT}}, \tag{17}$$

при чем величина v' определяется формулой:

$$v' = 4\pi \int_0^\infty \left(1 - \overline{\overline{e^{-\frac{u_{12}}{kT}}}}\right) r^2\, dr. \tag{17a}$$

Предположим, что энергия u_{12} не содержит вовсе поляризационного эффекта, обусловливаясь исключительно взаимной ориентацией молекул, которые для конкретности мы будем рассматривать как шарики диаметра d с неизменными электрическими моментами μ.

В этом случае мы имеем

$$v' = v + 4\pi \int_d^\infty \left(1 - \overline{\overline{e^{-\frac{u_{12}}{kT}}}}\right) r^2\, dr$$

или, разлагая показательную функцию в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами,

$$v' = v + \frac{4\pi}{kT} \int_d^\infty \left[\bar{\bar{u}}_{12} - \frac{1}{2}\frac{\overline{\overline{u_{12}^2}}}{kT} + \ldots\right] r^2\, dr. \tag{17b}$$

Величина $\bar{\bar{u}}_{12}$, представляющая собой среднее значение энергии u_{12}, при всех ориентациях, рассматриваемых как равновероятные, т. е.

$$\frac{1}{(4\pi)^2} \iint u_{12}\, d\Omega_1\, d\Omega_2,$$

согласно нашему предположению, равна нулю. Однако следующий член в формуле (17b) $-\frac{\overline{\overline{u_{12}^2}}}{2kT}$ является существенно отрицательной величиной, играющей ту же самую роль, какую играл бы член $\bar{\bar{u}}_{12}$, если бы он был отличен от нуля; другими словами, выражение $-\frac{\overline{\overline{u_{12}^2}}}{2kT}$ мы можем трактовать как среднее значение потенциальной энергии ориентационных сил u_{12}, вычисленное с учетом *неодинаковой вероятности* различных ориентаций.

Оно на самом деле имеет тот же вид (в смысле своей зависимости от температуры), как и выражение (2a), полученное нами выше путем усреднения взаимной энергии двух дипольных молекул (на данном расстоянии друг от друга) с помощью формулы Больцмана для вероятности различных ориентаций.

Однако, совпадение между обоими методами расчета имеет лишь качественный характер. Только что упомянутый, по существу неверный, метод сводится к тому, чтобы среднее значение энергии определить по формуле

$$\text{ср. зн.}\quad u_{12} = \frac{1}{(4\pi)^2} \iint u_{12} e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\, d\Omega_1\, d\Omega_2 = \overline{\overline{u_{12} e^{-\frac{u_{12}}{kT}}}}.$$

При разложении показательной функции в ряд мы получаем при этом, с точностью до квадратичных членов относительно u_{12}

$$\text{ср. зн. } u_{12} = -\frac{\overline{u_{12}^2}}{kT},$$

т. е. результат *вдвое* больший, чем тот, который получается на основании формулы (17b).

В том случае, если внешние силы также производят ориентирующий эффект, т. е. если потенциальная энергия U^0 зависит не только от положения пробной частицы, но и от ее ориентации, необходимо при расчете вероятности учитывать как положение, так и ориентацию и притом не только пробной частицы, но и реальных частиц. При этом частицы с разной ориентацией можно трактовать, как частицы разного сорта в теории смеси нескольких газов и, следовательно, воспользоваться для определения их концентрации формулами (14a — 15a).

Предположим, что индекс i относится к частицам, ориентация которых характеризуется телесным углом $d\Omega_i$, и положим:

$$n_i = nF_i\, d\Omega_i \quad \text{и} \quad c_i = C\frac{d\Omega_i}{4\pi},$$

(C — множитель, определяющий вероятность ориентации $d\Omega_i$ при $\int F_i\, d\Omega_i = 1$).

Уравнение (13) при этом принимает следующий вид:

$$nF_i = \frac{C}{4\pi}\left(1 - n\sum_j v'_{ij} F_j\, d\Omega_j\right) e^{-\frac{U_i^0}{kT}},$$

причем суммирование по j соответствует интегрированию по всем ориентациям. Заменяя индекс i углами θ, φ, характеризующими ориентацию $d\Omega_i$, а индекс j соответствующими углами θ', φ', мы можем переписать предыдущее уравнение следующим образом:

$$nF(\theta, \varphi) = \frac{C}{4\pi}\left(1 - n\int v'(\theta, \varphi; \theta', \varphi') F(\theta', \varphi')\, d\Omega'\right) e^{-\frac{U^0(\theta, \varphi)}{kT}} \tag{18}$$

Что касается величины v', то в виду зависимости энергии u_{ij} не только от ориентации обеих частиц, но и от ориентации соединяющей их прямой (θ'', φ''), мы получаем для нее вместо (13b) выражение:

$$v'(\theta, \varphi; \theta', \varphi') = \int_0^\infty r^2\, dr \int_{4\pi} d\Omega''\left(1 - e^{-\frac{u(\theta, \varphi; \theta', \varphi'; \theta'' \varphi'')}{kT}}\right). \tag{18a}$$

Само собой разумеется, что энергия взаимодействия двух частиц u зависит не только от ориентаций $d\Omega$, $d\Omega'$ и $d\Omega''$, но также и от расстояния r.

Равным образом множитель F, так же, как и концентрация n, зависит от координат той точки, к которой последняя относится.

Уравнение (18) является алгебраическим по отношению к объемной концентрации n и *интегральным* по отношению к «угловой концентрации» F.

Оно легко решается путем последовательных приближений. При этом в качестве нулевого приближения можно воспользоваться формулой

$$nF = \frac{C}{4\pi} e^{-\frac{U^0(\theta, \varphi)}{kT}}, \tag{19}$$

которая получается из (18), если пренебречь в ней поправочным членом в правой части. Заменяя в правой части произведение nF его нулевым приближением $\frac{C}{4\pi} e^{-\frac{U^0(\theta', \varphi')}{kT}}$ мы получаем первое приближение:

$$nF(\theta, \varphi) = \frac{C}{4\pi}\left(1 - \frac{C}{4\pi}\int v'(\theta, \varphi; \theta', \varphi')\, e^{-\frac{U^0(\theta', \varphi')}{kT}} d\Omega'\right) e^{-\frac{U^0(\theta\ \varphi)}{kT}}, \tag{19a}$$

откуда аналогичным образом получается второе приближение, и т. д.

§ 4. Вывод уравнения состояния реального газа с помощью теоремы вириала

Уравнение состояния реального газа может быть получено с помощью еще одного метода, представляющего собой модификацию только что рассмотренного и основывающегося на так называемой теореме вириала; последнюю мы прежде всего и выведем.

Будем рассматривать частицы газа для простоты как материальные точки и запишем уравнения их движения в виде:

$$m_k \frac{d^2 r_k}{dt^2} = F_k, \qquad (k = 1, 2, \ldots N),$$

где F_k обозначает вектор силы, действующей на частицу k а m_k — массу последней. Умножая предыдущее уравнение скалярно на радиус-вектор r_k и пользуясь тождеством:

$$r \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(r \frac{dr}{dt}\right) - \left(\frac{dr}{dt}\right)^2,$$

получаем

$$\frac{d}{dt}\left(m_k r_k \frac{dr_k}{dt}\right) - m_k v_k^2 = F_k r_k.$$

Если сложить эти уравнения для всех N частиц и обозначить сумму $\sum m_k r_k \frac{dr_k}{dt}$ через Q, сумму $\sum m_k v_k^2$, т. е. удвоенную кинетическую энергию, через $2K$ и, наконец, сумму $\sum F_k r_k$ через $-W$, мы придем к следующему равенству:

$$-\frac{dQ}{dt} + 2K = W. \tag{20}$$

Заметим, что величина W была впервые введена *Клаузиусом*, который и дал ей название *вириала*.

Беря среднее значение (во времени) величин, входящих в предыдущее уравнение, и принимая во внимание, что среднее значение производной $\frac{dQ}{dt}$ должно равняться нулю (так как величина Q не может ни монотонно возрастать, ни монотонно убывать, оставаясь конечной, поскольку частицы газа заключены в конечном объеме), получаем равенство:

$$2\overline{K}=\overline{W}, \tag{20a}$$

которое и выражает клаузиусовскую теорему вириала.

Заметим, что эта теорема применима не только к газу, но к любой системе частиц, связанных внешними силами или силами взаимодействия таким образом, что они не могут выйти из некоторой конечной области пространства. Так, например, мы можем применить ее к системе наэлектризованных элементарных частиц (электронов и положительных ядер), образующих какой-либо атом, молекулу или материальное тело (поскольку последнее не испаряется).

Считая силы взаимодействия между всеми частицами кулоновскими, т. е. обратно пропорциональными квадрату расстояния, мы можем охарактеризовать их потенциальной энергией U, представляющей собой однородную функцию (-1)-ой степени от кординат. А так как вириал, согласно своему определению, выражается через потенциальную энергию формулой

$$W=\sum_k\left(\frac{\partial U}{\partial x_k}x_k+\frac{\partial U}{\partial y_k}y_k+\frac{\partial U}{\partial z_k}z_k\right), \tag{20b}$$

то, согласно теореме Эйлера об однородных функциях, он оказывается в данном случае равным потенциальной энергии со знаком минус.

Мы получаем, таким образом, для системы наэлектризованных частиц следующее интересное соотношение:

$$2\overline{K}=-\overline{U} \tag{21}$$

или, ввиду равенства

$$K+U=E$$

(где E — полная энергия всей системы)

$$\overline{K}=-E. \tag{21a}$$

Так как кинетическая энергия является существенно положительной величиной, то полная энергия должна представлять собой величину, существенно отрицательную.

Это обстоятельство непосредственно вытекает из того условия, что частицы, образующие рассматриваемую систему, не могут разлететься на бесконечное расстояние [для того чтобы они могли это сделать, их кинетическую энергию, согласно формуле (21a), нужно было бы удвоить, при чем полная энергия обратилась бы в нуль].

Другим интересным примером применения теоремы вириала является система частиц, связанных друг с другом квази-упругими силами, т. е. силами, пропорциональными их смещениям из положений (относительного) равновесия. Подобного рода систему представляет собой

в первом приближении всякая молекула или твердое тело (если атомы трактовать как материальные точки). В этом случае потенциальная энергия является квадратичной функцией координат, так что согласно (20b) мы получаем

$$W = 2U$$

и, следовательно,

$$\overline{K} = \overline{U} = \frac{E}{2}.$$

Возвращаясь к газу, заключенному в сосуде с объемом V, мы должны прежде всего вычислить вириал W^0 внешних сил, с которыми действуют на газ стенки сосуда и которые сводятся к давлению p на единицу площади (внешних сил иного рода, например, силу тяжести, мы для простоты не будем принимать во внимание).

При вычислении W^0 нам нет надобности учитывать то обстоятельство, что давление pdS, производимое на площадь dS стенки, является средним значением результирующей тех элементарных сил, которые стенка оказывает на отдельные частицы, на нее налетающие. Достаточно принять во внимание то обстоятельство, что в тот момент, когда эти силы испытываются частицами, последние находятся в непосредственной близости к площадке dS, т. е. имеют практически тот же самый радиус-вектор $\mathbf{r}$, как и эта площадка.

Обозначая направление внешней нормали к ней через n и замечая, что внешнее давление pdS имеет направление внутренней нормали $-n$, мы получаем, согласно определению вириала,

$$W^0 = \int\limits_{(S)} p\mathbf{r}\cdot\mathbf{n}\,dS = p\int\limits_{(S)} r_n\,dS,$$

где интегрирование распространяется по замкнутой поверхности, ограничивающей газ.

Легко видеть, что произведение $r_n dS$ представляет собой утроенный объем конуса с основанием dS и с вершиной в точке O, из которой проведен радиус — вектор $\mathbf{r}$ к dS.

Таким образом, интеграл $\int r_n dS$ равен утроенному объему всего сосуда, и мы получаем:

$$W^0 = 3pV. \tag{22}$$

Если бы можно было пренебречь взаимодействием между частицами газа, то, пользуясь теоремой вириала (20a), мы получили бы соотношение

$$\overline{K} = \frac{3}{2}pV,$$

которое, ввиду равенства

$$\overline{K} = \frac{3}{2}NkT,$$

совпадает с хорошо известным соотношением

$$pV = NkT,$$

представляющим собой уравнение состояния идеальных газов (уравнение Клапейрона).

Принимая во внимание взаимодействие частиц газа, мы получаем формулу

$$2\overline{K} = 3pV + \overline{W'}$$

или

$$pV = NkT - \frac{1}{3}\overline{W'}, \tag{22a}$$

где W' — вириал сил взаимодействия.

Для вычисления последнего, положим $F_k = \sum_{l \neq k} F_{kl}$, где F_{kl} — сила, действующая на k-ую частицу со стороны l-ой.

Принимая во внимание, что $F_{kl} = -F_{lk}$, имеем

$$W' = -\sum_k F_k r_k = -\sum_k \sum_{l \neq k} F_{kl} r_k = -\frac{1}{2}\sum_k \sum_{l \neq k} F_{kl} \cdot (r_k - r_l) =$$

$$= -\sum \sum_{k>l} F_{kl} r_{kl},$$

где r_{kl} — расстояние между k и l-частицами; сила F_{kl} считается положительной в случае отталкивания и отрицательной в случае притяжения.

Сумму $\sum \sum_{k>l} F_{kl} r_{kl}$, составленную для всех пар частиц, образующих газ, можно заменить средним значением произведения F_{kl} для одной какой-нибудь пары, умноженной на число пар $\frac{1}{2}N(N-1) \approx \frac{1}{2}N^2$. Мы получаем, таким образом, для вириала внутренних сил выражение

$$W' = -\frac{1}{2}N^2\overline{Fr}. \tag{23}$$

При вычислении среднего значения Fr мы должны принять во внимание неодинаковую вероятность различных расстояний между частицами, для чего можем воспользоваться выражением Больцмана для этой вероятности

$$Ce^{-\frac{u_{12}}{kT}}.$$

Коэффициент C можно положить равным $\frac{1}{V}$, так как функция $e^{-\frac{u_{12}}{kT}}$ заметно отличается от единицы лишь в сравнительно очень малой части объема V, именно в объеме сферы действия $\frac{4\pi}{3}R^3$ с центром в одной из частиц. Мы имеем, следовательно,

$$\overline{Fr} = \frac{1}{V}\int_0^R Fre^{-\frac{u_{12}}{kT}} 4\pi r^2 dr.$$

Полагая

$$F = -\frac{du_{12}}{dr}$$

и интегрируя по частям, имеем далее:

$$-\int_0^R e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\frac{\partial u_{12}}{\partial r}4\pi r^3\,dr = 4\pi kT\int_0^R \frac{\partial\left(e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\right)}{\partial r}r^3\,dr =$$

$$= 4\pi kT\left\{\left[e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\cdot r^3\right]_0^R - 3\int_0^R e^{-\frac{u_{12}}{kT}}r^2\,dr\right\} =$$

$$= 3kT\left\{\frac{4\pi}{3}R^3 - 4\pi\int_0^R e^{-\frac{u_{12}}{kT}}r^2\,dr\right\} = 3kT\int_0^R\left(1-e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\right)4\pi r^2\,dr \approx$$

$$\approx 3kT\int_0^\infty\left(1-e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\right)4\pi r^2\,dr,$$

т. е., следовательно,

$$\overline{Fr} = \frac{3kT}{V}4\pi\int_0^\infty\left(1-e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\right)r^2\,dr = 3\frac{kTv'}{V}\cdot \qquad (23a)$$

Подставляя это выражение в (23) и далее в (22а), приходим к уравнению

$$pV = NkT + \frac{1}{2}N^2kT\frac{v'}{V},$$

которое уже было получено нами другим методом [см. формулу (12а)].

Заметим, что при вычислении вириала междучастичных сил нельзя пользоваться теоремой Эйлера, так как потенциальная энергия в этом случае отнюдь не является однородной функцией координат, обладая совершенно различным характером на малых и больших расстояниях.

§ 5. *Применение к реальному газу гиббсовой теории канонического распределения*

Изложенные выше результаты могут быть получены более простым и строгим образом при помощи статистического метода Гиббса. Дело сводится в этом случае к вычислению свободной энергии газа по формулам

$$F = -kT\lg Z; \qquad Z = \int e^{-\frac{H}{kT}}d\Gamma,$$

откуда давление p определяется по формуле

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}.$$

Поскольку энергия газа H слагается из кинетической K и потенциальной U, «статистический интеграл» Z может быть представлен в виде произведения двух множителей:

$$Z^{(K)} = \int e^{-\frac{K}{kT}}dp_1\ldots dp_s = (2\pi mkT)^{\frac{s}{2}}$$

(s — число степеней свободы) и

$$Z^{(U)}=\int e^{-\frac{U}{kT}}dq_1\ldots dq_s.$$

Для нашей цели достаточно вычислить лишь последний множитель, так как первый — или его логарифм — от объема не зависит.

В случае идеального одноатомного газа мы могли бы положить при этом $U=0$ в пределах объема V, занимаемого газом, и $U=\infty$ за его пределами, что дает

$$Z^{(U)}=V^N$$

и, следовательно,

$$p=\frac{NkT}{V}$$

в согласии с обычной теорией.

Переходя к реальному газу, мы предположим сначала для простоты, что он состоит из одноатомных частиц, взаимодействие которых может быть описано потенциальной энергией вида $u(r)$, где r — расстояние между их центрами.

Далее, так же, как и раньше, мы будем предполагать, что газ достаточно разрежен, т. е. что при сближении каких-либо двух частиц можно пренебречь их взаимодействием со всеми остальными частицами, считая образование тесной группы из трех или более частиц крайне маловероятным событием.

Потенциальная энергия газа при отсутствии внешних сил (помимо тех, которыми определяется занимаемый им объем) выражается двойной суммой

$$U=\sum_{i<k}\sum u(r_{ik}).$$

При вычислении интеграла $Z^{(U)}=\int\cdots\int e^{-\alpha U}dV_1\ldots dV_N$, где $\alpha=\frac{1}{kT}$ и $dV_i=dx_i\,dy_i\,dz_i$ мы начнем с интегрирования по координатам первой частицы, считая координаты всех остальных заданными.

При этом из всей энергии U переменной является лишь часть

$$U_1=\sum_{i>1}U(r_{1i}), \tag{24}$$

характеризующая взаимодействие первой частицы со всеми остальными. Таким образом, дело сводится, прежде всего, к вычислению интеграла

$$Z_1=\int e^{-\frac{U_1}{kT}}dV_1, \tag{24а}$$

в котором координаты второй, третьей, ..., N-ой частицы играют роль параметров. Для получения $Z^{(U)}$ мы должны будем умножить этот интеграл на $dV_2\ldots dV_N e^{-\frac{U_1'}{kT}}$, где $U_1'=U-U_1=\sum_{i=2}^{N}\sum_{k>i}u(r_{ik})$ — взаим-

ная потенциальная энергия всех частиц, кроме первой, и проинтегрировать по координатам всех этих частиц. Таким образом

$$Z^{(U)}=\int\cdots\int e^{-\frac{U_1'}{kT}}Z_1\,dV_2\ldots dV_N. \tag{24b}$$

Возвращаясь к вычислению Z_1, заметим, что, согласно нашему исходному предположению о разреженности газа, мы можем считать вторую, третью и т. д. частицы столь удаленными друг от друга, что потенциальная энергия U_1 их по отношению к первой частице сводится к $U_{1i}=U(r_{1i})$, когда первая частица находится вблизи i-ой, т. е. что энергия ее по отношению к остальным обращается при этом практически в нуль. При сколько-нибудь значительном расстоянии первой частицы от всех остальных энергия U_1 вся обращается в нуль. Мы можем себе представить, таким образом, что каждая из $N-1$ «неподвижных» частиц окружена сферой небольшого радиуса R («сфера молекулярного действия»), за пределами которой действие ее на «подвижную» частицу (1) исчезает, и что эти «сферы действия» не пересекаются друг с другом. Заметим, что на самом деле при дальнейшем интегрировании по $dV_2, dV_3, \ldots dV_N$ отнюдь не исключается возможность их пересечения; однако, соответствующей частью $Z^{(U)}$, при достаточной разреженности газа, т. е. при достаточной величине занимаемого им объема V по сравнению с объемом $\frac{4\pi}{3}R^3N$ всех сфер действия, можно пренебречь.

Мы имеем следовательно:

$$\int e^{-\frac{U_1}{kT}}dV_1=\sum_{i=2}^{N}\int_{r_i=0}^{r_i=R}e^{-\frac{u_{1i}}{kT}}dV_1+\int_{r_i>R}dV_1=$$

$$=V-(N-1)\int_{r_2=0}^{r_2=R}\left(1-e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\right)dV_1$$

или, так как при $r_2>R$ подинтегральная функция обращается практически в нуль

$$Z_1=V-(N-1)\int_{r_2=0}^{\infty}\left(1-e^{-\frac{u_{12}}{kT}}\right)dV.$$

Таким образом Z_1 оказывается величиной, практически независящей от расположения частиц $2,3\ldots N$ (поскольку их сферы действия не пересекаются). Подставляя ее в (24b), получаем:

$$Z^{(U)}=Z_1\int\cdots\int e^{-\frac{U_1'}{kT}}dV_2\ldots dV_N.$$

Стоящий с правой стороны интеграл совершенно подобен исходному, отличаясь от него лишь исключением первой частицы. Заменяя ее второй, мы получаем таким же образом

$$\int\cdots\int e^{-\frac{U_1'}{kT}}dV_2\ldots dV_N=Z_2\int\cdots\int e^{-\frac{U_2'}{kT}}dV_3\ldots dV_N,$$

где

$$Z_2 = V - (N-2)\int_{r_3=0}^{\infty}\left(1 - e^{-\frac{u_{2,3}}{kT}}\right)dV_2,$$

а U_2' представляет собой взаимную потенциальную энергию всех частиц, кроме первой и второй. Продолжая этот процесс дальше, мы приходим к следующему результату:

$$Z^{(U)} = Z_1 Z_2 \ldots Z_N, \tag{25}$$

где

$$Z_i = V - (N-i)J, \tag{25a}$$

а

$$J = \int_0^{\infty}\left(1 - e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}\right)dV \tag{25b}$$

Переходя от $Z^{(U)}$ к его логарифму, имеем:

$$\lg Z^{(U)} = \sum_{i=1}^{N} \lg Z_i = N \lg V + \sum_{i=1}^{N} \lg\left(1 - \frac{(N-i)J}{V}\right).$$

Но согласно предположению $\frac{NJ}{V} \ll 1$, так что можно заменить

$$\lg\left[1 - \frac{(N-i)J}{V}\right] \quad \text{через} \quad -\frac{(N-i)J}{V}.$$

Мы получаем таким образом:

$$\lg Z^{(U)} = N \lg V - \frac{N(N-1)}{2}\frac{J}{V} \approx N \lg V - \frac{N^2}{2}\frac{J}{V}.$$

Часть свободной энергии, соответствующая потенциальной энергии частиц (или вернее их координатам), равна следовательно:

$$F^{(U)} = -NkT \lg V + \frac{N^2 kTJ}{2V}. \tag{26}$$

Отсюда для давления газа получается выражение:

$$p = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{NJ}{2V}\right), \tag{26a}$$

совпадающее с тем, которое уже было выведено нами выше [формула (12а)] с помощью метода «пробной частицы».

Полученный результат легко обобщается на случай сколь угодно сложных частиц. При этом оказывается лишь необходимым видоизменить определение интеграла J согласно формуле

$$J = \int_0^{\infty}\left(1 - e^{-\frac{\overline{u_{ij}}}{kT}}\right)dV,$$

где $\overline{e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}}$ обозначает среднее значение функции $e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}$ для всевозможных ориентаций обеих частиц (i и j) при данном расстоянии между их центрами. Мы не будем останавливаться на этом результате, тем более, что он уже был установлен нами выше с помощью метода «пробной частицы». Заметим, что интеграл

$$Z_1 = \int e^{-\frac{U_1}{kT}} dV_1$$

совпадает с тем, который получается для вероятности того или иного положения первой частицы в качестве «пробной» при данном расположении всех остальных.

Предыдущие результаты легко распространяются, далее, на случай смеси нескольких различных газов. Мы получаем при этом вместо (26):

$$F^{(U)} = -kT\left[\sum_i N_i \lg V - \frac{1}{2V}\sum_i\sum_j N_i N_j J_{ij}\right], \tag{27}$$

где N_i и N_j обозначают числа молекул i-го и j-го сорта, а J_{ij} — интеграл (25) для двух молекул этого сорта.
Полагая, для краткости,

$$\sum N_i = N \quad \text{и} \quad \sum_i\sum_j N_i N_j J_{ij} = Q, \tag{27a}$$

мы получаем следующее выражение для давления смеси:

$$p = \frac{kT}{V}\left(N + \frac{Q}{2V}\right). \tag{27b}$$

Если к (27) прибавить «кинетическую» часть свободной энергии

$$F^{(K)} = -kT \lg Z^{(K)} = kT \sum N_i \frac{c_i}{k} \lg \frac{T}{\theta_i},$$

где c_i обозначает теплоемкость i-го компонента (при постоянном объеме, отнесенную к одной молекуле), а θ_i — некоторую постоянную $\left(\text{в случае одноатомного компонента } c_i = \frac{3}{2}k, \text{ а } \frac{1}{\theta_i} = 2\pi m_i k\right)$, то мы получим термодинамический потенциал смеси:

$$\Phi = -NkT\,(\alpha \lg T + \lg V + \beta) + \frac{kT}{V}Q, \tag{28}$$

где α — численный коэффициент, равный среднему значению $\frac{c}{k}$ для всех молекул, а β — некоторая новая постоянная $\left(\text{равная } -\frac{1}{N}\sum N_i \lg \theta_i - 1\right)$, если не учитывать эффекта перемешивания.

Для того чтобы выразить термодинамический потенциал в функции *температуры* и *давления*, мы должны заменить объем V его выра-

жением через p согласно формуле (27). Ввиду малости последнего поправочного члена в (28) мы можем при этом положить

$$\frac{kTQ}{V} = \frac{p}{N} Q$$

(пренебрегая величинами второго порядка относительно Q).

Далее, переписывая (27b) в виде:

$$V = \frac{kT}{p}\left(N + \frac{Q}{2V}\right), \tag{28a}$$

мы можем положить с той же степенью приближения:

$$V = \frac{kT}{p}\left(N + \frac{Qp}{2kTN}\right) = \frac{NkT}{p} + \frac{Q}{2N}$$

и

$$\lg V = \lg \frac{NkT}{p} + \frac{pQ}{2N^2 kT}.$$

Формула (28) принимает при этом следующий вид:

$$\Phi = -NkT(\alpha' \lg T - \lg p + \beta') + \frac{pQ}{2N}, \tag{28b}$$

где

$$\alpha' = \alpha + 1 \quad \text{и} \quad \beta' = \beta + \lg N_k.$$

Производная Ф по давлению при постоянной температуре должна, как мы знаем, равняться объему.

Действительно, мы имеем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{NkT}{p} + \frac{Q}{2N},$$

что совпадает с приближенной формулой (28a).

Выражение (28b) для потенциала смеси газов неудовлетворительно в одном существенном отношении, — а именно, оно не содержит члена

$$kT \sum N_i \lg \frac{N_i}{N},$$

который, как было показано в главе VIII, § 4, играет фундаментальную роль в теории химического равновесия. Этот член можно ввести в (28b) путем надлежащего определения постоянной β'. Поскольку компоненты рассматриваемой смеси не реагируют друг с другом, т. е. числа молекул N_i остаются неизменными, численное значение этой постоянной никакой роли не играет. Если же мы пожелаем применить выражение (28b) для построения теории химического равновесия в смеси реальных газов, мы должны будем определить величину β' формулой:

$$\beta' = -\sum \frac{N_i}{N} \lg \frac{N_i}{N} - \frac{\Sigma N_i U_i}{NkT} + \text{const},$$

где U_i обозначает внутреннюю («химическую») энергию молекулы i-го сорта, а const представляет собой несущественную постоянную, не зависящую от чисел N_i.

Добавочный член в формуле (28b), характеризующий силы взаимодействия между разными молекулами (как одного и того же, так и различных сортов), оказывает известное (хотя и небольшое) влияние на химическое равновесие. А именно, вместо прежнего уравнения, относящегося к случаю смеси *идеальных* газов, мы получаем в этом случае:

$$\sum \nu_i \varphi_i + kT \sum_i \nu_i \lg \frac{N_i}{N} + \\ + \frac{p}{2N}\left[\sum_i \sum_j J_{ij}\left(\frac{N_i}{N}\nu_j + \frac{N_j}{N}\nu_i\right) - \frac{Q\nu}{N}\right], \tag{29}$$

причем φ_i имеет то же самое значение, как и в случае смеси идеальных газов.[1]

Предыдущую формулу можно переписать в обычной форме:

$$\sum \nu_i \varphi_i + kT \sum \nu_i \lg a_i = 0, \tag{29a}$$

если положить

$$\lg a_i = \lg \frac{N_i}{N} + \frac{p}{NkT}\left[\sum_j J_{ji}\frac{N_j}{N} - \frac{Q}{2N}\right]. \tag{29b}$$

Напомним, что отношения

$$\frac{N_i}{N} = c_i \qquad (N = \Sigma N_i)$$

представляют собой введенные выше «молярные дроби» или относительные молекулярные концентрации различных компонентов. Величины a_i, которые заменяют их в равенствах (29a), называются «активностями» этих компонентов, а отношения

$$\frac{a_i}{c_i} = f_i$$

«коэффициентами активности».

Ввиду малости поправочного члена в формуле (29b) мы можем заменить $\frac{p}{NkT}$ через $\frac{1}{V}$ и далее с той же степенью точности положить

$$\lg a_i = \lg\left\{c_i\left[1 + \frac{1}{V}\left(\sum_j J_{ji} c_j - \frac{Q}{2N}\right)\right]\right\}.$$

Это приводит к следующему выражению для коэффициентов активности:

$$f_i = 1 + \frac{1}{V}\left[\sum_j J_{ji} c_j - \frac{N}{2}\sum_j \sum_l J_{jl} c_j c_l\right]. \tag{29c}$$

[1] Напомним, что химическая энергия U_i входит в φ_i в качестве слагаемого.

§ 6. Уравнение Ван-дер-Ваальса и непрерывность между газообразным и жидким состояниями

В предыдущих параграфах было показано разными способами, что соотношение между давлением, объемом и температурой реального газа может быть выражено уравнением

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V}$$

[см. (8а) и (15)]. Это уравнение имеет, разумеется, приближенный характер. Из вывода, приведенного в предыдущем параграфе, явствует, что рассматриваемое соотношение может быть представлено более точно уравнением вида

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{A_1}{V} + \frac{A_2}{V^2} + \frac{A_3}{V^3} + \ldots, \tag{30}$$

в котором коэффициенты A являются некоторыми функциями температуры. Эти коэффициенты называются «вириальными коэффициентами» — первым, вторым и т. д. При этом первый вириальный коэффициент выражается формулой:

$$A_1 = b - \frac{a}{RT}. \tag{30a}$$

Если бы уравнение (12) могло считаться точным, то мы имели бы

$$A_k = \frac{1}{k+1}(v'N)^k = \frac{2}{k+1}\left(b - \frac{a}{RT}\right)^k \tag{30b}$$

Однако уравнение (12) является в действительности не более точным, чем уравнение (8), и может поэтому применяться лишь к сравнительно разреженным газам.

Более удачным решением задачи о точном «уравнении состояния» реальных газов, пригодным, по крайней мере в принципе, не только к сильно сжатым газам, но и к жидкостям, является знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{31}$$

Разлагая $\frac{1}{V-b}$ в ряд по степеням $\frac{b}{V}$, т. е. полагая

$$\frac{1}{V-b} = \frac{1}{V}\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \ldots\right),$$

мы можем переписать его в виде (30), с прежним значением для первого вириального коэффициента (30а); остальные же коэффициенты выражаются при этом формулой

$$A_k = b^k, \tag{31a}$$

т. е. следовательно, совершенно не зависят от параметра, характеризующего силы притяжения.

Имея в виду, что при больших значениях объема формула Ван-дер-Ваальса переходит в приближенную формулу (8а) или (26а), мы должны сохранить для входящих в нее параметров a и b прежние выражения.

Строгого вывода уравнения Ван-дер-Ваальса не существует и не может существовать, поскольку это уравнение не является точным. Обосновать его можно лишь с помощью различных, более или менее сомнительных, соображений. Так, например, оно правильно выражает то обстоятельство, что реальный газ может быть сжат лишь до некоторого конечного объема $V_{\min}$, при котором давление его обращается в бесконечность.

Представляется, однако, не вполне ясным, почему этот минимальный объем оказывается равным параметру b, т. е. согласно (8b), учетверенному объему, занимаемому молекулами газа, если их трактовать как твердые шарики. Подобные шарики могли бы быть упакованы гораздо более тесным образом, чтобы занимаемый ими объем составлял всего лишь одну треть b.

При «выводе» уравнения Ван-дер-Ваальса обычно исходят не из формулы Максвелла-Больцмана для распределения частиц газа во внешнем силовом поле, или же из теории Гиббса, как это делалось нами выше, а из рассмотрения того изменения числа ударов частиц газа (в единицу времени) о твердую стенку, которое обусловливается конечными размерами частиц.

Дело сводится при этом к увеличению скорости передачи толчков в газе или, другими словами, скорости распространения звука в нем. При отождествлении этой скорости со скоростью теплового движения (§ 3, гл. II) мы не учитывали того обстоятельства, что в момент удара одной частицы о другую импульс удара, т. е. количество движения первой частицы, если вторая была неподвижна, практически мгновенно передается на расстояние, равное расстоянию d между центрами обеих частиц, т. е. удвоенному радиусу r одной из них или, вернее, на проекцию этого расстояния в направлении удара $d\cos\theta$. Нетрудно показать, что среднее значение этой проекции, при учете того обстоятельства, что число ударов, для которых угол θ лежит в интервале $(\theta, \theta+d\theta)$, пропорционально $\sin\theta\, d\theta$, равно $\frac{2}{3}d$. Отсюда следует, что скорость звука c должна возрасти по сравнению со своим значением c_0 при $d\to 0$ (примерно равным скорости теплового движения) в отношении $l:\left(l-\frac{2}{3}d\right)$, где l — длина свободного пробега, рассчитанная при трактовке частиц как плоских *мишеней*, без учета их продольных размеров (в направлении удара). Величину $l'=l-\frac{2}{3}d$ можно трактовать при этом, как истинную длину свободного пробега, с учетом продольного протяжения молекул. Полагая $l=\frac{1}{n\pi d^2}$ (т. е. не учитывая поправки на *относительную* скорость частиц), получаем:

$$\frac{l'}{l}=1-\frac{2}{3}\pi d^3 n=1-\frac{2}{3}\pi d^3\frac{N}{V}=1-\frac{b}{V},$$

где b — учетверенный объем всех молекул.

Таким образом, скорость звука, т. е. скорость распространения толчков в газе, а, следовательно, и число ударов частиц о стенку за единицу времени, возрастает в $\frac{V}{V-b}$ раз. А так как сила (импульс) каждого удара остается при этом неизменной, то в том же отно-

шении должно возрасти и давление. Если, следовательно, при неучете размеров частиц оно равнялось $\frac{RT}{V}$, то при учете этих размеров мы получаем для него выражение $\frac{RT}{V-b}$. При наличии сил сцепления, энергия которых U равна $-\frac{a}{V}$, к этому выражению необходимо прибавить «внутреннее» давление $p_i = -\frac{dU}{dV} = -\frac{a}{V^2}$. Мы приходим, таким образом, к уравнению Ван-дер-Ваальса (31).

Против приведенного вывода можно сделать ряд возражений, особенно в случае сильно сжатого газа, когда оказывается необходимым принимать во внимание не только парные столкновения, но также тройные, четверные и т. д.

Тем не менее, опыт показывает, что формула Ван-дер-Ваальса, оправдывается, по крайней мере качественно, даже в области очень больших давлений, соответствующих уже не газообразному, а *жидкому* состоянию. Переход из первого во второе, при постоянной температуре, описывается при этом, как непрерывно возрастающее сжатие, так что получающаяся в результате этого сжатия жидкость трактуется, в сущности говоря, как сильно сжатый газ. Разница между обычным газом и жидкостью сводится, с этой точки зрения, к тому, что в первом случае конечный объем обеспечивается, главным образом, *внешним* давлением, преодолевающим кинетическое давление частиц $\frac{RT}{V-b}$, между тем как во втором основное значение (в виду малости объема V) имеет *внутреннее* давление $\frac{a}{V^2}$, обусловленное взаимным сцеплением частиц.

Если рассматривать внешнее давление

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{32}$$

как функцию объема при постоянной температуре, то мы получаем зависимость, иллюстрируемую кривыми рис. 25, где нижняя кривая соответствует более низкой, а верхняя — более высокой температуре. Особенностью этих кривых — так называемых «изотерм» Ван-дер-Ваальса — является то обстоятельство, что давление, сначала возрастая с уменьшением объема в соответствии с законами идеальных газов, проходит через максимум B и при дальнейшем уменьшении объема не возрастает, а убывает вплоть до некоторого минимума A, после чего начинает снова возрастать, но гораздо круче, чем раньше, в соответствии с гораздо меньшей сжимаемостью жидкого состояния.

Уменьшение внешнего давления в области между A и B объясняется весьма просто тем обстоятельством, что при уменьшении объема в соответствующем интервале AB внутреннее давление $\frac{a}{V^2}$ возрастает столь быстро, что *для сохранения равновесия системы оказывается необходимым уменьшать внешнее давление.*

Равновесие рассматриваемого «газо-жидкого» тела в этом интервале является *неустойчивым*. Малейшая флюктуация плотности в сторону ее увеличения приводит к увеличению сил сцепления в большей мере, чем внешнего давления и, следовательно, к дальнейшему уплотнению, которое может прекратиться лишь после достижения точки A.

Наоборот, малейшая флюктуация в сторону уменьшения плотности переходит в стремительное разрежение, прекращающееся лишь после достижения точки B (при этом мы имеем в виду объем, занимаемый определенным количеством, например единицей массы рассматриваемого вещества).

В результате промежуточные состояния, заключенные в области AB, не могут осуществляться; попав в эту область, *система спонтанно* (т. е. без воздействия извне) *расщепляется на две устойчивые фазы* — плотную или «жидкую» и разреженную или «газообразную». При этом удельный объем первой должен быть меньше, чем тот, который соответствует минимуму внешнего давления A, а удельный объем второй больше, чем тот, который соответствует максимуму давления B, так как равновесие обеих фаз может иметь место лишь при *одинаковости* давления. Таким образом, жидкость и пар, образующиеся путем расщепления однородной «газо-жидкой» системы, изображаются (в отношении их удельных объемов V_a и V_b) двумя крайними точками a и b, в которых изотерма Ван-дер-Ваальса пересекается некоторой горизонтальной прямой или «изобарой» $p = p_{ab} = \text{const}$ (третья, т. е. средняя точка пересечения соответствует неустойчивому состоянию). Положение этой изобары зависит от температуры T и может быть определено из условия

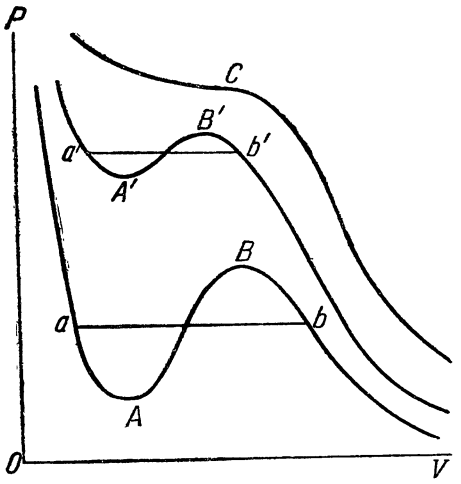


Рис. 25.

$$\int_a^b p\,dV = p_{ab}(V_b - V_a), \tag{33}$$

выражающего равенство внешней работы при переходе жидкости a в пар b по изотерме Ван-дер-Ваальса (через неустойчивые промежуточные состояния) и путем испарения при «равновесном» давлении p_{ab} (правило Максвелла). Равенство внешней работы при переходах обоих типов непосредственно вытекает из закона сохранения энергии (в связи с неизменностью температуры системы).

Таким образом, каждой температуре T, т. е. каждой изотерме Ван-дер-Ваальса, соответствует вполне определенное равновесное давление жидкости и ее насыщенного пара $p_{ab} = p(T)$ и вполне определенные удельные объемы обеих фаз $V_a(T)$ и $V_b(T)$.

Впрочем, сказанное относится лишь к температурам не слишком высоким. По мере повышения температуры интервал аномальной зависимости давления от объема сокращается (V_a возрастает, V_b уменьшается), пока, наконец, при некоторой «критической» температуре T_c, этот интервал не обращается в нуль. Точки A и B стягиваются при этом в одну точку C, которая определяется условиями:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0, \tag{34}$$

т. е. является точкой перегиба «критической изотермы», где касательная к последней имеет горизонтальное направление. При $T > T_c$ давление монотонно возрастает с уменьшением объема системы, и расщепление ее на две различные фазы становится невозможным. Таким образом, выше критической температуры различие между жидким и газообразным состоянием утрачивает смысл. Система остается однородной при любых объемах или давлениях. Обычно, ее считают при $T > T_c$ *газообразной* и соответственно этому определяют критическую температуру, как температуру, выше которой жидкое состояние оказывается невозможным при любых давлениях.

Такая трактовка оправдывается тем обстоятельством, что при $T > T_c$ система может сохранять конечный объем, лишь находясь под давлением, тогда как типичная жидкость обладает вполне определенным объемом и при отсутствии внешнего давления, т. е. при $p = 0$ и даже, более того, может подвергаться отрицательному давлению, т. е. всестороннему растяжению, подобно твердому телу.

Так поведение жидкостей оказывается, однако, возможным лишь при достаточно низких температурах, когда тепловое движение частиц недостаточно для преодоления сил молекулярного сцепления. При более высоких температурах, остающихся ниже критической, жидкое состояние может существовать только при наличии достаточно большого положительного давления (см. обе нижние изотермы на рис. 25).

Поэтому трактовка системы при $T > T_c$ как жидкой не может быть оправдана ссылкой на поведение «типичных» жидкостей при низких T.

Определение же критической температуры, как температуры, выше которой система может находиться только газообразном состоянии, неправильно хотя бы уже потому, что при достаточно больших давлениях, достижимых, впрочем, на опыте лишь в немногих случаях, система при $T > T_c$ может быть обращена в *кристаллическое* состояние, которое, впрочем, вряд ли можно считать «твердым» в обычном смысле слова, поскольку оно может существовать только под сильным давлением (заметим, что в случае гелия только такое «твердое» состояние оказывается возможным; при отсутствии давления гелий остается жидким даже при абсолютном нуле температуры).

Изложенные результаты остаются справедливыми независимо от той или иной специальной формы уравнения состояния для однородной «газо-жидкой» системы. Основное значение уравнения Ван-дер-Ваальса заключается в том, что оно дает хотя и приближенное, но все же количественное оформление этих результатов. В этом смысле оно является простейшим прототипом различных более сложных уравнений, способных выразить принципиальную непрерывность газообразного и жидкого состояний, при фактическом единстве их выше некоторой — критической — температуры, и расщеплении — ниже этой температуры.

Для нахождения критической температуры из уравнения Ван-дер-Ваальса, нужно подставить в условия (34) выражение (32) для давления p, как функции объема и температуры. Мы получаем при этом:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0,$$

или, полагая для краткости $\frac{V-b}{V}=\xi$,

$$\xi^2=\frac{VRT}{2a},\quad \xi^3=\frac{VRT}{3a}.$$

Отсюда следует

$$\xi^3=\frac{2}{3}\xi^2$$

или, так как $\xi>0$,

$$\xi=\frac{2}{3},\ \text{т. е. } V_c=3b \tag{34a}$$

Таким образом, «критический объем», т. е. объем системы в критической точке (c на рис. 25), равен 12-кратному объему всех молекул.

Для критической температуры мы получаем, далее, выражение

$$RT_c=\frac{2a\xi^2}{V_c}=\frac{8}{27}\frac{a}{b},\ \text{т. е. } T_c=\left(\frac{2}{3}\right)^3\frac{a}{bR}. \tag{34b}$$

Средняя кинетическая энергия частиц при критической температуре $\frac{3}{2}RT_c$ оказывается, таким образом, равной работе $\frac{a}{V}$, необходимой для преодоления сил сцепления при начальном объеме $V=\frac{9}{4}b$, т. е. примерно восьмикратном объеме частиц.

Давление в критической точке равно, согласно (32), (34a) и (34b)

$$p_c=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \tag{34c}$$

Вводя новые переменные

$$\pi=\frac{p}{p_c},\ \varphi=\frac{V}{V_c},\ \theta=\frac{T}{T_c}, \tag{35}$$

равные отношению давления, объема и температуры к соответствующим критическим значениям, можно написать уравнение Ван-дер-Ваальса в универсальной форме:

$$\left(\pi+\frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\theta, \tag{35a}$$

не содержащей никаких характерных для того или иного вещества констант.

Заметим, что состояния двух различных веществ, соответствующие одинаковым численным значениям «приведенных» или «относительных» величин (35), называется *соответствующими*.

Условие (33) в связи с выражением (32) для давления позволяет вычислить давление насыщенного пара, т. е. пара, находящегося в равновесии с жидкостью p_{ab} и удельные объемы обеих фаз V_a и V_b как функции температуры.

Выполняя интегрирование, получаем:

$$p_{ab}(V_b-V_a)=RT\lg\left(\frac{V_b-b}{V_a-b}\right)-a\left(\frac{1}{V_a}-\frac{1}{V_b}\right). \tag{36}$$

Выражение

$$U = a\left(\frac{1}{V_a} - \frac{1}{V_b}\right) + p_{ab}(V_b - V_a) \tag{36a}$$

представляет собой, очевидно, не что иное, как скрытую теплоту испарения (слагающуюся из «внутренней» работы против сил сцепления и «внешней работы» против внешнего давления). Далее из уравнения (32) находим:

$$\frac{V_b - b}{V_a - b} = \frac{a/V_a^2 + p_{ab}}{a/V_b^2 + p_{ab}}.$$

Внутренним давлением пара $\frac{a}{V_b^2}$, при температурах, достаточно далеких от критической, можно пренебречь по сравнению с внешним давлением и последним — по сравнению с внутренним давлением жидкости.

Таким образом, мы имеем приближенно:

$$\frac{V_b - b}{V_a - b} \approx \frac{a}{V_a^2 p_{ab}}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (36) и учитывая (36a), получаем следующее выражение для давления насыщенного пара:

$$p_{ab} = \frac{a}{V_a^2} e^{-\frac{U}{RT}}. \tag{36b}$$

Это выражение совпадает в основных чертах с теми, которые были выведены в § 5 главы VII.

Заметим, что «внутреннее давление» жидкостей a/V_a^2 измеряется при обычных условиях тысячами атмосфер.

Наряду с описанием газо-жидкой системы с помощью изотерм p, V, т. е. уравнением состояния $T = \varphi(p, V)$, представляет интерес описание ее с помощью изобар T, S, т. е. уравнением состояния вида $p = f(T, S)$. В то время как площадь на диаграмме pV, т. е. интеграл $\int p dV$ определяет внешнюю работу совершаемую рассматриваемым телом, интеграл $\int T dS$, представляющий площадь на диаграмме TS, определяет сообщаемое телу количество теплоты. Для того чтобы перейти от уравнения Ван-дер-Ваальса $RT = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)$ к соответствующему ему уравнению $p = f(T, S)$, необходимо, прежде всего, выразить энтропию через T и V. Пользуясь уравнением

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

и полагая в нем $dE = C_v dT + d\left(-\frac{a}{V}\right) = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$, получаем при замене p на $\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V - b},$$

т. е.

$$S = C_V \lg T + R \lg (V - b) + \text{const.}$$

или

$$V - b = AT^{-\frac{C_V}{R}} e^{\frac{S}{R}},$$

где A — постоянная, которую можно считать равной 1. Таким образом предыдущее выражение для p может быть переписано в виде

$$p = RT^{\left(\frac{C_V}{R}+1\right)} e^{-\frac{S}{R}} - a\left(b + T^{-\frac{C_V}{R}} e^{\frac{S}{R}}\right)^{-2}$$

Изобары, т. е. кривые (T, S) при $p = \text{const}$, имеют вид, изображенный на рис. 26, т. е. напоминающий изотермы Ван-дер-Ваальса.

Левая их часть соответствует жидкому, а правая — газообразному состоянию. Промежуточный участок соответствует термодинамически неустойчивым состояниям, — в частности, таким, для которых теплоемкость $C_p = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$ оказывается отрицательной. Фактически переход из жидкого состояния в газообразное при повышении температуры — или увеличении энтропии — происходит разрывным образом по горизонтальным прямым (изобарам), которые ограничивают площади $\int TdS$, равные соответствующим площадям с криволинейной границей. Это равенство вытекает из того обстоятельства, что при $p = \text{const}$ они представляют собой увеличение теплосодержания тела при обратимом переходе из исходного состояния M в конечное N по двум разным путям.

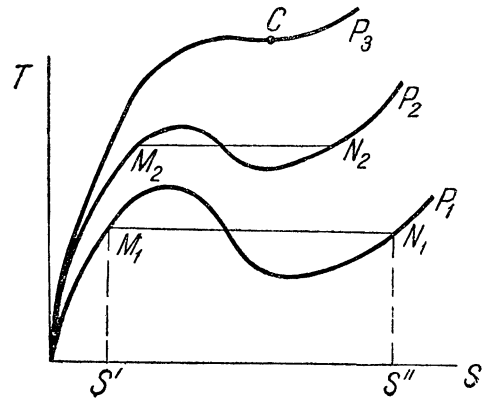


Рис. 26.

С увеличением давления длина прямолинейных участков, изображающих двухфазную систему (жидкость — пар), сокращается, обращаясь в нуль в некоторой критической точке C. Соответствующее значение давления совпадает с критическим давлением теории Ван-дер-Ваальса в обычной ее форме, так же, как и температура T_c. Отсюда видно, что критическое давление может быть определено как такое давление, выше которого тело может находиться только в одной фазе. Вопрос о том, как ее называть — жидкой или газообразной — не имеет принципиального значения. Существенное значение имеет лишь то обстоятельство, что при $p > p_c$, так же, как и при $T > T_c$, переход из «жидкого» состояния в «газообразное» является *непрерывным*.

ГЛАВА XII

РАСТВОРЫ И ЯВЛЕНИЯ ДИФФУЗИИ

§ 1. Разбавленные растворы, как аналоги газов; осмотическое давление и диффузия

Теория реальных газов, изложенная в предыдущей главе, не может быть применена к жидкостям, так как в жидкостях сферы действия соседних частиц перекрываются, между тем как в случае газов подобное перекрытие практически не имеет места. Мы увидим ниже, что общепринятое сближение газов с жидкостями в действительности имеет чрезвычайно ограниченное значение и что жидкости в отношении большинства своих свойств гораздо более сходны с твердыми телами, нежели с газами.

Предыдущая теория может быть, однако, применена без существенных изменений к *разбавленным растворам*, вернее, к частицам какого-либо вещества, растворенного в жидкости, если концентрация этих частиц не слишком велика, так что взятые в том же количестве, но без растворителя, они образовали бы не слишком сгущенный газ. На самом деле, оказывается вполне возможным трактовать совокупность растворенных частиц как газ (и даже более того, как идеальный газ — в случае очень разбавленного раствора), рассматривая те силы, которые они испытывают со стороны частиц растворителя, как силы *внешние*.

Само собой разумеется, что эти силы не могут быть учтены точно. Однако, с точки зрения теории статистического равновесия растворов в этом нет особой надобности.

Мы можем вполне удовольствоваться следующим схематическим представлением. Потенциальная энергия частицы растворенного вещества — скажем сахара — по отношению к молекулам растворителя — воды — быстро, и, вообще говоря, неправильно колеблется, проходя последовательно через ряд максимумов и минимумов, при перемещении рассматриваемой частицы сахара в том или ином направлении и при неизменном расположении частиц воды. Следует заметить, что последние в действительности не остаются закрепленными в определенных положениях, но при движении частиц сахара уступают им дорогу. Однако это обстоятельство не играет роли, поскольку в среднем концентрация растворителя остается постоянной во всем объеме раствора.

Само собой разумеется, что тепловое движение растворенных частиц в отсутствии внешних сил совершенно не похоже на движение частиц газа. Вместо быстрого прямолинейного движения, прерываемого лишь кратковременными столкновениями их друг с другом, мы имеем

в этом случае, как будет подробнее показано ниже, чередование колебаний около какого-нибудь временного положения равновесия (в точке, соответствующей местному минимуму потенциальной энергии относительно соседних частиц воды) и перескоков из одного подобного положения равновесия в соседнее, расположенное от первого на расстоянии того же порядка, как и расстояния между частицами воды. (Заметим, что та же картина применима и к движению частиц самой воды, поскольку каждую из этих частиц можно рассматривать как «растворенную» среди остальных).

Средняя кинетическая энергия движения растворенных частиц в воде должна иметь ту же самую величину, как и при отсутствии воды, т. е. в газообразном состоянии при той же температуре. Более того, распределение скоростей должно быть одинаковым (максвелловским) в обоих случаях. Разница заключается лишь в *характере движения*. Если отвлечься от колебательного движения растворенных частиц около временных положений равновесия и рассматривать их перемещение от одного подобного положения к соседнему, то получится движение, чрезвычайно медленное по сравнению с движением тех же частиц в газообразном состоянии (при той же самой температуре).

К этому вопросу мы вернемся ниже, при рассмотрении процессов диффузии в жидкостях. Здесь нам необходимо отметить лишь тот факт, что в состоянии статистического равновесия частицы растворенного вещества должны быть распределены в объеме раствора по закону Больцмана, т. е. с концентрацией, определяемой формулой

$$n = Ce^{-\frac{U}{kT}},$$

где U представляет собой сумму потенциальных энергий всех действующих на одну растворенную частицу сил — внешних U^0 (тяжести, электрических, магнитных), взаимодействия с частицами растворителя U'' и друг с другом U'. При этом, в виду чрезвычайно быстрого и несистематического изменения энергии U'', множитель $e^{-\frac{U''}{kT}}$ можно заменить его средним значением $e^{-\frac{\overline{U''}}{kT}}$. Последнее является постоянным во всем объеме раствора, за исключением поверхностного слоя, где растворенная частица испытывает силу, направленную внутрь. При выходе ее наружу (т. е. испарении, которое практически может и не иметь места) необходимо затратить против этой втягивающей силы работу $\overline{U''}$ (или $-\overline{U''}$, если потенциальную энергию частицы вне жидкости считать равной нулю).

Поскольку, следовательно, растворенные частицы не уходят наружу, их среднее или вероятное распределение в объеме раствора характеризуется формулой совершенно того же вида, как и в случае газа

$$n = C''e^{-\frac{U^0+U'}{kT}} \left(C'' = Ce^{-\frac{\overline{U''}}{kT}} = \text{const}\right), \qquad (1)$$

причем энергия U' так же, как и в случае газа, может быть представлена в виде $-\gamma n$.

Из предыдущего уравнения обычным способом получается уравнение

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -n\frac{\partial U^0}{\partial x} = F_x, \tag{1a}$$

которое можно рассматривать, как условие равновесия частиц растворенного вещества под действием внешних сил, с одной стороны, и градиента давления

$$p = nkT - \frac{1}{2}\gamma n^2, \tag{1b}$$

являющегося аналогом давления газа, с другой. Это давление растворенного вещества называется *осмотическим.*

Осмотическое давление нельзя, конечно, представлять себе как результат непосредственного действия частиц растворенного вещества друг на друга. При малой концентрации этих частиц о подобном взаимодействии не может быть речи уже по той причине, что они окружены частицами растворителя, которые не дают им возможности быстро двигаться и сталкиваться друг с другом, как это происходит в случае газа. Мы видели, однако, что и в случае газа столкновения частиц друг с другом не являются существенным фактором в определении давления газа; эти столкновения играют роль лишь постольку, поскольку благодаря им частицы газа, в конце концов (т. е. в состоянии статистического равновесия), распределяются в пространстве согласно закону Больцмана.

Различие между обоими явлениями существует лишь в отношении механизма, приводящего к установлению распределения Больцмана. В случае раствора это распределение осуществляется косвенным образом через взаимодействие растворенных частиц с частицами растворителя и, конечно, гораздо медленнее, чем в случае газа.

На опыте осмотическое давление измеряется всасывающим действием, которое оказывается раствором на чистый растворитель, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (см. главу VII, § 5).

Совпадение осмотического давления — в случае разбавленного раствора — с давлением, которое оказывало бы растворенное вещество, взятое в той же самой концентрации и газообразном состоянии, было установлено Вант-Гоффом. Как мы видели выше, аналогия между обоими давлениями может быть распространена и на случаи концентрированных растворов.

Интересно отметить, что Ван-дер-Ваальсова постоянная $a = \frac{1}{2}\gamma N^2$, характеризующая в случае газов силы молекулярного сцепления, в случае осмотического давления имеет обычно *отрицательное* значение. Это означает, что в присутствии растворителя молекулярное сцепление превращается в отталкивание. Причина подобного превращения заключается, очевидно, в том, что частицы растворенного вещества сильнее притягиваются к частицам растворителя, чем друг к другу. При таких условиях потенциальная энергия двух частиц растворенного вещества — скажем сахара — оказывается меньшей в том случае, когда каждая из них окружена со всех сторон частицами воды, чем в том случае, когда они непосредственно соприкасаются друг с другом. Разность этих двух энергий и характеризует постоянную a. Заметим, что самый факт растворимости одного вещества в другом указывает на большую величину сил сцепления между частицами обоих веществ.

Вышеизложенные соображения применимы не только к обыкновенным — молекулярным — растворам, но также и к коллоидным растворам, в которых роль растворенных частиц играют не отдельные молекулы, а крупинки твердого вещества, капельки какой-нибудь посторонней жидкости или пузырьки газа, содержащие громадное число молекул.[1] Эти коллоидные частицы могут иметь как микроскопические, так и субмикроскопические размеры. Они находятся в непрерывном движении, которое было впервые обнаружено английским ботаником Броуном и которое в общих чертах уже было исследовано нами в § 6 гл. IX.

Больцманов закон распределения частиц во внешнем силовом поле оказывается применимым не только к молекулам, но и к коллоидным частицам. Если плотность их ρ больше плотности растворителя (например воды) ρ_0, то они образуют нечто вроде осадка; однако, при ближайшем рассмотрении под микроскопом этот осадок представляет собой нечто вроде атмосферы, концентрация которой убывает с высотой по тому же показательному закону, как и концентрация земной атмосферы. Разница заключается лишь в *быстроте* убывания; в то время как концентрация воздуха уменьшается вдвое при подъеме на каждые 7 км, концентрация частиц гуммигута, взвешенных в воде, уменьшалась вдвое, согласно классическим исследованиям Перрена, при подъеме на сотые доли миллиметра.

Распределение коллоидных частиц, взвешенных в воде, под действием силы тяжести определяется формулой

$$n = Ce^{-\frac{U^0}{kT}},$$

если положить в ней

$$U^0 = g(m - m_0)z = g(\rho - \rho_0)vz,$$

где m — масса одной частицы, а $m_0 = \rho_0 v$ — масса вытесняемого ею объема воды, g — ускорение силы тяжести, z — высота.[2]

Измеряя на опыте под микроскопом зависимость h от z, Перрен смог вычислить постоянную Больцмана k и далее определить число и массу отдельных молекул любого вещества.

Заметим, что согласно предыдущей формуле, концентрация убывает в $e = 2{,}713..$ раза при увеличении высоты z на $\frac{kT}{g(m - m_0)}$. В случае воздуха соответствующее увеличение равно $\frac{kT}{gm'}$, где m' — масса молекулы воздуха.

---

[1] В первом случае коллоидный раствор называется суспензией (таковы, например, суспензии различных металлов, графита и т. д. в воде или масле), а во втором и в третьем — эмульсией (наиболее обыденным примером эмульсии является молоко, представляющее собой эмульсию жира в воде).

[2] Аналогичные явления происходят при центрофугировании, т. е. быстром вращательном движении раствора. В этом случае роль силы тяжести играет центробежная сила, которой соответствует потенциальная энергия

$$U_0 = -\frac{1}{2}(m - m_0)\omega^2 r^2,$$

где ω — угловая скорость, r — расстояние от оси вращения.

Таким образом, последняя может быть непосредственно вычислена из отношения рассматриваемых высот, если известны масса m и объем v коллоидных частиц.

В случае распыления в воде частиц с меньшим удельным весом мы получаем коллоидный раствор, концентрация которого убывает не кверху, но книзу.

Существенным является то обстоятельство, что очень маленькие частицы, находящиеся в оживленном Броуновском движении, не всплывают на поверхность воды, если они легче ее, и не садятся на дно, если они тяжелее ее, как это происходит с более крупными частицами, но лишь обнаруживают стремление концентрироваться у поверхности или около дна, в полном согласии с формулой Больцмана.

Из больцманова распределения для коллоидных растворов вытекает существование в них осмотического давления того же характера, как и в случае молекулярных растворов. Так как оно зависит только от числа частиц в единице объема, а не от их массы, то у коллоидных растворов оно оказывается чрезвычайно малым, тогда как в случае молекулярных растворов оно может достигать нескольких сот атмосфер.

Осмотическое давление раствора p было выведено нами, исходя из больцмановского распределения растворенных частиц (1), при трактовке этого распределения со *статистической* точки зрения, выражаемой уравнением (1a), т. е. с точки зрения *равновесия* между внешней силой F_x и внутренней силой $-\frac{\partial p}{\partial x}$, где p определяется формулой (1b).

В случае разбавленного раствора это уравнение сводится к

$$kT\frac{\partial n}{\partial x} = -n\frac{\partial U}{\partial x} = F_x, \tag{1c}$$

Физический смысл величины F_x как внешней силы, действующей вдоль оси x на растворенные частицы в единице объема раствора, не вызывает, конечно, никаких сомнений. Толкование же величины

$$-kT\frac{\partial n}{\partial x}$$

как проекции некоей внутренней силы, т. е. силы взаимодействия между растворенными частицами, непосредственного физического смысла не имеет.

Уравнение (1c) можно, однако, истолковать иным, физически гораздо более осмысленным образом, если от статической точки зрения перейти на точку зрения *кинетическую*, основанную на исследовании *движения*, совершаемого растворенными частицами под влиянием внешних сил.

Если в воду поместить пылинку, видимую простым глазом, то она будет «падать» не равномерно ускоренно, как в случае свободного падения, а *равномерно*, т. е. с постоянной скоростью, пропорциональной действующей на нее силе $f = (m - m_0)g$, т. е. равной

$$u = qf \tag{2}$$

Коэффициент пропорциональности q называется «подвижностью» рассматриваемой частицы, а обратная ему величина $\frac{1}{q}$ «коэффициен-

том трения». В случае шарообразной пылинки этот коэффициент может быть вычислен по известной формуле Стокса:

$$\frac{1}{q} = 6\pi\eta a, \tag{2a}$$

где a — радиус пылинки, a η — вязкость среды (растворителя).

Формула (2) выражает при этом условие равновесия между внешней силой и *силой трения* $\frac{1}{q}u$, испытываемой частицей со стороны окружающей среды (не участвующей в движении).

Если мы заменим пылинку микроскопической коллоидной частицей или даже отдельной молекулой растворенного вещества, то к равномерному движению, определяемому формулой (2), прибавится беспорядочное броуновское или «тепловое» движение. Однако, формула (2) останется справедливой и в этом случае, если подразумевать под u не фактическую скорость в рассматриваемый момент времени (в течение которого частица не достигает, однако, дна сосуда), а среднее значение этой скорости для достаточно большого промежутка времени или для достаточно большого числа одинаковых частиц. Само собой разумеется, что оба средние значения — среднее хронологическое и среднее статистическое — должны при этом совпадать.

Уравнение (2) описывает, таким образом, лишь «упорядоченную» составляющую движения микроскопической или молекулярной частицы, взвешенной в жидкости. Что касается «беспорядочной» части, которую можно трактовать, как броуновское или тепловое движение, и наличие которой приводит к установлению Больцманова распределения, то для ее характеристики можно воспользоваться рассмотренным выше уравнением

$$kT\frac{\partial n}{\partial x} = nf_x,$$

интерпретируя его уже не с статической точки зрения, как раньше, а с точки зрения *кинетической*. А именно, умножив обе стороны его на подвижность частиц q и положив для краткости

$$qkT = D, \tag{3}$$

получаем, в предположении, что внешняя сила направлена по оси x:

$$D\frac{\partial n}{\partial x} = nu.$$

Правая часть этого уравнения представляет собой поток частиц, увлекаемых внешней силой, например падающих под действием силы тяжести, за единицу времени через единичную горизонтальную площадку.

Так как распределение частиц в пространстве остается неизменным, то этот упорядоченный или «организованный» поток в направлении внешней силы

$$J' = nu = nqf_x \tag{3a}$$

компенсируется беспорядочным потоком частиц, направленным в противоположную сторону и обусловленным тепловым (или броуновским)

движением *при наличии градиента концентрации*. Этот поток, определяемый по величине и по закону формулой

$$J'' = -D\frac{\partial n}{\partial x}, \tag{3b}$$

называется *диффузионным*, а само явление беспорядочного перемещения частиц в направлении убывания их концентрации — диффузией. Коэффициент диффузии D связан с подвижностью q соотношением (3), которое было впервые выведено Эйнштейном в его знаменитой теории броуновского движения.

Мы приходим, таким образом, к тем же самым результатам, которые были найдены нами ранее (гл. IX, § 6) при рассмотрении вопроса о броуновском движении, исходя из общего кинетического уравнения теории Эйнштейна (21).

В общем случае неравновесного состояния (т. е. неравномерного распределения растворенных частиц в растворителе вдоль оси x) и при условии постоянства коэффициента диффузии D, уравнение диффузии имеет следующий вид [гл. IX, уравнение (26)]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - q\frac{\partial (nF)}{\partial x} \tag{4}$$

или

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n - q\,\mathrm{div}\left(n\vec{F}\right) \tag{4a}$$

в случае движения частиц в трех измерениях.

Мы применим уравнение (4) к случаю диффузии частиц, первоначально, в момент $t=0$, сосредоточенных в плоскости $x=0$, при отсутствии внешних сил.

Так как диффузия обусловлена совершенно случайными перемещениями, то естественно ожидать, что распределение частиц по координате x будет выражаться в любой момент времени $t>0$ гауссовым законом ошибок

$$n = \beta e^{-\gamma x^2}, \tag{5}$$

где β и γ — некоторые функции t. Эти функции легко определяются подстановкой выражения (5) в уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

Мы получаем при этом, после некоторых упрощений:

$$\left(\frac{1}{\beta}\frac{d\beta}{dt} - \frac{d\gamma}{dt}x^2\right) n = D\,(4\gamma^2 x^2 - 2\gamma)\,n,$$

т. е. следовательно:

$$-\frac{d\gamma}{dt} = 4D\gamma^2 \quad \text{и} \quad \frac{d\beta}{dt} = -2\beta\gamma D.$$

Первое из этих уравнений дает:

$$\gamma = \frac{1}{4Dt}, \tag{5a}$$

после чего из второго получаем:

$$\beta = \frac{c}{\sqrt{t}} \tag{5b}$$

где c — постоянная.
Общее число частиц оказывается равным

$$\int_{-\infty}^{\infty} n dx = \beta \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = 2c\sqrt{\pi D}$$

и, как и следовало ожидать, от времени не зависит.

Принимая это общее число частиц за 1, т. е. полагая $c = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}}$, мы можем вычислить среднее значение какой-либо функции $f(x)$ от положения одной из диффундирующих частиц по формуле:

$$\overline{f(x)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} f(x)\, dx.$$

Полагая в частности $f(x) = x$ и x^2, находим:

$$\bar{x} = 0 \quad \text{и} \quad \overline{x^2} = 2Dt. \tag{6}$$

Эти результаты уже были получены нами ранее (гл. IX, § 6) совершенно другим путем.

Если в начальный момент $t = 0$ все частицы были сосредоточены в начале координат, то распределение их в последующие моменты может быть определено из уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rn)}{\partial r^2},$$

к которому сводится (4а) при отсутствии внешних сил, если концентрация n зависит лишь от расстояния $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Решение этого уравнения можно представить в виде:

$$n = \beta e^{-\gamma r^2},$$

аналогичном (5), при чем для γ получается прежнее выражение (5а), тогда как величина β оказывается обратно пропорциональной $t^{3/2}$.

Среднее значение какой-либо функции от расстояния r выражается при этом формулой:

$$\overline{f(r)} = \int_0^{\infty} n f(r)\, 4\pi r^2\, dr \Big/ \int_0^{\infty} n 4\pi r^2\, dr$$

или

$$\overline{f(r)} = \int_0^{\infty} e^{-\gamma r^2} f dr \Big/ \int_0^{\infty} e^{-\gamma r^2} dr.$$

Полагая здесь $f(r) = r^2$, получаем в частности:

$$\overline{r^2} = 6Dt. \tag{6a}$$

Этот результат непосредственно вытекает из формулы (6), если принять во внимание, что

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2}.$$

Заметим, что предыдущие результаты представляют полную аналогию с соотношениями, характеризующими флюктуации числа частиц в заданном элементе объема газа или раствора, поскольку речь идет о растворенных частицах, движущихся независимо друг от друга. При этом смещение x соответствует отклонению фактического числа частиц от его среднего значения $\bar{n}$ (ср. § 2, гл. III).

Соотношение (6), выведенное Эйнштейном в его теории броуновского движения, было использовано Перреном для экспериментального определения коэффициента диффузии D (при этом Перрен измерял под микроскопом перемещения частиц в горизонтальной плоскости, т. е. не зависящие от действия силы тяжести). Вычислив, далее, подвижность частиц q по формуле Стокса (2a) (радиус их a был измерен непосредственно), Перрен определил с помощью эйнштейнова соотношения (3) больцманову постоянную k и отсюда число Авогадро, т. е. число молекул в одной грамм-молекуле любого вещества. При этом он получил то же самое значение $6.06 \cdot 10^{23}$, как и с помощью первого метода, основанного на исследовании распределения коллоидных частиц по высоте.

В случае молекулярных растворов действие силы тяжести на частицы растворенного вещества обычно практически незаметно. В растворах электролитов, полностью или хотя бы частично диссоциированных на ионы, внешние силы, действующие на эти ионы, не влияя на молекулы растворителя, создаются *электрическим полем*. Обозначая напряженность последнего через E, а заряд иона через ε, мы имеем для действующей на ион внешней силы выражение:

$$F = \varepsilon E.$$

Если число ионов рассматриваемого сорта в единице объема равно n, то плотность электрического тока, обусловленного их «упорядоченным» движением, выражается формулой:

$$i = \varepsilon n u = \varepsilon n q \varepsilon E, \tag{7}$$

или

$$i = \sigma E, \tag{7a}$$

где $\sigma = \varepsilon^2 qn$ — «парциальная электропроводность» раствора, т. е. та доля его удельной электропроводности, которая зависит от этих ионов.

Подставляя вместо подвижности q коэффициент диффузии ионов по формуле (3), мы можем переписать выражение для парциальной электропроводности в виде

$$\sigma = \frac{\varepsilon^2 D}{kT} n. \tag{7b}$$

§ 2. Применение теории диффузии к газам; теплопроводность и вязкость газов

Предыдущие результаты применимы не только к обычным (жидким) растворам, но в равной мере и к газообразным растворам, т. е. к газовым смесям, в которых один компонент («растворитель») резко преобладает над остальными. Частным случаем подобных растворов являются слабо *ионизированные газы*. Коэффициент диффузии ионов или электронов, которые можно трактовать как посторонние частицы, растворенные в нейтральной газообразной среде, определяется той же формулой (6) или (6а), как и в случае растворов в жидкостях. Минимальным значением времени t является при этом средняя длительность свободного пробега ионов до столкновения их с одной из нейтральных молекул, а минимальным перемещением — средняя *длина* свободного пробега. Эти перемещения могут считаться минимальными в том смысле, что два последовательных перемещения этого рода не зависят друг от друга по направлению, а также, впрочем, и по длине.[1] Распределение свободных пробегов по длине определяется следующим образом. По определению средней длины свободного пробега (l) вероятность того, что рассматриваемая частица — ион или электрон, — независимо от ее предыдущей истории, испытает столкновение на пути dr, равна отношению $\frac{dr}{l}$. Обозначая через $\varphi(r)$ вероятность того, что она пройдет без столкновения расстояние r, мы можем представить вероятность столкновения на отрезке между r и $r+dr$ разностью $\varphi(r)-\varphi(r+dr)=-\frac{d\varphi}{dr}dr$. С другой стороны, эта вероятность должна выражаться произведением $\varphi(r)$ на $\frac{dr}{l}$.

Мы получаем, таким образом, следующее уравнение для определения функции φ:

$$-\frac{d\varphi}{dr}=\frac{\varphi}{l},$$

откуда

$$\varphi=e^{-\mu r},\quad \left(\mu=\frac{1}{l}\right). \tag{8}$$

Эта формула была впервые выведена Клаузиусом. Среднее значение какой-либо функции от длины свободного пробега r определяется формулой:

$$\overline{f(r)}=\int_0^\infty f\varphi\mu\,dr=\mu\int_0^\infty fe^{-\mu r}dr.$$

Полагая здесь $f(r)=r$, получаем $\bar{r}=\frac{1}{\mu}=l$, в соответствии с обычным определением *средней* длины свободного пробега.

При $f(r)=r^2$ предыдущая формула дает:

$$\overline{r^2}=2l^2. \tag{8а}$$

[1] Сказанное относится, строго говоря, лишь к ионам малых размеров и массы, т. е. к заряженным атомам и молекулам. В случае тяжелых ионов, образующихся путем присоединения к легким посторонних молекул (например, водяного пара), необходимо считаться с явлением «памяти», т. е. частичным сохранением первоначального направления движения иона после столкновения его с легкой частицей.

Подставляя это выражение в (6а) и заменяя t через τ (средняя длительность свободного пробега), получаем:

$$D=\frac{1}{3}\frac{l^2}{\tau} \tag{9}$$

или, так как $\frac{l}{\tau}=\bar{v}$ — средней скорости теплового движения рассматриваемых частиц (ионов):

$$D=\frac{1}{3}l\bar{v}. \tag{9а}$$

Заметим, что эти формулы применимы не только к диффузии ионов в слабо ионизированных газах, но, равным образом, и к диффузии нейтральных частиц (атомов и молекул), и притом как посторонних, т. е. образующих некоторую примесь к «основному» газу, играющему роль растворителя, так и частиц самого этого газа. В последнем случае вместо диффузии обычно говорят о «самодиффузии».

Если частицы газа ничем не отличаются друг от друга, кроме своей энергии w, и если среднее значение последней $\bar{w}=cT$, где c — теплоемкость, отнесенная к одной молекуле, меняется от одной точки к другой (точнее — от одного макроскопического элемента объема к другому), как это имеет место в случае неравномерно нагретого газа, то «самодиффузия» молекул газа приводит к *выравниванию его температуры*. Это выравнивание осуществляется путем перемешивания «горячих» частиц с «холодными», т. е. частиц, приходящих из участков с более высокой и более низкой температурой. Поток тепловой энергии в направлении падения (отрицательного градиента) температуры может быть вычислен при этом по формуле:

$$Q=-D\frac{\partial}{\partial x}(n\bar{w}),$$

аналогичной формуле (3b) для диффузионного тока (или формуле $i=-D\frac{\partial}{\partial x}(n\varepsilon)$ для плотности электрического тока, обусловленного ионами с зарядом ε). Если число частиц n в единице объема считать постоянным (что не вполне верно, так как в этом случае, при неодинаковости температуры, давление газа должно было бы быть также неодинаковым в различных точках), предыдущая формула принимает вид

$$Q=-Dn\frac{\partial\bar{w}}{\partial x} \quad \text{или} \quad Q=-Dnc\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{10}$$

Таким образом, поток тепла через единицу площади в направлении падения температуры пропорционален падению температуры на единицу расстояния (закон Фурье). Коэффициент пропорциональности

$$\varkappa=Dnc \tag{10а}$$

представляет собой коэффициент *теплопроводности* газа.

Если последний имеет одинаковую температуру, но охвачен некоторым упорядоченным или макроскопическим движением, скорость которого $\mathbf{u}$ меняется от точки к точке (в макроскопическом смысле),

то «самодиффузия» приводит к перемешиванию не «горячих» частиц с «холодными», а «быстрых» с «медленными».

Количество движения $\mathbf{G}_x$, переносимое за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к оси x, выражается при этом формулой:

$$\mathbf{G}_x = -D\frac{\partial}{\partial x}(nm\mathbf{u}),$$

а проекция его на какую-либо ось $x'(=x, y, z)$

$$G_{xx'} = -D\frac{\partial}{\partial x}(nmu_{x'}).$$

При неизменности n эта формула сводится к следующей

$$G_{xx'} = -D\rho\frac{\partial u_{x'}}{\partial x}, \tag{11}$$

где ρ — плотность газа. Коэффициент пропорциональности

$$\eta = D\rho \tag{11a}$$

называется «коэффициентом внутреннего трения» или *вязкостью газа* Если ось x' перпендикулярна к x, то количество движения (11) можно трактовать как меру *силы*, оказываемой друг на друга в направлении оси x' двумя соседними слоями газа, параллельными этой оси и перпендикулярными оси x, при наличии градиента скорости $u_{x'}$ в направлении x (рис. 27). Отождествление переносимого количества движения с силой основывается на равенстве изменения количества движения (в одном из слоев за счет или в пользу соседнего) импульсу силы за соответствующий промежуток времени, причем импульс силы, отнесенный к единице времени, равен самой силе.

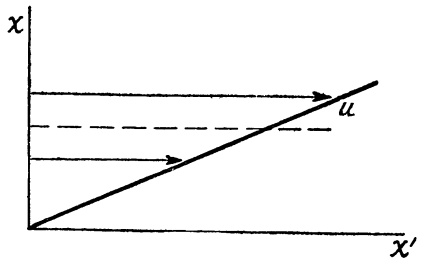


Рис. 27.

Необходимо отметить, что изложенное представление о силах трения в газах является хотя и наглядным, но весьма неточным. В самом деле, оно относится лишь к тому случаю, когда макроскопическое движение газа происходит в направлении, перпендикулярном к направлению изменения скорости: сила трения сводится при этом к *касательному напряжению* (11). Если же направление скорости x' совпадает с направлением ее градиента x, то вместо касательного напряжения мы получаем *нормальное* напряжение

$$G_{xx} = -\eta\frac{\partial u_x}{\partial x}, \tag{11b}$$

аналогичное обычному гидростатическому давлению.

Это нормальное напряжение, связанное с вязкостью, играет существенную роль при распространении звуковых колебаний в газе, обусловливая *затухание* последних, т. е. уменьшение их амплитуды.

Колебания, происходящие в направлении оси x и распространяющиеся в том же направлении, определяются уравнением:

$$\rho_0 \frac{\partial u_x}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(p + G_{xx}),$$

которое получается из соответствующего уравнения § 4 главы II заменой давления p на $p + G_{xx}$. Отбрасывая индекс x, имеем, следовательно, согласно (11b),

$$\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{12}$$

или, в связи с уравнением сплошности $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial u}{\partial x} = 0$ и соотношением $p = \frac{kT}{m}\rho = c^2\rho$, где $c = \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{1}{3}\overline{v^2}}$ — скорость звука в изотермических условиях и при отсутствии вязкости (ср. гл. II, § 5):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\eta}{\rho_0} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \tag{12a}$$

В случае гармонических колебаний, определяемых в отношении зависимости скорости от времени, множителем $e^{i\omega t}$ (частота $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, период $\tau = \frac{1}{\nu}$), можно заменить дифференцирование по времени умножением на $i\omega$. Мы получаем при этом:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\omega^2 u = \left(c^2 + i\omega \frac{\eta}{\rho_0}\right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Это уравнение решается формулой:

$$u = u_0 e^{i(\omega t - kx)},$$

где

$$k = \frac{\omega}{\sqrt{c^2 + \frac{\eta i \omega}{\rho_0}}} = k' - ik''$$

представляет собой комплексное волновое число. Мнимая часть его (k'') характеризует затухание волн. Затухание это практически ликвидирует волнообразный характер движения, когда величина $\frac{\omega\eta}{\rho_0}$ становится сравнимой с c^2.

Полагая

$$\frac{\eta}{\rho_0} = D = \frac{1}{3} l\overline{v} = \frac{1}{3}\overline{v^2}\tau_0,$$

где τ_0 — средняя длительность свободного пробега (индекс 0 прибавлен для того, чтобы отличить ее от периода колебаний τ) и, далее, $c^2 = \frac{1}{3}\overline{v^2}$, получаем следующее условие для частоты ω колебаний, способных распространяться волнообразно:

$$\frac{1}{3}\overline{v^2}\tau_0 \omega \ll \frac{1}{3}\overline{v^2} \quad \text{или} \quad \tau \gg \tau_0.$$

Таким образом, средняя длительность свободного пробега представляет собой минимальное значение периода звуковых колебаний, способных распространяться в газе. Так как скорость распространения c сравнима со скоростью теплового движения $\bar{v}$, то соответствующая минимальная длина волны $\lambda = c\tau_0$ определяется средней длиной свободного пробега $l = \bar{v}\tau_0$. В воздухе при нормальном давлении эта длина составляет около 10^{-5} см.

Так как длина свободного пробега l обратно пропорциональна числу молекул n в единице объема, то коэффициенты теплопроводности (10) и вязкости (11а) не должны зависеть от плотности (или давления) газа, определяясь, так же, как и скорость звука, исключительно его температурой. Этот закон, установленный теоретически Максвеллом, находится в полном согласии с опытными данными для не слишком разряженных газов.

Он утрачивает силу лишь для крайне разреженных газов, когда длина свободного пробега становится сравнимой с линейными размерами сосуда, содержащего газ.

§ 3. *Тепловое движение и коэффициент диффузии в жидкостях*

В случае газов коэффициент диффузии ионов или каких-либо других примесей и коэффициент «самодиффузии» могут быть вычислены, исходя из размеров и числа молекул.

В случае разбавленных растворов в жидкой или твердой среде подобное вычисление требует предварительной разработки вопроса о характере теплового движения как растворенных частиц, так и частиц растворителя.

Этим вопросом мы займемся более подробно в одной из следующих глав (см. главу XVI), а покамест разберем его лишь в самых общих чертах.

Жидкости принято обычно сравнивать с газами и трактовать их как газы, сильно сжатые «внутренним давлением», т. е. взаимным сцеплением их частиц. Подобное сближение жидкостей с газами имеет, однако, весьма поверхностное основание, во-первых, в текучести жидкостей и, во-вторых, в возможности применить к ним, наравне с газами (хотя, конечно, значительно менее точным образом), уравнение Ван-дер-Ваальса. Особенно существенным с этой точки зрения является факт существования критической температуры, выше которой различие между жидкой и газообразной фазами исчезает. Не подлежит сомнению, что при высоких температурах, близких к критической, жидкости на самом деле становятся «газоподобными».

Столь же несомненно, однако, что при низких температурах, близких к температуре кристаллизации, жидкости гораздо более сходны с твердыми телами, чем с газами.

Следует, прежде всего, отметить тот факт, что многие жидкости способны без кристаллизации переходить в твердое аморфное состояние, связанное с жидким непрерывным рядом переходных состояний, характеризуемых повышением вязкости (сначала постепенным, а затем, очень резким). Стеклообразные, т. е. аморфные твердые тела можно фактически трактовать, как переохлажденные жидкости.

Далее, междучастичные расстояния в жидкостях имеют такой же порядок величины, как и в соответствующих твердых телах — аморфных или кристаллических; изменение объема твердых тел при плавлении чрезвычайно мало; например, у металлов оно составляет

в среднем около 3%. Вместе с тем сравнительно мало меняется и теплоемкость, а также и большинство других тепловых свойств (коэффициент расширения и т. д.)

Совершенно очевидно, что при таких обстоятельствах и тепловое движение в жидкостях, особенно в простейших жидкостях, как, например, расплавленные металлы, должно приближаться к тепловому движению в соответствующих твердых телах в гораздо большей степени, нежели в газах. Мы должны, следовательно, представить себе, что тепловое движение атомов ртути, например, в жидком состоянии этого вещества имеет в общих чертах такой же самый характер колебаний около некоторых (относительных) положений равновесия, как и в твердом состоянии.

Для того, чтобы объяснить текучесть жидкостей, составляющую основное отличие их от твердых тел, мы должны лишь допустить, что эти «положения равновесия» не остаются неизменными, как в твердых телах, но постепенно и притом сравнительно медленно перемещаются. Каждый атом жидкой ртути, поколебавшись некоторое время около определенного среднего положения в окружении определенных соседних атомов, рано или поздно вырывается из этого окружения и сразу же попадает в новое окружение, соответствующее новому положению равновесия, находящемуся по соседству со старым на расстоянии того же порядка величины, как и междуатомные расстояния. Само собой разумеется, что подобные скачкообразные перемещения отдельных атомов должны сопровождаться некоторым перераспределением окружающих атомов, что не устраняет, однако, возможности более или менее независимого перемещения разных атомов по всему объему жидкости. Заметим, что эти перемещения приводят к постепенному перемешиванию атомов, совершенно так же, как и в случае газообразных тел.

Таким образом, различие между твердой и жидкой фазой ртути (или какого-нибудь другого простого вещества) может быть сведено к тому, что в твердой фазе атомы ведут «оседлый» образ жизни, будучи раз навсегда связаны с определенными положениями равновесия, тогда как в жидкой фазе они ведут «бродячий» образ жизни, не засиживаясь долго на одном и том же месте.

Различие это не может, конечно, иметь абсолютного значения. Легко себе представить непрерывную гамму переходов от совершенно оседлого образа жизни, характерного для идеального твердого тела, вплоть до абсолютно бродячего, характеризующего жидкость при температуре выше критической, т. е. в состоянии, принципиально не отличимом от газообразного. Эти переходные ступени характеризуются длительностью пребывания на одном и том же месте, т. е. длительностью колебаний около одного и того же положения равновесия, или еще проще — *средним числом подобных колебаний.*

В идеальном твердом теле это число равно бесконечности, а в идеальной жидкости выше критической температуры, т. е., в сущности, в газе, оно равно нулю (или, вернее, 1). Во всякой же реальной жидкости оно может иметь любое промежуточное значение. Если это значение очень велико, то жидкость превращается практически в твердое тело с аморфным, т. е. неправильным, строением («переохлажденные жидкости», стекла).

Следует, впрочем, заметить, что металлические тела до сих пор не удавалось получить в твердом аморфном состоянии, которое встре-

чается лишь в случае химически сложных тел. Тот факт, что эти тела также обладают известной, хотя и малой, *текучестью*, убедительно свидетельствует о том, что и в этом случае частицы — молекулы — не сидят на одном месте, но сравнительно медленно перемещаются от одного положения равновесия к другому, перемешиваясь друг с другом.

Мы предполагали выше, что в типичном, т. е. *кристаллическом*, твердом теле атомы ведут совершенно оседлый образ жизни, т. е. колеблются всегда около одних и тех же (относительных) положений равновесия, образующих узловые точки некоторой правильной пространственной решетки. Это представление является, однако, не совсем правильным. Опыт показывает, что и в кристаллических телах атомы обладают некоторой подвижностью, обычно чрезвычайно малой, но быстро возрастающей с повышением температуры. Это заключение вытекает, во-первых, из того факта, что в кристаллических решетках наблюдается явление *диффузии*, т. е. внедрение атомов одного сорта в среду, образованную атомами другого сорта. Подобное внедрение может осуществляться либо путем замещения одних атомов другими (Platzwechsel), либо же путем размещения иноплеменных атомов в междуузлиях решетки, т. е. в промежутках между атомами последней, либо, наконец, путем возникновения в кристаллической решетке свободных вакансий, или «дырок», способных перемещаться из одного узла в соседний (см. гл. XVI, § 1).

С явлением диффузии тесно связано другое явление, наблюдающееся *у ионных кристаллов*, а именно *ионная проводимость*, т. е. движение ионов (обычно наиболее маленьких) под действием внешнего электрического поля. Эта электропроводность может быть объяснена частичной *диссоциацией* кристалической решетки, т. е. срывом соответствующих ионов (например, ионов натрия в случае селитры и каменной соли) из их положений равновесия в узлах решетки и перемещением из одного «междуузлия» к другому. К этому следует прибавить движение вакантных узлов или «дырок» путем замещения их одним из соседних ионов соответствующего знака, т. е. того же знака, как и у иона, удалением которого образована рассматриваемая дырка.

Таким образом и в кристаллическом теле часть атомов ведет бродячий образ жизни; каждый атом, колеблющийся около какого-либо узла кристаллической решетки, в конце концов срывается со своего места и начинает бродить по всему кристаллу совершенно таким же образом, как и в случае жидкого тела, но лишь значительно медленнее, — пока, наконец, не попадет на какое-либо также странствующее свободное место, и на сравнительно длительный промежуток времени вновь не перейдет к оседлой жизни.

Представление о «кочевом» движении частиц в жидкостях, а отчасти и в твердых телах, является своего рода синтезом представления о колебательном движении около неизменного положения равновесия, относящегося к «идеальному» твердому телу, и представления о поступательном движении, относящегося к идеальному газу.

Это синтезирующее представление без труда поддается приближенной количественной формулировке, по крайней мере в случае простых одноатомных веществ.

Примем во внимание один из атомов подобной жидкости («свой» или «чужой» — безразлично) и будем трактовать его «как пробную

частицу», а силовое поле, обусловленное окружающими атомами, — как внешнее. Это поле можно представлять себе как совокупность большого числа «потенциальных ямок», т. е. минимумов потенциальной энергии, расположенных на расстояниях того же порядка, как и расстояния между соседними атомами. Эти минимумы отделены друг от друга перевалами, соответствующими максимальным значениям потенциальной энергии.

Таким образом, силовое поле, в котором движется пробная частица, представляет собой потенциальный рельеф, который в случае одного измерения может быть схематизирован зубчатой линией (рис. 28). Высота зубцов ΔU является мерой кинетической энергии, которую пробная частица, находясь в одной из «ям», должна приобрести для того, чтобы иметь возможность перескочить в одну из соседних ям. Мы можем предположить, что эту энергию она приобретает на весьма короткое время τ_0, в течение которого она перескакивает на расстояние отделяющее одну яму от соседней, после чего она отдает эту энергию окружающим частицам и застревает в новой яме, в среднем на некоторое время τ.

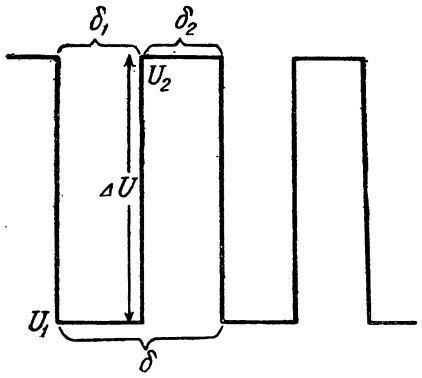


Рис. 28.

Время τ_0 можно рассматривать как среднюю длительность переселения частицы из одной «квартиры» в соседнюю, т. е. длительность ее пребывания в промежуточном положении, соответствующем ширине зубца δ_2, а время τ — как среднюю длительность пребывания в одной из ям, в участке, шириной δ_1.

Исходя из пропорциональности между длительностью какого-либо состояния и его вероятностью, определяемой величиной потенциальной энергии по формуле Больцмана, мы получаем следующее равенство:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\Delta V_2}{\Delta V_1} \frac{e^{-\frac{U_2}{kT}}}{e^{-\frac{U_1}{kT}}} = \frac{\Delta V_2}{\Delta V_1} e^{-\frac{\Delta U}{kT}},$$

где $\Delta U = U_2 - U_1$, а ΔV_1 и ΔV_2 — элементы объема, соответствующие участкам δ_1 и δ_2 на одномерной диаграмме. Эти элементы объема можно считать раными по порядку величины и положить просто $\frac{\tau_0}{\tau} = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, т. е.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{13}$$

Установить точное значение времени τ_0 не представляется возможным. Его можно, однако, оценить следующим образом. Средняя скорость частиц газа, находящегося в произвольном силовом поле, как известно, не зависит от их положения (ср. гл. II, § 1). Отсюда следует, что прохождение частицы через водораздел δ_2 между двумя соседними ямками должно проходить в среднем, с той же самой

скоростью, как и колебательное движение ее во время оседлой жизни в одной из ямок. Таким образом,

$$\frac{\delta_2}{\tau_0} \approx \bar{v} \approx \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

или приближенно

$$\tau_0 \approx \frac{\delta}{v} \approx \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}. \tag{13a}$$

Заметим, что, находясь в одной из ямок, частица колеблется таким образом, что средняя кинетическая энергия ее $\frac{1}{2} m\overline{v^2}$ равна средней потенциальной энергии $\frac{1}{2} \gamma \overline{\xi^2}$, где ξ обозначает смещение из положения равновесия. Полагая здесь $\gamma = \frac{4\pi^2 m}{\tau_0}$, где τ_0 период колебаний [ср. формулу (15b) гл. V], получаем:

$$\frac{4\pi^2}{\tau_0^2} m\overline{\xi^2} = mv^2$$

или, следовательно,

$$\tau_0 = \frac{2\pi\xi}{v}.$$

Отсюда видно, что при средних температурах, когда амплитуда тепловых колебаний ξ составляет, примерно, 1/10 междуатомных расстояний, время τ_0, определяемое формулой (13a), имеет порядок 10^{-13} сек., т. е. приблизительно совпадает с периодом колебаний частицы в одном из положений равновесия.

Предыдущие соображения относятся только к *простейшим* частицам, т. е. отдельным атомам. В случае твердого или жидкого тела, образованного сложными молекулами, наряду с перемещением последних, как целых (на относительно малые расстояния) возможно также их «парциальное перемещение», т. е. независимое перемещение отдельных атомов, их составляющих, которое предполагает наличие, в каждый момент времени, частичной диссоциации молекул на атомы. С этой точки зрения, химически сложные тела в твердом и жидком состоянии все время перестраиваются, непрерывно разрушаясь и восстанавливаясь; в каждый момент они состоят из «обрывков» целых молекул, между которыми блуждают отдельные атомы или небольшие атомные группы, отделившиеся от одних молекул и присоединяющиеся к другим.

Возвращаясь к простым телам, заметим, что отношение $\frac{\delta}{\tau + \tau_0}$ представляет собой среднюю скорость перемещения атома в жидкости. Так как при обычных условиях время τ_0 очень мало в сравнении с τ, то эту скорость можно представить в виде:

$$\frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{kT}}, \tag{14}$$

или, согласно формуле (13a),

$$\frac{\delta}{\tau} = \bar{v} e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{14a}$$

Таким образом, средняя скорость передвижения частиц в жидкости примерно в $e^{\frac{\Delta U}{kT}}$ раз меньше истинной скорости их теплового движения при соответствующей температуре.

Для коэффициента диффузии частиц мы, согласно (6а), имеем формулу:

$$D=\frac{\delta^2}{6\tau}. \tag{15}$$

Подставляя сюда выражение τ из (13), получаем

$$D=\frac{\delta^2}{6\tau_0}\,e^{-\frac{\Delta U}{kT}}=D_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{15а}$$

Таким образом, температурная зависимость коэффициента диффузии в жидкости определяется в основном множителем $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$. Множитель $D_0=\frac{\delta^2}{6\tau_0}$ имеет приблизительно постоянное значение и по порядку величины совпадает с коэффициентом диффузии (или самодиффузии) частиц в газе при длине свободного пробега $l\approx\delta$. Это соответствует газу, сжатому фактически до объема жидкости.

Формула (15а) показывает, что при повышении температуры коэффициент диффузии D постепенно приближается к «газовому» значению, что соответствует постепенному превращению жидкости в сильно сжатый газ. Наоборот, при понижении температуры коэффициент диффузии, так же как и средняя скорость перемещения частиц, стремится к нулю. Движение частиц все более и более утрачивает свой кочевой характер, и поведение их приближается к тому совершенно оседлому образу жизни, который соответствует идеальному твердому телу.

Таким образом, изложенная теория оказывается применимой не только к жидкому состоянию тел, но также и к газообразному и твердому, рассматриваемым как две предельные формы жидкого состояния.

Зная коэффициент диффузии рассматриваемых частиц, можно вычислить их подвижность q, т. е. скорость, приобретаемую ими в каком-либо внешнем силовом поле, с помощью эйнштейнова соотношения (3).

Подвижность эта оказывается равной D/kT, т. е.

$$q=\frac{\delta^2}{6\tau_0 kT}e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{16}$$

Зависимость ее от температуры определяется, следовательно, в основном, тем же множителем $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, как и в случае диффузии.

Если рассматриваемые частицы являются ионами с зарядом ε в количестве n на единицу объема раствора (в жидкой или твердой среде), то соответствующая им парциальная электропроводность равна

$$\sigma=n\varepsilon^2 q=\frac{n\varepsilon^2\delta^2}{6\tau_0 kT}e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{16а}$$

§ 4. Вязкость жидкостей

В случае коллоидных частиц шарообразной формы подвижность может быть вычислена, как мы видели выше, по формуле Стокса (2а). С некоторой натяжкой эта формула может быть применена к частицам молекулярных размеров, в частности, к молекулам растворенных веществ, или даже, если угодно, к *частицам самого растворителя.* При этом коэффициент диффузии приобретает смысл коэффициента «самодиффузии», а радиус частиц a может быть отождествлен, по порядку величины, с междучастичным расстоянием δ. Приравнивая друг другу «макроскопическое» выражение

$$q = \frac{1}{6\pi\eta a} \approx \frac{1}{6\pi\eta\delta}$$

и «микроскопическое» (16), мы получаем возможность вычислить *коэффициент вязкости* жидкости по формуле

$$\eta = \frac{kT}{\delta^3}\tau = \frac{kT}{\delta^3}\tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{17}$$

Заметим, что δ^3 представляет собой объем, приходящийся на одну частицу жидкости, следовательно $\frac{1}{\delta^3} = n_0$ равно числу частиц жидкости в единице объема. Таким образом, величину $\frac{kT}{\delta^3} = n_0 kT$ можно трактовать как давление, которое производила бы жидкость в том случае, если бы при той же плотности она вела себя как идеальный газ.

Формула (17) находится в удовлетворительном согласии с опытными данными, правильно передавая тот основной факт, что вязкость жидкостей уменьшается с повышением температуры, в противоположность газам, у которых она при этом возрастает. Это отличие не является, однако, принципиальным. При очень высоких температурах, когда множитель $e^{\frac{\Delta U}{kT}}$ обращается в 1, формула (17) сводится к следующей:

$$\eta = \frac{kT}{\delta^3}\tau_0.$$

и дает медленное *возрастание* вязкости с температурой, так же как и в случае газов. Более того, как легко убедиться, она в этом случае оказывается практически тождественной с формулой (11а) для коэффициента вязкости газа, имеющего ту же самую плотность, как и рассматриваемая жидкость.

В самом деле, заменяя $\frac{1}{\delta^3}$ через n и kT через mv^2, имеем:

$$\eta = n \cdot mv^2\tau_0$$

или, полагая $v\tau^0 = \delta$ и $m \cdot n = \rho$,

$$\eta = \delta v \rho,$$

что, с точностью до несущественного численного множителя, совпадает с формулой (11а) при $l = \delta$.

Формулу (17) можно вывести более непосредственным образом, не прибегая к макроскопической формуле Стокса, приложимость которой к молекулярным частицам возбуждает вполне законные сомнения. Для этого необходимо рассмотреть несколько подробней *механизм* вязкости жидкостей или, точнее, механизм их *текучести*, так как вязкость проявляется именно при течении жидкостей с неодинаковой скоростью в разных точках.

Каким образом можно представить себе подобное течение в жидком теле с точки зрения изложенных выше представлений о характере теплового движения?

Если рассматривать жидкость в течение времени t, которое мало в сравнении со средним временем оседлой жизни частиц τ, то никакой «текучести» жидкость не обнаружит. Она будет вести себя как идеальное твердое тело, частицы которого связаны с неизменными (за время t) положениями равновесия и которое может испытывать лишь упругие деформации сжатия и *сдвига*. Эта, при обычных условиях не проявляющаяся, «твердость» жидкостей может быть обнаружена при действии на них внешних сил, быстро колеблющихся по величине и направлению, например, сил, гармонически колеблющихся с периодом $t \ll \tau$.

С этой точки зрения мы должны ожидать, что в жидкостях, так же как и в твердых телах, возможны поперечные упругие колебания, но лишь такие, период которых того же порядка величины или короче, чем время τ, в течение которого атомы остаются связанными с одним и тем же положением равновесия. Подобные «ультразвуковые» поперечные волны в обычных жидкостях до сих пор не наблюдались, по всей вероятности, вследствие недостаточно высокой частоты колебаний.

Впрочем, вместо того, чтобы уменьшать период колебаний, можно увеличить время τ (играющее роль так называемого времени «релаксации») путем понижения температуры.

Как уже указывалось выше, мы переходим, таким образом, к аморфным телам, в которых поперечные колебания могут происходить и распространяться столь же хорошо, как и в телах кристаллических, но лишь с несколько большим затуханием, — тем большим, чем меньше τ, т. е. чем меньше вязкость. Совсем другая картина получается в том случае, если воздействовать на жидкость силой, колеблющейся с периодом $t \gg \tau$ и, в частности, действующей все время в одном и том же направлении. В течение времени τ (точнее, промежутка времени, в *среднем* равного τ) каждая частица жидкости перескочит из одного положения равновесия в соседнее. При отсутствии внешней силы эти перемещения распределяются (по разным направлениям) *совершенно беспорядочным образом*, как во времени (для одной и той же частицы), так и в пространстве (для всей совокупности частиц). Поэтому общий результат их, в смысле изменения внешней формы жидкости (если отвлечься от флюктуаций), оказывается равным нулю. При наличии внешних сил, постоянных во времени, положение существенным образом изменяется. В этом случае последовательные перемещения одной и той же частицы приобретают некоторую упорядоченность или направленность, совершенно так же, как это имеет место в случае ионов, движущихся в жидкости под действием электрических сил.

Эти дискретные элементарные перемещения, следующие друг за другом через чрезвычайно короткие промежутки вре-

мени, *сливаются для наблюдателя в практически непрерывное* течение.

Рассмотрим для простоты внешние силы, сводящиеся к касательному напряжению F_{xy}, действующему в направлении горизонтальной оси x на свободную верхнюю поверхность жидкости, перпендикулярную к оси y, при неподвижности ее нижнего слоя, прилегающего к дну сосуда. В результате, частицы верхнего слоя жидкости начнут перемещаться по отношению к частицам следующего (прилежащего) слоя с некоторой средней скоростью u'_x в направлении приложенной силы. При этом частицы этого второго слоя будут увлекаться ими и, в свою очередь, будут двигаться с тою же самой скоростью u'_x по отношению к частицам следующего — третьего — слоя. Движущей силой будет все та же сила F_{xy}, действующая на единицу поверхности верхнего слоя и передающаяся тем же механизмом, как и в случае упругих *твердых* тел, от слоя к слою.

Обозначая среднее расстояние между соседними частицами через δ, мы видим, что результирующая скорость верхнего слоя жидкости по отношению к нижнему будет равна $u'_x \frac{h}{\delta}$, где h — расстояние между ними. Отношение $\frac{u'_x}{\delta}$ представляет собой при этом не что иное, как *градиент скорости* $\frac{du'_x}{dy}$ в направлении y, перпендикулярном к направлению движения x.

Скорость u'_x частиц верхнего слоя, на который сила действует непосредственно, по отношению к следующему может быть вычислена по формуле:

$$u'_x = qf_x,$$

где $f_x = F_{xy}\delta^2$ — внешняя сила, действующая на одну частицу (площадь, приходящаяся на одну частицу, равна δ^2). Разделяя предыдущее равенство на δ и заменяя $\frac{u'_x}{\delta}$ через $\frac{du_x}{dx}$, мы получаем таким образом

$$\frac{du_x}{dy} = \delta q F_{xy} \quad \text{или} \quad F_{xy} = \eta \frac{du_x}{dy}, \tag{18}$$

где

$$\eta = \frac{1}{\delta q}. \tag{18а}$$

Уравнение (18) выражает известный закон вязкого течения жидкостей, причем η представляет собой не что иное, как коэффициент вязкости. Выражение (18а), определяющее его через подвижность и междучастичное расстояние, практически совпадает со стоксовым соотношением (2а), отличаясь от него лишь отсутствием множителя 6π и заменой a на δ (и то и другое не меняет порядка величины η).

Подставляя в (18а) выражение (16) для q, получаем с точностью до численного множителя порядка 10 прежнюю формулу (17).

Вопрос о вязкости жидкостей можно решить еще несколько другим путем, основанном на комбинации *текучести* жидкостей, характеризуемой формулой (18), и их *твердости*, обычно замаскированной этой текучестью, но проявляющейся при действии очень кратковременных или достаточно быстро колеблющихся сил. Заметим, что у твердых аморфных тел, которые, как уже упоминалось выше, можно тракто-

вать, как переохлажденные жидкости, на первый план выступает именно «твердость», т. е. упругое сопротивление изменению формы, маскирующее их текучесть. Эта точка зрения, примиряющая противоположность между твердым и жидким состоянием, по крайней мере в случае аморфных тел, была впервые развита еще Максвеллом в 70-х годах прошлого века.

Математически эта теория «упруго-вязкого» аморфного состояния формулируется следующим образом. Обозначим деформацию тела, например, его скашивание (при сдвиге), через s, а соответствующую силу, отнесенную к единице площади, через F. В случае идеального твердого тела, обладающего упругостью формы, но лишенного текучести, зависимость F от s определяется формулой

$$F = Gs, \tag{19}$$

где G — так называемый модуль сдвига.

В случае идеально-жидкого тела эта зависимость заменяется следующей:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{\eta} F, \tag{19a}$$

где $\frac{ds}{dt}$ — скорость изменения s со временем, а η — коэффициент вязкости. Дифференцируя уравнение (19) по t, имеем:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dF}{dt}. \tag{19b}$$

Поведение упруго-вязкого тела можно описать по Максвеллу уравнением:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dF}{dt} + \frac{1}{\eta} F, \tag{20}$$

которое получается путем сложения выражений (19a) и (19b) для $\frac{ds}{dt}$.

Из этого уравнения вытекает, что при внезапной остановке деформации на определенном значении, сила, или, вернее, напряжение F не исчезает мгновенно (как в случае идеальной жидкости) и не застывает на своем предельном значении F_0 (как в случае идеального твердого тела), но изменяется согласно уравнению:

$$\frac{1}{G} \frac{dF}{dt} + \frac{1}{\eta} F = 0,$$

решение которого имеет вид:

$$F = F_0 e^{-\frac{Gt}{\eta}}. \tag{20a}$$

Таким образом, напряжение F спадает со временем к нулю по показательному закону. Такое спадание называется *релаксацией*.

Промежуток времени

$$\tau = \frac{\eta}{G}, \tag{21}$$

в течение которого напряжение ослабевает в $e = 2.718\ldots$ раза, называется *временем релаксации*.

Опыт показывает, что модуль сдвига твердого аморфного тела является величиной, практически не зависящей от температуры, и что коэффициент вязкости жидкостей с повышением температуры быстро убывает. Экстраполируя эти результаты, мы можем высказать предположение, что у жидкостей модуль сдвига, характеризующий упругость их формы, имеет численное значение такого же порядка величины, как у соответствующих (аморфных) твердых тел, т. е., другими словами, что жидкость обладает твердостью в той же мере, как и твердое тело. Однако эта твердость жидкостей при обычных условиях замаскирована их большой текучестью, т. е. малой вязкостью, или, что то же самое, согласно уравнению (21), — малостью времени релаксации.

Время релаксации, определяемое этим уравнением, представляется естественным отождествить со временем оседлого существования частиц жидкости в одном и том же положении равновесия, определяемом формулой (13). В самом деле, исчезновение упругих напряжений в теле при внезапной остановке макроскопической деформации на некотором постоянном значении должно, очевидно, обусловливаться перераспределением частиц путем перехода из одних положений в соседние, на что требуется время порядка длительности их оседлой жизни.

Если считать время релаксации теоретически определенным формулой (13), то формулу (21) можно рассматривать как новое теоретическое определение вязкости жидкости (или аморфного твердого тела).

Подставляя (13) в (21), получаем выражение:

$$\eta = G\tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}, \tag{21a}$$

которое отличается от формулы (17) заменой «газовой упругости» $p = \frac{kT}{\delta^3} = n_0 kT$ «твердой» упругостью, или, точнее, характерным для твердых тел модулем сдвига G.

Опытные данные показывают, что вязкость большинства жидкостей может быть представлена формулой вида (21а) при независимости коэффициента $G\tau_0$ от температуры. Если положить $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек, то для модуля сдвига G получаются значения, примерно, в 100 раз меньшие тех, которые относятся к твердым телам. Это уменьшение G связано, повидимому, с «рыхлостью» структуры жидкостей при обычных (малых) давлениях.

В случае большинства жидкостей энергия ΔU оказывается одного порядка величины со скрытой теплотой плавления (на одну молекулу). При температурах, не слишком далеких от температуры плавления, отношение $\frac{\Delta U}{kT}$ оказывается поэтому равным, примерно, 4—5, что соответствует $e^{\frac{\Delta U}{kT}} \approx 100$. Отсюда следует, что при этих условиях частицы жидкости совершают около одного и того же положения равновесия в среднем примерно по 100 колебаний. При понижении температуры это число чрезвычайно быстро возрастает.

Мы рассматривали до сих пор лишь ту обычную вязкость жидкостей, которая связана с деформацией *сдвига* или *течения* и которая определяет соотношение между скоростью этого течения и тангенциальными напряжениями. Наряду, однако, с этой «поперечной» вязкостью, во всякой сжимаемой жидкости должна существовать еще

другая «продольная» вязкость, связанная с деформацией всестороннего *сжатия* или *растяжения* и определяющая отношение между скоростью изменения этой деформации и связанным с ней *нормальным* напряжением. В случае газообразных тел эта продольная вязкость, проявлявшаяся в затухании продольных (звуковых) волн, характеризуется тем же самым коэффициентом η, как и поперечная вязкость. В случае жидкостей оба коэффициента вязкости — поперечный η и продольный μ — совершенно отличны друг от друга по своей природе (продольный коэффициент вязкости связан с изменением не только степени, но и характера упаковки частиц при сжатии и расширении тела). Продольный коэффициент вязкости, в случае жидкостей, состоящих из сложных молекул, оказывается обычно в несколько десятков, а иногда и сотен раз больше, чем поперечный.

Продольный коэффициент вязкости жидкостей может быть связан с их модулем сжимаемости K соотношением, совершенно аналогичным (21) или (21а). При этом, однако, необходимо исходить не из уравнения (20), а из уравнения

$$F=Kx+\mu\frac{dx}{dt}, \tag{22}$$

получающегося путем приравнивания нормального напряжения сумме упругой и вязкой частей, соответствующих величине деформации (сжатия или растяжения) x и ее скорости $\frac{dx}{dt}$. При выводе уравнения (20) мы, напротив, представили деформацию сдвига — или, вернее, ее скорость — как сумму упругой и вязкой частей, обусловленных действием одной и той же (переменной во времени) силы. Это различие вытекает из того обстоятельства, что в случае постоянного тангенциального напряжения жидкость должна течь с постоянной скоростью по формуле $\eta\frac{ds}{dt}=F$, которая непосредственно получается из (20), между тем как в случае постоянного нормального напряжения жидкость должна испытывать деформацию сжатия или растяжения постоянной величины, определяемую формулой $Kx=F$.

При внезапном исчезновении нормального напряжения (в момент $t=0$) деформация s исчезает не мгновенно, а «релаксирует», согласно уравнению

$$Ks+\mu\frac{dx}{dt}=0,$$

т. е. по формуле

$$x=x_0 e^{-\frac{K}{\mu}t}, \tag{22а}$$

совершенно аналогичной (20а).

Время релаксации $\tau=\frac{\mu}{K}$ для объемных (продольных) деформаций должно, вообще говоря, отличаться от времени релаксации $\frac{\eta}{G}$ для сдвиговых (поперечных) деформаций как по численному значению, так и в отношении температурной зависимости. Однако, вопрос этот в настоящее время еще совершенно не изучен ни теоретически, ни экспериментально.

ГЛАВА XIII

ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

§ 1. Адсорбция газов на поверхности твердых тел

Если над поверхностью твердого или жидкого тела находится газообразное вещество, не являющееся его паром, то это вещество частично растворяется внутри тела, частично же адсорбируется на его поверхности.

Адсорбированные частицы могут при этом находиться на относительно больших расстояниях друг от друга, образуя нечто вроде «поверхностного» или двухмерного газа, или же образовывать конденсированный мономолекулярный слой, напоминающий жидкость или твердое тело. Густота или поверхностная концентрация адсорбированного слоя зависит от взаимодействия между частицами адсорбента, т. е. адсорбирующего тела, и адсорбированного вещества, от давления (плотности) газа и от температуры. Но, во всяком случае, она, как впервые показал Лангмюир, не может превышать максимума, соответствующего сплошному мономолекулярному слою. Полимолекулярный слой может образоваться только в том случае, если температура системы ниже температуры конденсации газообразной фазы, которая при этом конденсируется до тех пор, пока плотность остающегося газа не достигает величины, соответствующей насыщению, т. е. равновесию с выпадающей жидкой или твердой фазой.

Как уже упоминалось выше, наряду с адсорбцией на поверхности твердого или жидкого тела, частицы газа могут проникать внутрь последнего, поглощаясь им, или, что то же, растворяясь им. Таким образом, при рассмотрении адсорбированного слоя нужно учитывать, строго говоря, обе фазы — газообразную, с одной стороны, и твердую (или жидкую) — с другой, трактуя адсорбированный слой, как пограничный в смысле общей теории гетерогенных систем, изложенной в главе VIII.

В этом параграфе мы будем, однако, предполагать, что газ совершенно не растворяется в твердом или жидком теле и трактовать поверхность последнего S как непроницаемую твердую стенку. Это представление оправдывается в большинстве интересных для практики случаев (например, при адсорбции разных газов на поверхности металлов).

Поверхностный слой всякой жидкости или твердого тела можно, если угодно, также рассматривать как адсорбированный на предыдущем слое. Это представление является, как мы увидим ниже, весьма полезным для определения упругости насыщенного пара, находящегося в статистическом равновесии с данным телом.

Обозначим общее число частиц, могущих находиться в том или ином состоянии — газообразном или адсорбированном, — через N, объем газа через V, а поверхность адсорбента (стенок) — через S. Адсорбирующее действие этой поверхности обусловливается, очевидно, притяжением, оказываемым образующими ее частицами на частицы газа. Этому притяжению, которое, впрочем, при очень маленьких расстояниях порядка «размеров» частиц переходит в отталкивание, соответствует потенциальная энергия U_0 того же типа, как и в случае взаимодействия двух частиц, т. е. характеризуемая в смысле своей зависимости от расстояния x до поверхности пунктирной кривой, изображенной на рис. 29.

Для простоты мы заменим эту кривую кривой, изображенной жирной линией на рис. 29. Другими словами, мы будем считать потенциальную энергию U_0 равной нулю при $x>\delta$, где δ — некоторое расстояние порядка молекулярных размеров, бесконечности при $x<0$ и постоянной отрицательной величине $U_0=-|U_0|$ в промежутке $0<x<\delta$. Этот промежуток можно рассматривать как толщину адсорбционного слоя. Таким образом, объем последнего можно определить как произведение $S\delta$.

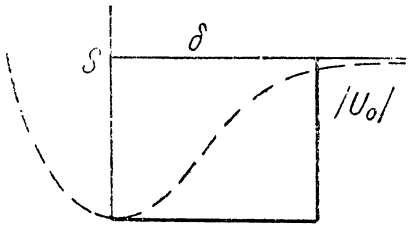


Рис. 29.

Если не учитывать взаимодействия частиц рассматриваемого вещества ни в газообразной, ни в адсорбированной фазе, то распределение их между той и другой непосредственно определяется путем интегрирования Больцманова выражения для концентрации $n=Ce^{-\frac{U}{kT}}$ по соответствующим объемам. Обозначая число адсорбированных частиц через N', а число частиц, остающихся в газообразной фазе через $N-N'=N_1$, мы получаем, следовательно:

$$N_1=C\int e^{-\frac{U}{kT}}dV=CV,$$

($U=0$) и

$$N'=C\int e^{-\frac{U_0}{kT}}dV=Ce^{\frac{|U_0|}{kT}}S\delta$$

или, полагая $\frac{N_1}{V}=n$ (объемная концентрация в газе) и $\frac{N'}{S}=n'$ (поверхностная концентрация в адсорбированном слое) и разделив предыдущие выражения друг на друга:

$$\frac{n'}{n}=\delta e^{\frac{|U_0|}{kT}}. \qquad (1)$$

Заметим, что величина $|U_0|$ называется энергией адсорбции.

Мы видим, таким образом, что концентрация адсорбированных частиц должна быть тем больше, чем больше энергия адсорбции и чем ниже температура.

Согласно предыдущей формуле, концентрация n' может принимать сколь угодно большие значения, соответствующие адсорбции всех N

частиц при достаточно низких температурах. На самом деле она, однако, не должна превышать некоторого максимального значения n'_{max}, при котором поверхность S «насыщена»адсорбированными частицами так, что на каждую из них приходится некоторая минимальная площадь s (порядка поперечного сечения частицы).

Мы предполагаем, что силы сцепления адсорбированных частиц друг с другом чрезвычайно малы. Это имеет место, например, при адсорбции воздуха или какого-нибудь вещества, находящегося при рассматриваемой температуре в газообразном состоянии, на поверхности металлов, стекла и других тел, находящихся при той же температуре в твердом или жидком состоянии.

Для того чтобы учесть взаимодействие частиц, выражающееся в том, что каждая адсорбированная частица делает недоступной для остальных занимаемую ею площадь s, мы можем воспользоваться методом «пробной частицы», который был уже применен нами выше для учета конечных размеров частиц реального газа. При наличии N' адсорбированных частиц, пробная частица может адсорбироваться лишь на поверхности

$$S - N's = S(1 - n's).$$

Таким образом, вероятность адсорбированного состояния должна быть уменьшена в отношении $(1 - n's) : 1$; а так как этой вероятности пропорционально число фактически адсорбированных частиц, то мы получаем

$$N' = C(1 - sn')\, e^{\frac{|U_0|}{kT}} S\delta$$

и, следовательно,

$$\frac{n'}{n} = \delta(1 - sn')\, e^{\frac{|U_0|}{kT}} \tag{1a}$$

или, решая это уравнение относительно n',

$$n' = \frac{n\delta e^{\frac{|U_0|}{kT}}}{1 + ns\delta e^{\frac{|U_0|}{kT}}} = \frac{n'_{max}}{1 + \frac{n'_{max}}{n\delta} e^{-\frac{|U_0|}{kT}}}. \tag{1b}$$

При малых концентрациях газа n эта формула сводится к (1) при больших же концентрациях n' приближается к предельному значению $n'_{max} = \frac{1}{s}$. Зависимость n' от n или, что то же самое, от давления газа $p = nkT$ (при постоянной температуре) иллюстрируется кривой рис. 30 (изотерма адсорбции, впервые изученная Лангмюиром в 1916 г). Что касается зависимости адсорбции от температуры, то она при постоянном значении n может быть представлена кривой рис. 31.

Концентрация адсорбированных частиц остается приблизительно постоянной и притом равной своему максимальному значению, практически независимо от концентрации n газа (если только последняя не слишком мала), пока температура T меньше некоторого «критического» значения T_0, при котором второй член в знаменателе равен-

ства (1b) становится близким к 1; с дальнейшим же возрастанием T число адсорбированных частиц убывает чрезвычайно быстро (опять таки практически независимо от n) по формуле (1).

Температура T_0, при которой n' достигает половины максимального значения, определяется формулой:

$$\frac{n'_{\max}}{n\delta} e^{-\frac{|U_0|}{kT_0}} = 1,$$

т. е.

$$kT_0 = \frac{|U_0|}{\lg \frac{n'_{\max}}{n\delta}}. \tag{1c}$$

Отсюда видно, что при нормальных концентрациях газа ($n \approx 10^{19}$) она составляет около одной десятой энергии адсорбции $|U_0|$, деленной

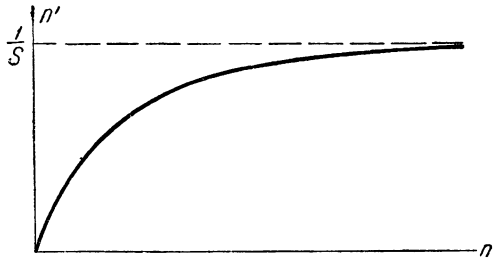


Рис. 30.

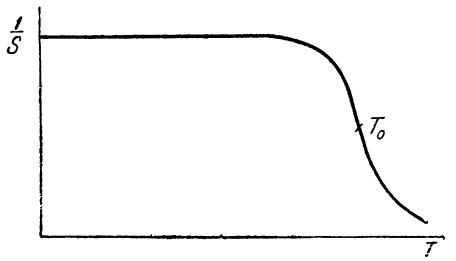


Рис. 31.

на постоянную k. В случае адсорбции кислорода на вольфраме температура T_0 близка к 2500°. Отсюда, для энергии адсорбции получается около 12500 калорий на грамм-молекулу.[1]

Изложенная теория легко обобщается на случай смеси нескольких газов, из которых каждый может адсорбироваться на данной поверхности. Если частицы j-го газа занимают при этом площадь s_j, то для числа частиц i-го сорта, адсорбированных на поверхности S, мы получаем по методу пробной частицы выражение

$$N_i' = C_i S \delta_i \left(1 - \sum_j s_j n_j'\right) e^{\frac{|U_{0i}|}{kT}},$$

где $|U_{0i}|$ обозначает энергию адсорбции, δ_i — эффективную толщину адсорбированного слоя для частиц i-го сорта, а сумма $\sum_j s_j n_j'$ распространяется на частицы всех сортов. Между ними, таким образом, получается своеобразная «конкуренция» — борьба за место на поверхности адсорбента; при этом львиную долю получают частицы, наибо-

[1] Если энергию $|U_0|$ умножить на число Авогадро $N = 6.06 \cdot 10^{23}$ и выражать в малых калориях, а T в градусах Кельвина, то Больцманову постоянную k можно положить равной двум калориям.

лее сильно притягиваемые последним. Сопоставляя предыдущее уравнение с формулой

$$N_i = n_i V$$

для числа частиц i-го сорта в газовой фазе, мы получаем систему уравнений:

$$n_i' = n_i \delta_i \Big(1 - \sum_j s_j n_j'\Big) e^{\frac{|U_{0i}|}{kT}}, \tag{2}$$

из которой можно определить величины n', как функции величин n и температуры.

Величины s_i в вышеприведенных формулах учитывают лишь «размеры» адсорбированных частиц, т. е., в сущности говоря, лишь силы отталкивания между ними. Совершенно так же, однако, как и в случае газа, мы можем заменить их величинами

$$s_i' = \sum_j s_{ij}',$$

где

$$s_{ij}' = \int_0^\infty \Big(1 - e^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\Big) 2\pi r\, dr$$

или

$$s_{ij}' = s_{ij} + \int_{d_{ij}}^\infty \Big(1 - e^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\Big) 2\pi r\, dr, \tag{2a}$$

причем в последней формуле U_{ij} обозначает потенциальную энергию сил притяжения между адсорбированными частицами i-го и j-го сорта, а интегрирование берется не по объему ($dV = 4\pi r^2 dr$), а по поверхности ($dS = 2\pi r\, dr$), на которой частицы расположены.

Газы, находящиеся в равновесии с адсорбированным слоем, трактовались нами до сих пор как чрезвычайно разреженные. Нетрудно, однако, перейти от этого случая к случаю более плотных газов. Для этого необходимо лишь, в соответствии с общей теорией, изложенной в § 3 главы XI, заменить в предыдущих формулах объемную концентрацию n отношением $\frac{n}{1 - v' n}$, где

$$v' = \int_0^\infty \Big(1 - e^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\Big) 4\pi r^2 dr,$$

или в случае смеси газов заменить n_i отношением $\dfrac{n_i}{1 - \sum_{ij} v_{ij}' n_j}$,

где

$$v_{ij}' = v_{ij} + \int_{d_{ij}}^\infty \Big(1 - e^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\Big) 4\pi r^2 dr.$$

Мы получаем, таким образом, вместо уравнений (2) следующую, несколько более сложную систему уравнений:

$$\frac{n_i'}{1-\sum_{ij} s_{ij}' n_j'} = \delta_i \frac{n_i'}{1-\sum_{ij} v_{ij}' n_j} e^{\frac{|U_{0i}|}{kT}}. \tag{2b}$$

Вблизи поверхности адсорбента возможно, помимо адсорбции в настоящем смысле слова, незначительное уплотнение газа. Однако, при температурах, не слишком близких к температуре конденсации одного из его компонентов, это уплотнение настолько ничтожно, что оно никакой практической роли не играет.

Предыдущий расчет был основан на весьма упрощенном представлении о характере адсорбционных сил, т. е. зависимости потенциальной энергии U от расстояния. Полученные нами результаты могут быть несколько улучшены, если мы будем аппроксимировать истинную функцию $U(x)$ приближенной формулой вида:

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2}\gamma x^2 = -|U_0| + \frac{1}{2}\gamma x^2, \tag{3}$$

которой мы уже пользовались в главе V при характеристике взаимодействия двух атомов в молекуле. Само собой разумеется, что эта функция применима лишь в ограниченных пределах. В частности, в сторону положительных значений, x, очевидно, не может быть больше того значения x_1, при котором $U(x)$ обращается в нуль. Соответственно этому мы можем схематизировать функцию $U(x)$ пунктирной кривой (рис. 29). При этом точка (или, вернее, плоскость) $x=0$ представляет собой положение равновесия адсорбированной частицы, около которого она может совершать гармонические колебания с периодом τ_0, определяемым формулой:

$$\frac{2\pi}{\tau_0} = \sqrt{\frac{\gamma}{m}}, \tag{3a}$$

где m — масса частицы.

Для вычисления числа адсорбированных частиц в соответствии с новым определением функции $U_0(x)$, мы должны, очевидно, в предыдущих формулах заменить толщину δ адсорбированного слоя выражением

$$\delta = \int e^{-\frac{1}{2}\gamma x^2/kT} dx. \tag{4}$$

Ввиду чрезвычайно быстрого убывания подинтегральной функции с возрастанием x, в качестве пределов интегрирования можно взять $-\infty$ и $+\infty$, что дает

$$\delta = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\gamma}} \tag{4a}$$

или, согласно (3a):

$$\delta = \tau_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \tag{4b}$$

Заметим, что период колебаний атомов в молекулах, а следовательно, и в адсорбированном состоянии, выражается обычно цифрой порядка 10^{-13} сек. Выражение $\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ по порядку величины можно отождествить со скоростью теплового движения частиц газа. При обычных температурах эта скорость равна примерно 10^5 см/сек. Таким образом, «эффективная» толщина адсорбированного слоя, определяемая формулой (4b), оказывается равной примерно 10^{-8} *см* — в согласии с нашим исходным предположением, представляя собой, однако, не постоянную величину, но медленно меняющуюся функцию температуры.

До сих пор мы совершенно игнорировали то обстоятельство, что адсорбированная частица испытывает силы не только в направлении, перпендикулярном к поверхности, но и в направлении, параллельном ей. Эти тангенциальные силы определяются зависимостью потенциальной энергии U_0 от координат y и z, характеризующих положение частицы на поверхности. Эту зависимость (при $x=\text{const}$) можно наглядно себе представить, восстановив в каждой точке (y, z) плоскости $x=\text{const}$, перпендикуляр, равный соответствующему, значению U_0. Мы получим при этом волнистую поверхность, строго периодическую в случае кристаллов, которую можно рассматривать как «потенциальный рельеф» адсорбента (по отношению к рассматриваемой частице). Естественно представить себе этот рельеф в виде множества углублений или «ямок», соответствующих минимальным значениям $U_0(y, z)$, расположенным более или менее правильно на весьма малых расстояниях друг от друга, т. е. образующих нечто вроде плоской кристаллической сетки и отделенных друг от друга более или менее высокими перевалами. Подобную поверхность можно сравнить с грядкой, представляющей собой ровную поверхность со множеством правильно расположенных ямок, в которых помещаются семена или луковицы растений. Роль этих луковиц в нашем случае играют адсорбированные частицы. Если глубина потенциальных ямок достаточно велика, то адсорбированные частицы не будут двигаться по поверхности адсорбента как частицы газа (что имело бы место в случае независимости U_0 от y и z), но будут большей частью находиться на дне этих ямок, колеблясь около положения равновесия (y_i, z_i), которое соответствует самой глубокой точке этого дна. Само собой разумеется, что время от времени адсорбированная частица, набрав случайно достаточно большую кинетическую энергию, сможет перескочить из одной ямки в соседнюю, а затем в следующую и т. д.

В результате, адсорбированные частицы могут более или менее медленно перемещаться («ползать») по поверхности. К этому вопросу мы вернемся ниже (§ 3). Поскольку нас интересует вопрос о распределении рассматриваемых частиц между газообразной и адсорбированной фазой, нахождение их в той или иной ямке потенциальной поверхности адсорбента не играет роли. Существенным с этой точки зрения является лишь то обстоятельство, что адсорбированные частицы располагаются не в любой точке поверхности, как мы это принимали раньше, но практически лишь в отдельных ямках, и притом чаще всего около самой нижней точки их дна.

Максимальное число частиц, которое может быть адсорбировано на данной поверхности S, равно, при таких условиях, числу ямок, содержащихся на этой поверхности.

Обозначая площадь, приходящуюся в среднем на каждую ямку, через s, мы можем положить попрежнему $n'_{\max}=\frac{1}{s}$ и $N'_{\max}=\frac{S}{s}$.

Потенциальная энергия частицы, находящейся в i-ой ямке, может быть приближенно представлена в виде:

$$U=-|U_0|+\frac{1}{2}\gamma x^2+\frac{1}{2}\gamma'(\eta_i^2+\zeta_i^2), \tag{5}$$

где $\eta_i=y-y_i$ и $\zeta_i=z-z_i$ обозначают ее координаты относительно положения равновесия, для которого мы предполагаем попрежнему $x=0$.

Вероятность нахождения одной («пробной») частицы в этой ямке может быть представлена в виде:

$$P_i'=\frac{C}{N}\iiint e^{-\frac{U}{kT}}dx\,dy\,dz=\frac{C}{N}e^{\frac{|U_0|}{kT}}\int e^{-\frac{\gamma x^2}{2kT}}dx\int e^{-\frac{\gamma'\eta_i^2}{2kT}}d\eta_i\int e^{-\frac{\gamma'\zeta_i}{2kT}}d\zeta_i,$$

причем пределы интегрирования для всех трех переменных x, η_i и ζ_i могут быть без заметной погрешности раздвинуты от $-\infty$ до $+\infty$.

Мы получаем, таким образом:

$$P_i'=\frac{C}{N}e^{\frac{|U_0|}{kT}}\sqrt{\frac{(2\pi kT)^3}{\gamma\gamma'^2}}.$$

Вероятность нахождения пробной частицы в одной из незанятых ямок P' получается отсюда умножением на число незанятых ямок:

$$N'_{\max}-N'=\frac{S}{s}(1-sn').$$

Заменяя далее эту вероятность отношением $\frac{N'}{N}$, мы получаем окончательно

$$N'=C\frac{S}{s}(1-sn')e^{\frac{|U_0|}{kT}}\sqrt{\frac{(2\pi kT)^3}{\gamma\gamma'^2}}$$

или, так как

$$\frac{N'}{S}=n',\quad \text{а}\quad C=\frac{N-N'}{V}=n,$$

$$n'=\frac{n}{s}(1-sn')e^{\frac{|U_0|}{kT}}\sqrt{\frac{(2\pi kT)^3}{\gamma\gamma'^2}}. \tag{5a}$$

Это уравнение совпадает по форме с уравнением (1a), если эффективную толщину адсорбционного слоя определить формулой:

$$\delta=\frac{1}{s}\sqrt{\frac{(2\pi kT)^3}{\gamma\gamma'^2}}, \tag{5b}$$

считая все положения на поверхности равновероятными, т. е. считая потенциальную энергию U_0 не зависящей от y и z. Эта формула (5b) может быть переписана в виде

$$\delta=\tau_0\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\cdot\frac{2\pi kT}{s\gamma'},$$

или

$$\delta = \frac{\tau_0 \tau_0'^2}{s}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{5c}$$

где

$$\tau_0' = 2\pi\sqrt{\frac{m}{\gamma'}}$$

представляет собой период колебаний адсорбированной частицы в тангенциальном направлении. Порядок величины, даваемый этими формулами, для δ такой же, как и в случае формулы (4b).

В самом деле, произведение $\tau_0' \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ представляет собой величину того же порядка, как и δ (10^{-8} см). С другой стороны, площадь s, приходящаяся на одну ямку, имеет порядок величины нескольких единиц на 10^{-16} см^2 (поскольку расстояние между соседними ямками на поверхности адсорбента должно иметь тот же порядок величины, что и расстояние между соседними его молекулами).

Таким образом, отношение

$$\frac{2\pi kT}{\gamma' s} = \frac{\tau_0'^2 kT}{2\pi m s} = \frac{\delta'^2}{s}$$

сравнимо по порядку величины с 1, откуда следует, что $\delta \approx 10^{-8}$ см.

Предыдущие результаты могут быть пояснены путем другого (неполного) вывода их, основанного не на формуле Больцмана для стационарного распределения частиц, а на *кинетических соображениях*, сводящих это соображение к *взаимной компенсации противоположно направленных процессов*. В данном случае эти процессы состоят с одной стороны, в «конденсации» или адсорбировании частиц газа при падении их на поверхность адсорбента (или, вернее, на свободную часть этой поверхности) и, с другой стороны, в испарении адсорбированных частиц, т. е. улетучивании их в газообразную фазу. Скорость первого из этих процессов (т. е. число частиц, адсорбирующихся за единицу времени) может быть выражена формулой:

$$\nu_{1,2} = AS'n, \tag{6}$$

где

$$S' = S - sN' = S(1 - sn') \tag{6a}$$

поверхность, свободная от адсорбированных частиц, n — концентрация частиц в газообразной фазе (над самой поверхностью, если n меняется с расстоянием от нее, как это имеет место при наличии внешних сил, помимо адсорбционных) и A — некоторый коэффициент пропорциональности.

Для скорости второго процесса (т. е. числа адсорбированных частиц, испаряющихся в единицу времени) мы имеем, аналогичным образом, выражение:

$$\nu_{2,1} = B \cdot N' = BSn', \tag{6b}$$

где B обозначает некоторый другой коэффициент пропорциональности, который можно определить как вероятность испарения адсорбированной частицы за единицу времени. Если бы противоположный процесс

(конденсации) совершенно не имел места, то число адсорбированных частиц, остающихся на поверхности, уменьшалось бы с течением времени согласно уравнению

$$\frac{dN'}{dt} = -BN',$$

откуда

$$N' = \text{const} \cdot e^{-Bt}.$$

Множитель e^{-Bt} можно, таким образом, определить, как вероятность того, что адсорбированная частица не улетучится в течение времени t.

Величину

$$\tau = \frac{1}{B}$$

можно соответственно этому рассматривать как «среднюю продолжительность жизни частицы в адсорбированном состоянии».

Приравнивая выражения (6) и (6b), мы получаем уравнение:

$$n' = \frac{A}{B} n(1 - sn'), \tag{7}$$

которое совпадает с выведенным уравнением (1), если положить

$$\frac{A}{B} = \delta e^{\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{7a}$$

Только что приведенный нами кинетический вывод является неполным в том отношении, что он связан с применением двух неизвестных коэффициентов A и B, характеризующих скорости противоположно направленных процессов; он выявляет, однако, более наглядно роль взаимодействия частиц, поскольку это взаимодействие сводится к простому экранированию ими поверхности адсорбента, подтверждая в этом отношении правильность метода «пробной частицы», который был применен нами при выводе уравнения (1a). Комбинация результатов, полученных по обоим методам, позволяет, как мы только что видели, найти отношение коэффициентов скоростей A и B. Однако абсолютная величина этих коэффициентов не может быть вычислена без какого-либо дополнительного предположения. В данном случае это предположение относится к вопросу о *вероятности адсорбции* частицы при ударе ее о (свободную часть) поверхности адсорбента.

Обычно при рассмотрении давления, оказываемого газом на стенки содержащего его сосуда, предполагается, что частицы газа при ударе о стенку тотчас же от нее отскакивают. Это предположение (совершенно, впрочем, не существенное с точки зрения вывода формулы для давления газа) может быть справедливо и в том случае, если стенки сосуда покрыты плотным слоем адсорбированных частиц того же газа или, вообще, если образующие их частицы не оказывают заметного притяжения на частицы последнего. Если же подобное притяжение имеется, то, наоборот, представляется естественным предположить, что каждая частица газа, ударяющаяся о (свободную) поверхность адсорбента, «прилипает» к ней, т. е. адсорбируется, и затем лишь, просидев на поверхности некоторое время, в среднем равное $\tau = \frac{1}{B}$, улетучивается вновь.

При таких условиях коэффициенты A и B могут быть чрезвычайно просто вычислены. А именно, сравнивая (6) с формулой (21a) гл. II, получаем

$$A=\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \tag{8}$$

откуда, в связи с (7a), следует:

$$B=\frac{1}{\delta}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\cdot e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{8a}$$

Последний результат приобретает особенно простой и наглядный смысл, если, определить величину δ, согласно формуле (4b), а B заменить обратной величиной $\frac{1}{\tau}$.

Мы получаем, таким образом:

$$\tau=\tau_0 e^{\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{9}$$

Отношение $\frac{\tau}{\tau_0}$ представляет собой среднее число колебаний (в направлении, нормальном к поверхности), совершаемых адсорбированной частицей вплоть до момента ее отрыва от поверхности.

Таким образом, это среднее число колебаний выражается множителем $e^{\frac{|U_0|}{kT}}$.

Если воспользоваться для величины δ формулой (5b), то для «средней продолжительности жизни» адсорбированной частицы получается выражение:

$$\tau=\tau_0\frac{2\pi kT}{s\gamma'}e^{\frac{|U_0|}{kT}}, \tag{9a}$$

практически не отличающееся от предыдущего. Заметим что при $|U_0|=12500$ кал. на грамм-молекулу ($k=2$) множитель $e^{\frac{|U_0|}{kT}}$ равен при обычной температуре ($T=300°$ абс.) приблизительно $e^{20}\approx 10^{8,7}$, что при $\tau=10^{-13}$ соответствует продолжительности «жизни» $\tau=10^{-4}$ сек.

Формула (8a) для коэффициента B может быть установлена столь же непосредственным образом, как и формула (8) для коэффициента A. Для этого нужно лишь воспользоваться при вычислении скорости испарения $\nu_{2,1}$ тем же самым рассуждением, которое было применено для вычисления скорости конденсации $\nu_{1,2}$, не считаясь с малостью расстояния δ и учитывая то обстоятельство, что вырываться наружу могут лишь частицы, у которых слагающая скорости в нормальном направлении удовлетворяет условию:

$$\frac{1}{2}mv_x^2>|U_0|.$$

Мы получаем при этом

$$\nu_{2,1}=\frac{N'}{\frac{1}{\delta\beta^{\frac{1}{2}}}\int\limits_{\xi_0}^{\infty}e^{-\beta\xi^2}\xi\,d\xi:\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\xi^2}\,d\xi}=\frac{N'}{\delta}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}e^{-\beta\xi_0^2},$$

где

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{2}{m}|U_0|},$$

т. е. не что иное, как формулу (8а).

§ 2. Адсорбция в растворах

До сих пор мы рассматривали адсорбцию на поверхности твердого тела или жидкого тела из *газообразной фазы*. С точки зрения равновесного распределения частиц совершенно аналогичные результаты получаются для другого типа адсорбции, а именно: адсорбции *растворенного* вещества на поверхности (жидкого или твердого) растворителя или же на граничной поверхности между двумя фазами, в которых рассматриваемое вещество может распределяться в сравнительно малых концентрациях (раствор в двух различных жидкостях, раствор и газ). *Кинетика* адсорбции, т. е. скорость установления соответствующего равновесия, оказывается, конечно, существенно различной для процессов адсорбции различных типов.

При адсорбции на поверхности твердого тела сложных (хотя бы двухатомных) молекул наблюдаются разнообразные вторичные явления, сводящиеся к диссоциации адсорбированных молекул на атомы или радикалы, которые могут входить в различные комбинации друг с другом. Эти явления должны происходить, строго говоря, и в газообразной фазе. Однако, в то время, как в газообразной фазе, вследствие большой величины энергии диссоциации изолированных молекул, степень диссоциации остается совершенно ничтожной, в поверхностном слое она может быть весьма значительной, благодаря расслабляющему действию, оказываемому частицами адсорбента на молекулы адсорбированного вещества. Это расслабление, представляющее собой оборотную сторону притяжения отдельных составных частей молекулы к частицам адсорбента, совершенно аналогично, по существу дела, расслабляющему действию, оказываемому частицами какой-либо жидкости на растворенные в ней молекулы. Результатом расслабления является, в частности, электролитическая диссоциация, о которой говорилось в § 2 главы X. Повышенная диссоциация молекул в адсорбированном слое представляет собой эффект того же рода, но лишь более слабо выраженный, в виду неполного окружения адсорбированных молекул частицами адсорбента, играющими роль частиц растворителя.

В отношении своей растворимости в данной среде, например воде, различные вещества могут быть разделены на две группы: 1) хорошо растворимые и 2) плохо растворимые. Вещества второй группы разделяются, в свою очередь, на такие, которые вообще не обнаруживают тенденции перейти в раствор, т. е. *нерастворимые*, и такие, которые, не переходя в *объем* раствора, легко распространяются по его поверхности.

Значительная диссоциация адсорбированных молекул наблюдается в том случае, когда продукты диссоциации связаны с частицами адсорбента более мощными силами, чем целые молекулы. Так, например, молекулы кислорода O_2 связываются с поверхностью металла M силами «вторичной валентности», т. е. силами того же ван-дер-ваальсового типа, которые характеризуют их взаимодействие друг с другом. *Атомы* же кислорода связываются с атомами металла силами «пер-

вичной валентности» или «химического сродства», обеспечивающими гораздо более прочную связь, т. е. гораздо большую энергию. Поэтому, адсорбируясь на поверхности металла, кислород обычно диссоциирует на отдельные атомы. Такого рода адсорбция, более прочная, чем обычная ван-дер-ваальсова, называется химической адсорбцией или «хемисорбцией». Адсорбированные атомы — так называемые «адатомы» (Лангмюир) — оказываются при этом связанными с частицами адсорбента в молекулы, расположенные в виде правильно ориентированного поверхностного слоя.

Вещества последней группы (например, в случае водных растворов, жирные кислоты и соли этих кислот) называются *поверхностно-активными*, так как, концентрируясь в большом количестве на поверхности раствора, они понижают его поверхностное натяжение. Их можно было бы назвать «поверхностно-растворимыми». Поскольку растворимость одного вещества A в другом B обусловлена притяжением молекул A молекулами B, преобладание поверхностной растворимости над объемной может быть объяснено только тем обстоятельством, что молекула A состоит из двух частей, из коих одна A_1 притягивается, а другая A_2 выталкивается молекулами B.[1] При таких условиях молекула A стремится расположиться на поверхности *ориентированным образом*, т. е. так, чтобы один ее конец A_1 был погружен в растворитель, а другой A_2 торчал наружу. Подобная ориентировка, как показал Лангмюир, на самом деле наблюдается у всех поверхностно-активных веществ, при чем, например, при растворении жирных кислот в воде притягиваемой частью A_1 является карбоксильная группа COOH, тогда как остальная часть, т. е. углеводородная цепь, выталкивается водой наружу.

Если потенциальная энергия молекулы A внутри раствора равна $U_0'' = -|U_0''|$, а на его поверхности $U_0' = -|U_0'|$, то в случае поверхностно-активного вещества мы должны иметь $|U_0'| > |U_0''|$; разность $U_0' - U_0'' = |U_0''| - |U_0'| = U_0 = -|U_0|$ представляет собой не что иное, как энергию адсорбции (из раствора). В случае поверхностно-неактивного вещества энергия U_0 является положительной ($U_0 = |U_0|$), так что вместо избыточной концентрации растворенного вещества в поверхностном слое мы должны, наоборот, наблюдать некоторый недостаток его, — заметный, впрочем, лишь при значительных концентрациях раствора.

Оставляя этот случай в стороне, мы можем воспользоваться для определения адсорбции поверхностно-активных веществ из раствора теми же самыми формулами (1a, b) или (2) и (2b), которые были выведены выше для адсорбции из газовой фазы, подразумевая в них под n объемную концентрацию, а под n' поверхностную. При этом необходимо лишь ввести незначительные поправки в параметры δ_i, характеризующие толщину адсорбционного слоя.

Наряду с адсорбцией поверхностно-активных веществ, большой интерес, особенно для теории коллоидных растворов, имеет вопрос об адсорбции *ионов* при наличии в растворе примесей различных электролитов. При этом адсорбция происходит не на свободной поверхности жидкости, но на стенках содержащего ее сосуда или на гра-

[1] Следует заметить, что под «притяжением» или «отталкиванием» между A и B подразумевается разность энергии AB и энергии AB. Таким образом, отталкивание между A_2 и B означает лишь тот факт, что A_2 менее сильно притягивается к молекулам B, чем последние друг к другу.

нице между ней и взвешенными в ней коллоидными частицами, т. е. практически на поверхности последних. Количество адсорбированных ионов того или иного знака является, вообще говоря, *неодинаковым*, вследствие чего коллоидные частицы оказываются *заряженными*. Заряд этот зависит от природы электролитов, с одной стороны, и химической природы коллоидных частиц — с другой. При одинаковости этих частиц все они имеют заряд одного и того же знака и вследствие этого *отталкивают друг друга*. Именно это обстоятельство и обусловливает устойчивость коллоидного раствора, т. е. предотвращает возможность слипания или *коагуляции* коллоидных частиц. Для стабилизации коллоидных растворов оказывается, таким образом, необходимым вводить электролитические примеси специфического, т. е. зависящего от природы частиц, типа. При прибавлении других электролитов, коллоидные частицы могут разрядиться или перезарядиться (т. е. приобрести электрические заряды противоположного прежним знака), причем разрядка их обычно сопровождается коагуляцией.

Неодинаковость адсорбирующей способности поверхности одного и того же тела (коллоидной частицы) по отношению к ионам противоположного знака объясняется тем, что адсорбционные силы пропорциональны не зарядам ионов, а квадратам этих зарядов, и, кроме того, зависят от других свойств ионов — их размеров и поляризуемости. Так, например, при адсорбции ионов на металлической поверхности притяжение сводится преимущественно к силе «электрического изображения», равной $\frac{\varepsilon^2}{4r_0^2}$, где r_0 расстояние центра иона от геометрической поверхности адсорбента.

Этой силе соответствует энергия адсорбции $|U_0| = \frac{\varepsilon^2}{4r_0}$. В случае электролита такого типа, как серная кислота, где на два одновалентных положительных иона H^+ с зарядом ε приходится один двухвалентный отрицательный ион SO_4^{--} с зарядом -2ε, энергия адсорбции при одном и том же «радиусе» ионов r_0 была бы, следовательно, в случае анионов в четыре раза больше, чем в случае катионов. При таких условиях отношение числа адсорбированных анионов к числу адсорбированных катионов не равнялось бы отношению их концентраций в объеме раствора ($^1/_2$), а было бы гораздо больше этого отношения, а именно, согласно формуле (1), в

$$\frac{e^{\frac{|U_-|}{kT}}}{e^{\frac{|U_+|}{kT}}} = e^{\frac{3|U_+|}{kT}}$$

раз. В результате поверхность адсорбента должна была бы иметь избыточный отрицательный заряд большой величины.

Вследствие малости ионов H^+ по сравнению с ионами SO_4^{--}, отношение энергии адсорбции должно быть не столь невыгодным для первых, как мы это предположили выше, хотя величина заряда (т. е. валентность) все же сохраняет преобладающее значение.

В случае электролитов, расщепляющихся на противоположные ионы с одинаковой валентностью, геометрический фактор, т. е. размеры ионов, а также их поляризуемость выступает на первый план. При этом относительно малые размеры способствуют адсорбции положительных ионов, а относительно малая поляризуемость — адсорбции

ионов отрицательных, Перевес может оказаться на стороне как первого, так и второго фактора в зависимости от природы электролита, а отчасти и адсорбента.

В § 2 главы X было показано, что при погружении в ионизированный раствор электролита заряженного тела, вблизи поверхности этого тела сгущаются ионы противоположного знака, образуя слой с эффективной толщиной $\frac{1}{\varkappa}=\delta=\sqrt{\frac{DkT}{8\pi n_0\varepsilon^2}}$, где n_0 — число ионов того и другого знака на большом расстоянии от тела, а $\pm\varepsilon$ их заряды. При этом потенциал, приобретаемый телом по отношению к раствору (точнее — по отношению к удаленным его частям, где потенциал принимается равным нулю), выражается через поверхностную плотность его заряда формулой:

$$\varphi_0=\frac{4\pi}{D\varkappa}\eta \tag{10}$$

[ср. (13c) главы X].

Заряд η, как мы только что видели, может быть определен с помощью общей формулы (1) или (2), *если известна объемная концентрация соответствующих ионов в непосредственной близости от поверхности.* Но как раз в рассматриваемом случае, ввиду наличия кулоновских сил, эта концентрация неизвестна *a priori*, а определяется формулами:

$$n_+=n_0e^{\frac{-\varepsilon\varphi_0}{kT}},\qquad n_-=n_0e^{\frac{\varepsilon\varphi_0}{kT}} \tag{10a}$$

в которые входит неизвестный потенциал φ_0. Таким образом, для определения последнего необходимо скомбинировать формулы (10) и (10a) с равенствами

$$n'_+=n_+\delta_+e^{\frac{U_+}{kT}},\qquad n'_-=n_-\delta_-e^{\frac{U_-}{kT}}, \tag{10b}$$

получающимися из (2), если пренебречь взаимодействием между адсорбированными ионами и, кроме того, с выражением

$$\eta=\varepsilon(n'_+-n'_-) \tag{10c}$$

для поверхностной плотности заряда, зависящего от адсорбированных ионов. Подставляя (10b) и (10a) в (10c) и полагая для простоты $\delta_+=\delta_-=\delta_0$, получаем:

$$\eta=\varepsilon n_0\delta_0\left(e^{\frac{U_+-\varepsilon\varphi_0}{kT}}-e^{\frac{U_-+\varepsilon\varphi_0}{kT}}\right), \tag{11}$$

Из этого уравнения, совместно с (10), можно определить как η, так и φ_0. Если $\varepsilon\varphi_0\ll kT$, то можно заменить формулу (11) приближенной:

$$\eta=\eta_0-\alpha\varphi_0,$$

где

$$\eta_0=\varepsilon n_0\delta_0\left(e^{\frac{U_+}{kT}}-e^{\frac{U_-}{kT}}\right) \tag{11a}$$

— плотность поверхностного заряда без учета обусловленного им изменения в распределении ионов в прилежащих слоях раствора и

$$\alpha = \left(e^{\frac{v_+}{kT}} + e^{\frac{v_-}{kT}}\right)\delta_0 \frac{n_0\varepsilon^2}{kT}.$$

Подставляя (11a) в (10), находим:

$$\varphi_0 = \frac{4\pi}{D\varkappa}(\eta_0 - \alpha\varphi_0),$$

т. е., следовательно,

$$\varphi_0 = \frac{4\pi\eta_0}{D\varkappa}\frac{1}{1+\frac{4\pi\alpha}{D\varkappa}}. \tag{11b}$$

§ 3. Свойства адсорбированных слоев и поверхностных пленок

Лангмюир показал, что молекулы поверхностно активных веществ могут располагаться на поверхности воды в виде сплошного мономолекулярного слоя или *пленки*, представляющей собой двухмерный аналог жидкости или твердого тела. В подобной пленке молекулы почти неподвижны, правильно расположены и ориентированы более или менее таким образом, как и в слоях соответствующего трехмерного кристалла. При этом каждая молекула занимает минимальную площадь s, равную ее поперечному сечению.

В сравнительно разреженных слоях, т. е. при малости числа n' молекул на единицу площади (по сравнению с максимальным их количеством $n'_{\max} = \frac{1}{s}$), молекулы утрачивают правильность ориентировки и расположения. При этом их движение приобретает примерно такой же характер, как и в случае малоконцентрированных объемных растворов (медленное и неправильное перемещение, состоящее в чередовании колебательного движения около временного положения равновесия и перескока в соседнее положение равновесия). «Поверхностное ползание», в присутствии внешнего силового поля, параллельного поверхности, должно очевидно привести к распределению частиц согласно формуле Больцмана

$$n' = C' e^{-\frac{U_0}{kT}},$$

если отвлечься от «потенциального рельефа» самой поверхности, выражающегося в быстром колебании потенциальной энергии рассматриваемых частиц U'' при перемещении их вдоль поверхности по отношению к частицам воды, с которыми они остаются связанными. Отсюда, обычным образом, получается равенство:

$$\frac{\partial}{\partial x}(n'kT) = -n'\frac{\partial U_0}{\partial x},$$

правую часть которого можно рассматривать как внешнюю силу, действующую в направлении x (параллельном поверхности) на единицу площади поверхностного раствора, а левую — как уравновешивающую ее «внутреннюю» силу, равную градиенту «поверхностного давления»:

$$p' = n'kT. \tag{12}$$

Это поверхностное давление можно определить, по аналогии с газовым или осмотическим давлением, как силу, с которой рассматриваемые частицы «давят» на единицу какой-либо линии, проведенной на поверхности, — например, образующей границу последней. Оно может быть легко измерено, если часть этой границы образуется подвижной перегородкой, плавающей на поверхности, по давлению, испытываемому этой перегородкой.

Давление, испытываемое перегородкой на единицу длины, обычно интерпретируется как разность поверхностных натяжений чистой воды (σ_0) и воды, покрытой адсорбированным веществом (σ). Таким образом, поверхностное давление (12) можно определить, как уменьшение *поверхностного натяжения воды:*

$$p' = \sigma_0 - \sigma, \tag{12a}$$

а самое поверхностное натяжение можно рассматривать как *отрицательное поверхностное давление.* Формула (12) так же, как и аналогичная формула для газов и объемных растворов, применима лишь к поверхностным растворам с очень малой концентрацией.

В случае более значительных концентраций необходимо принять во внимание взаимодействие «поверхностно-растворенных» частиц друг с другом. При этом получается формула того же вида, как и в случае реальных газов или растворов:

$$p' = \frac{RT}{S} - \frac{a' - b'RT}{S^2}, \tag{12b}$$

где $R = N'k$, S — поверхность и $N' = n'S$ общее число частиц, покрывающих ее. Постоянная b' имеет тот же смысл, что и в уравнении Ван-дер-Ваальса для «трехмерного» газа, представляя собой *удвоенную площадь* всех молекул $\left(2\frac{N'}{S}\right)$; что же касается постоянной a', характеризующей разность между сцеплением рассматриваемых молекул друг с другом и сцеплением их с молекулами «растворителя», то так же, как и в случае объемных растворов, она оказывается обычно отрицательной.

Понятие о поверхностном давлении и разреженном адсорбционном слое можно заменить понятием *поверхностной диффузии,* совершенно подобно тому, как это было сделано в § 1 главы XII в случае разбавленных растворов. А именно, при наличии внешней силы со слагающей $f_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ в направлении поверхности, адсорбированные частицы должны, вдобавок к своему тепловому движению, приобретать упорядоченное движение со средней скоростью

$$u_x = q' f_x \tag{13}$$

где коэффициент пропорциональности q' может быть назван их *поверхностной подвижностью.*

Уравнение

$$kT\frac{\partial n'}{\partial x} = n' f_x,$$

выражающее условие статического равновесия, при умножении обеих его сторон на q' сохраняет практически тот же вид:

$$q' kT \frac{\partial n'}{\partial x} = n' u_x, \tag{13a}$$

но приобретает новый *кинетический* смысл, выражая условие компенсации между упорядоченным поверхностным током $I_x' = n' u_x$ обусловленным внешней силой, и током диффузии $I_x'' = -D' \frac{\partial n'}{\partial x}$, обусловленным тепловым движением адсорбированных молекул в связи с изменением их концентрации вдоль поверхности. Коэффициенты поверхностной диффузии и поверхностной подвижности связаны при этом друг с другом тем же соотношением Эйнштейна

$$D' = q' kT, \tag{13b}$$

как и в трехмерном случае

Так же, как и в этом случае, кинетическая трактовка позволяет перейти от теории статистического равновесия к *кинетике* разреженных адсорбционных слоев.

Законы этой кинетики резюмируются уравнением:

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D' \left(\frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n'}{\partial y^2} \right) - q' \left[\frac{\partial}{\partial x} (n' f_x) + \frac{\partial}{\partial y} (n' f_y) \right]. \tag{13c}$$

Аналогично определяются также величина коэффициента поверхностной диффузии и его зависимость от температуры. При этом мы исходим из представления, что «ползание» адсорбированных молекул происходит, примерно, таким же образом, как и передвижение растворенных частиц в растворителе. А именно, в течение некоторого времени, равного в среднем

$$\tau' = \tau_0' e^{\frac{\Delta U'}{kT}}, \tag{14}$$

адсорбированная частица колеблется с периодом τ_0' около неизменного положения равновесия, соответствующего местному минимуму энергии, затем она перескакивает в соседнее положение равновесия на расстоянии δ' (порядка междуатомных расстояний), преодолевая потенциальный барьер высотой $\Delta U'$.

Это представление применимо не только к перемещению молекул по поверхности твердого адсорбента, где положения равновесия образуют как бы систему правильно расположенных «ямок» (ср. § 1), но, равным образом, и к перемещению их на жидкой поверхности, где эти положения равновесия расположены неправильно и сами все время меняются вследствие теплового движения жидкости.

Скорость кочевания адсорбированных частиц выражается отношением $\frac{\delta'}{\tau'}$, а коэффициент диффузии — формулой

$$D' = \frac{\delta'^2}{4\tau'} = \frac{\delta'^2}{4\tau_0'} e^{-\frac{\Delta U'}{kT}}, \tag{14a}$$

где множитель 4 в знаменателе вытекает из двухмерного характера движения адсорбированных частиц. При изучении адсорбционных

слоев на поверхности жидкостей представление о диффузии адсорбированных частиц является менее удобным, чем представление о *поверхностном давлении*, так как последнее соответствует непосредственно измеримой величине, а именно — *понижению поверхностного натяжения* по формуле (12a)

В случае очень разреженных слоев поверхностное давление p определяется формулой (12), так что

$$-\Delta\sigma = p' = n' kT. \tag{15}$$

В случае более концентрированных слоев, т. е. при приближении n' к $n'_{\max}$ эта формула становится неприменимой и должна быть заменена более общей формулой:

$$-\Delta\sigma = p' = -\frac{kT}{s'}\ln(1 - s' n'), \tag{15a}$$

которая выводится совершенно таким же образом, как и формула (12) главы XI для сжатого газа, причем

$$s' = s + \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U'(r)}{kT}}\right) 2\pi r dr \tag{15b}$$

[ср. (2a) § 1]. Здесь s обозначает площадь, приходящуюся на одну адсорбированную частицу в плотной мономолекулярной пленке, так что $\frac{1}{s} = n'_{\max}$, а $U'(r)$ — энергию взаимодействия двух адсорбированных частиц на расстоянии r.

Разлагая $\ln(1 - s' n')$ в ряд до членов второго порядка, получаем формулу

$$-\Delta\sigma = p' = n' kT + \frac{1}{2} s' n'^2 kT,$$

которая переходит в (12b), если величину s' заменить ее приближенным значением $s + \frac{1}{kT}\int_{d_0}^\infty U' 2\pi r dr$ и положить $n' = \frac{N'}{S}$, $kN' = R$ и

$$\frac{1}{2} s' N'^2 kT = a' - b' RT.$$

Если поверхностную концентрацию n' выразить через объемную концентрацию раствора n по формуле (1)

$$n' = n\delta e^{\frac{|U_0|}{kT}},$$

то для понижения поверхностного натяжения очень разбавленного раствора получается выражение

$$-\Delta\sigma = n\delta kT e^{\frac{|U_0|}{kT}} \tag{16}$$

прямо пропорциональное концентрации n. В случае более концентрированных растворов мы получаем более сложную зависимость $\Delta\sigma$ от n

которая может быть выведена из формулы (15a) и соответствующей ей формулы (1b). В случае одного адсорбированного вещества эта формула дает

$$n' = \frac{1}{s' + \frac{1}{n\delta} e^{-\frac{|U_0|}{kT}}} \quad \text{или} \quad 1 - s' n' = \frac{1}{1 + ns' \delta e^{\frac{|U_0|}{kT}}},$$

что при подстановке в (15a) приводит к формуле

$$-\Delta\sigma = \frac{1}{s'} kT \ln\left(1 + ns' \delta e^{\frac{|U_0|}{kT}}\right), \tag{16a}$$

известной под именем уравнения Шишковского.

Предыдущие соотношения выводятся обычно термодинамическим путем с помощью уравнения Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\partial\sigma}{\partial c}, \tag{17}$$

которое было выведено в § 7 главы VIII; здесь c обозначает объемную, а Γ — поверхностную концентрацию растворенного вещества ($c = n$, $\Gamma = n'$).

Считая их прямо пропорциональными друг другу (что является справедливым в случае очень малых поверхностных концентраций), т. е. полагая

$$\Gamma = -cf(T),$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры $\left(\text{вида } e^{\frac{U}{kT}}\right)$, мы получаем согласно (17)

$$\sigma = \sigma_0 - RTcf = \sigma_0 - RT\Gamma,$$

т. е. формулы (16) и (15).

При более значительных поверхностных концентрациях мы можем положить, пренебрегая взаимным сцеплением адсорбированных частиц и учитывая лишь их размеры (т. е. экранирующее действие):

$$\frac{\Gamma}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}} = fc \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{\Gamma_\infty fc}{\Gamma_\infty + fc},$$

где Γ_∞ — максимальная поверхностная концентрация адсорбированного вещества (для простоты мы ограничиваемся рассмотрением всего лишь одного растворенного вещества).

Подставляя это выражение в уравнение Гиббса, получаем

$$\frac{\Gamma_\infty f_c}{\Gamma_\infty + f_c} = -\frac{c}{RT} \frac{\partial\sigma}{\partial c},$$

откуда

$$\sigma = \sigma_0 - RTf\Gamma_\infty \int_0 \frac{dc}{\Gamma_\infty + fc}$$

или

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_\infty RT \ln\left(1 + \frac{fc}{\Gamma_\infty}\right),$$

т. е. уравнение Шишковского (16а).

Изложенные результаты неприменимы к адсорбированным слоям поверхностно-активных веществ, концентрация которых близка к максимальной. В такого рода слоях наблюдается разделение на две фазы, плотную или «конденсированную», которая соответствует трехмерной жидкости (или твердому телу), и разреженную, соответствующую трехмерному газу. Эти две поверхностные фазы должны находиться в равновесии как друг с другом, так и с объемной фазой, т. е. с раствором.

Такого рода равновесие предполагает два соотношения между макроскопическими параметрами, характеризующими рассматриваемую систему, а именно: температурой, давлением (объемным), относительной концентрацией $\frac{n'}{n} = \frac{\Gamma}{c}$ и поверхностным натяжением. Таким образом, система оказывается моновариантной. Этот результат может быть получен из общей теории гетерогенных равновесий, изложенной в главе VIII, путем присоединения к объемным фазам поверхностных фаз (которые мы не рассматривали изолированно) и введения характеризующих их макроскопических параметров — поверхностных натяжений. Так как, однако, число поверхностных фаз равно числу этих добавочных параметров, то гиббсово правило фаз остается в силе в его первоначальной форме:

$$f = 2 + k - h,$$

где h — обозначает число *объемных* фаз.

Не углубляясь в дальнейшее исследование этих вопросов, заметим, что при адсорбции газов на поверхности твердых тел также возможно образование двух поверхностных фаз — плотной («жидкой» или «твердой») и разреженной («газообразной»). Эти фазы могут существовать одновременно, соприкасаясь друг с другом вдоль некоторых «пограничных линий» и находясь в равновесии как друг с другом, так и с объемным газом.

В случае твердых адсорбентов, свойства поверхностных слоев не могут изучаться экспериментально, путем измерения поверхностного натяжения. Следует, однако, заметить, что обусловленное ими уменьшение поверхностного натяжения обнаруживается, хотя и в грубокачественной форме, уменьшением прочности адсорбента при механическом его разрушении (резанием. дроблением, шлифовкой).

В самом деле, необходимая для разрыва твердого тела работа равна свободной энергии образующихся при этом поверхностей разрыва, т. е. 2σ на единицу поперечного сечения. Если разрыв осуществляется путем углубления трещинки, края которой заполняются при этом адсорбируемым веществом, то соответствующая работа уменьшается на такую же величину, на которую уменьшается поверхностное натяжение.

Присутствие на поверхности твердых тел мономолекулярных адсорбированных слоев обнаруживается более непосредственным и поддающимся количественному измерению образом, например, по влиянию их на статическое *трение* (при полном удалении адсорбированных слоев воздуха или влаги поверхности соприкасающихся

тел обычно прилипают друг к другу), или, в случае металлических тел, — на электронную эмиссию. Пользуясь последним методом, Ленгмюир изучил экспериментально условия равновесия между плотной и разреженной поверхностной фазой адсорбированных веществ (газов и металлов, отличных от адсорбента).

Теория адсорбированных слоев представляет собой чрезвычайно большую аналогию с теорией обычных — трехмерных — молекулярных систем. В частности, при наличии нескольких адсорбированных веществ, из которых одно образует почти плотную пленку, а другие играют роль примесей, мы получаем аналог обычных жидких (или твердых) растворов. Если вещество, преобладающее в поверхностном слое, образует две разных фазы, то «растворенные» вещества или «примеси» могут концентрироваться *вдоль линии раздела* обеих фаз. Такого рода «линейная адсорбция» была экспериментально изучена Д. Л. Талмудом.[1]

При изучении этой *линейной* адсорбции в *поверхностно* адсорбированных слоях, можно ввести, наряду с поверхностным давлением, «линейное давление», выражающееся при малых линейных концентрациях той же газовой формулой $p'' = n'' kT$, как поверхностное и объемное давление.

При дальнейшем проведении этой аналогии мы могли бы «дойти до точки», как границы двух соприкасающихся линейных фаз.

---

[1] D. L. Talmud, Acta Physicochimica USSR, **1**, 145, 1934.

ГЛАВА XIV

ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНОГО ГАЗА И ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 1. Метод пробной частицы

Общая теория химического равновесия в газовой смеси уже была рассмотрена нами в § 4 главы VIII. Мы исследуем теперь тот же вопрос с помощью наглядного метода в применении к простейшему случаю диссоциации двухатомных молекул.

Образование молекулы AB путем химического соединения двух атомов A и B можно рассматривать как процесс, аналогичный адсорбции или конденсации, а противоположный процесс химического разложения, или «диссоциации» молекулы AB на отдельные атомы — как процесс, аналогичный дезадсорбции или испарению. Разница между процессами химического соединения и разложения, с одной стороны, и процессами адсорбции и испарения, с другой, сводится, главным образом, к тому, что в первом случае оба элемента, из которых образуется сложная система, A и B, являются *равноправными*, так что каждый из них можно трактовать одновременно и как адсорбированную частицу и как адсорбирующее тело. При учете этого обстоятельства статистическая теория химического равновесия, обусловленного взаимной компенсацией противоположно направленных процессов — разложения AB на A и B, с одной стороны, и соединения A и B в AB — с другой, может быть построена совершенно так же, как и теория адсорбционного равновесия, изложенная в § 1 предыдущей главы.

Обозначим общее число атомов A в рассматриваемом газе (независимо от того, находятся ли эти атомы в свободном или связанном состоянии) через N_A^0, а общее число атомов B — через N_B^0.

Обозначим, далее, число связанных друг с другом атомов A и B, т. е. число молекул $AB = C$, через N_C. Разности

$$N_A^0 - N_C = N_A \text{ и } N_B^0 - N_C = N_B$$

представляют собой при этом числа свободных атомов соответствующего сорта.

Будем рассматривать совокупность атомов A как адсорбирующее тело, а атомы B — как адсорбированные частицы. Общая поверхность адсорбента S^0 выразится в этом случае произведением $N_A^0 s$, где s — адсорбирующая поверхность, соответствующая одному атому A. Считая, что в равновесном состоянии молекулы AB центры атомов A и B отстоят друг от друга на расстоянии r_0, мы можем положить:

$$s = 4\pi r_0^2$$

и, следовательно,

$$S^0 = 4\pi r_0^2 N_A^0.$$

Если, далее, с каждым атомом A может соединиться лишь один атом B, то для получения свободной поверхности S мы должны заменить в этом выражении общее число атомов A числом свободных атомов N_A.

Обозначая, далее, эффективную толщину адсорбционного слоя через δ, а энергию адсорбции (т. е. изменение энергии при реакции $A + B = AB$) через U_0, мы получаем для числа свободных и связанных атомов B следующее выражение (ср. формулы § 1 гл. XIII):

$$N_B = \text{const}\, V,$$

$$N_B' = \text{const}\, S\delta e^{\frac{|U_0|}{kT}} = \text{const}\, 4\pi r_0^2 N_A\, \delta e^{\frac{|U_0|}{kT}},$$

Если в последней формуле заменить const отношением $\frac{N_B}{V}$ (V — объем газа) и положить $N_B' = N_C$, то она примет вид:

$$N_C = \frac{N_A N_B}{V} 4\pi r_0^2 \delta e^{\frac{|U_0|}{T}}. \tag{1}$$

Заметим, что произведение $4\pi r_0^2 \delta$ представляет собой эффективный объем, приходящийся на один «адсорбированный» атом B и что, далее, эффективная толщина «адсорбционного» слоя δ, так же, как и в случае обыкновенной адсорбции, может быть выражена формулой:

$$\delta = \tau_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \tag{1a}$$

где τ_0 — период колебаний атома B по отношению к A, а

$$m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{1b}$$

эффективная масса одного из них по отношению к другому (считае мому неподвижным).

Хотя при выводе предыдущих формул мы исходили из представления о неравноправности атомов обоего сорта (трактуя одни как адсорбирующие, а другие — как адсорбированные), однако симметрия этих формул по отношению к атомам того и другого сорта показывает, что последние на самом деле совершенно эквивалентны. Мы получили бы те же самые результаты, если бы трактовали соединение AB как результат адсорбции атомов A на атомах B (а не наоборот).

Уравнение (1) в связи с равенствами:

$$N_A = N_A^0 - N_C \text{ и } N_B = N_B^0 - N_C$$

вполне решает задачу о химическом равновесии в смеси газов, состоящей из атомов A, атомов B и молекул AB. Если, в частности, $N_A^0 = N_B^0$ и если при низких температурах все атомы A и B нахо-

дятся в связанном состоянии, то уравнение (1) может служить для вычисления «степени диссоциации», т. е. отношения x числа диссоциированных молекул к исходному числу молекул:

$$N_A^0 = N_B^0 = N_C^0$$

в функции температуры и объема.

Подставляя в (1)

$$N_A = N_B = xN_C^0 \text{ и } N_C = (1-x)N_C^0$$

получаем:

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{V}{4\pi r_0^2 \delta N_C^0} e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{2}$$

Эта формула показывает, что степень диссоциации x возрастает с температурой, примерно, по такому же закону, как и упругость насыщенного пара, и, далее, что она возрастает с увеличением объема. Последний результат представляется на первый взгляд несколько парадоксальным. Он, однако, объясняется тем, что химическое равновесие характеризуется определенным соотношением *концентраций* всех рассматриваемых частиц (A, B и C). А именно, полагая в (1)

$$\frac{N_A}{V} = n_A = \frac{N_B}{V} = n_B \text{ и } \frac{N_C}{V} = n_C,$$

получаем:

$$\frac{n_A^2}{n_C} = \frac{e^{-\frac{|U_0|}{kT}}}{4\pi r_0^2 \delta}, \tag{2a}$$

т. е. уравнение, в которое объем не входит явным образом. Увеличение объема вызывает сдвиг химического равновесия в сторону увеличения степени диссоциации потому, что n_A убывает при этом медленнее, чем n_C (пропорционально квадратному корню из n_C). При малой степени диссоциации, т. е. при $n_A \ll n_C$, величину n_C в (2a) можно заменить через

$$n^0{}_C = \frac{N_C^0}{V}.$$

При этом условии зависимость концентрации продуктов диссоциации, т. е. свободных атомов, от объема и температуры выражается приближенно формулой

$$n_A = \frac{A}{\sqrt{V}} T^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{|U_0|}{2kT}}, \tag{2b}$$

где A — постоянная, равная

$$A = \left(4\pi r_0^2 \tau_0 \sqrt{\frac{k}{2\pi m}}\right)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{N_C^0}.$$

Предыдущие результаты находятся в полном согласии с опытными данными о диссоциации двухатомных газов (например иода) при высо-

ких температурах. При этом непосредственно измеряется *давление* получающейся смеси, из которого степень диссоциации вычисляется с помощью формулы:

$$p=(N_A+N_B+N_C)\frac{kT}{V}$$

или ввиду соотношений

$$N_A=N_B=xN_C^0$$

и

$$N_C=(1-x)N_C^0,$$

$$p=(1+x)N_C^0\frac{kT}{V} \tag{3}$$

Результаты вычисления x по этой формуле совпадают с теми, которые получаются из теоретического уравнения (2) при надлежащем выборе постоянных U_0, r_0 и т. д.

Диссоциация двухатомного газа с повышением температуры проявляется не только в аномальном возрастании давления, но также в аномальном поведении его *теплоемкости*, которая сначала быстро растет, а затем снова падает, приближаясь к значению 6 кал. на грамм-молекулу, соответствующую полному распаду молекул на свободные атомы.

Обозначая теплоемкости двух свободных атомов через c_1, и теплоемкость молекулы через c_2, мы можем представить полную энергию газа как функцию температуры (при данном объеме V) в виде.

$$W=N_A(c_1T+|U_0|)+N_Cc_2T,$$

т. е., следовательно,

$$W=N_C^0\{x(c_1T+|U_0|)+(1-x)c_2T\}$$

или

$$W=N_C^0\{[(c_1-c_2)T+|U_0|]x+c_2T\}. \tag{3a}$$

Подставляя сюда вместо x его выражение из формулы (2) и дифференцируя по температуре, получаем для эффективной теплоемкости газа температурную зависимость, представленную графически на рис. 32. Пунктирной кривой представлена зависимость x от T. Максимум первой кривой соответствует приблизительно точке перегиба второй.

Уравнение (2а) можно вывести из кинетических соображений, аналогичных тем, которые мы применили выше при рассмотрении явлений адсорбции [ср. вывод формулы (7а) гл. XI]. А именно, число молекул C, образующихся в единицу времени путем соединения атомов A и B в единице объема газа, должно быть пропорционально числу z_{AB} столкновений этих атомов друг с другом, т. е. равно

$$\nu_{12}=\beta z_{AB}=\beta s_{AB}\bar{v}_{AB}n_An_B, \tag{4}$$

где s_{AB} — эффективное сечение, а v_{AB} — относительная скорость [ср. формулу (5а) гл. IV].

Число же молекул, *распавшихся* в единицу времени, должно быть пропорциональным наличному их числу в единице объема n_C, т. е. равно

$$\nu_{21}=\alpha n_C. \tag{4a}$$

В случае равновесного состояния мы должны иметь

$$\nu_{12}=\nu_{21},\ \text{т. е.}\ \frac{n_A n_B}{n_C}=\frac{\alpha}{\beta s_{AB}\bar{v}_{AB}}, \tag{5}$$

что совпадает с (2а) при $n_A=n_B$ и при

$$\frac{\alpha}{\beta}=\frac{s_{AB}\bar{v}_{AB}}{4\pi r_0^2\delta}e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{5а}$$

Таким образом, комбинация кинетических соображений со статистическими позволяет определить отношение обоих кинетических коэффициентов β и α. Однако, определение каждого из них в отдельности оказывается гораздо более сложной задачей, чем определение соответствующих коэффициентов A и B [формулы (8) и (8a)] характеризующих скорость процессов адсорбции дезадсорбции]. Если в случае адсорбции можно было допустить, без значительной ошибки, что при каждом столкновении с поверхностью адсорбента атом газа адсорбируется, то такое предположение оказывается совершенно неприемлемым, когда роль адсорбента играет другой атом. В самом деле, из законов сохранения энергии и количества движения вытекает, что столкнувшиеся атомы должны снова разлетаться подобно двум сталкивающимся биллиардным шарам. Отсюда следует, что столкновение атомов A и B друг с другом может привести к соединению их в молекулу AB лишь в том случае, если в столкновении участвует какая-нибудь третья частица, которой сообщается кинетическая энергия, равная энергии $|U_0|$, освобождающейся при столкновении A и B. Роль этой третьей частицы может играть одна из молекул C или один из атомов A, B, или, наконец, стенка сосуда, содержащего газ, если столкновение происходит у самой стенки. Этим объясняется, отчасти, катализирующее влияние твердых тел на скорость реакций в газах, о котором говорилось выше в связи с явлениями адсорбции(гл. XIII, §1).

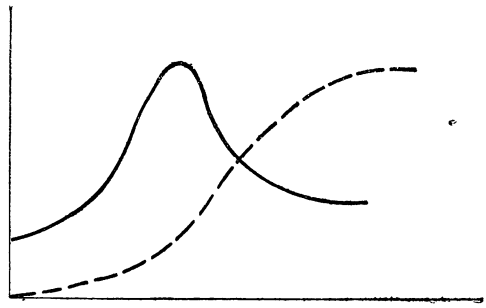


Рис. 32.

Оставляя в стороне «контактные» явления, происходящие на ограничивающих газ стенках, мы видим, что число молекул C, образующихся в единицу времени, должно быть гораздо меньше числа столкновений. Если считать, что при наличии в «зоне столкновения» какой-нибудь третьей частицы, сталкивающиеся атомы A и B обязательно соединяются друг с другом (что, конечно, не вполне соответствует действительности), то коэффициент пропорциональности γ можно определить, как долю общего числа столкновений между A и B, происходящих в объеме газа ΔV, занятом отдельными частицами. При этом, под объемом ΔV_1, занятым одной частицей, подразумевается объем порядка $\frac{4\pi}{3}d^3$, где d — минимальное расстояние между центром этой частицы и центрами атомов A и B, при котором энергия последних может быть передана первой. Расстояние это должно быть того же

порядка величины, как эффективный диаметр двух сталкивающихся частиц.

Мы получаем таким образом:

$$\gamma = \frac{\Delta V}{V} = N\frac{\Delta V_1}{V} \text{ или } \gamma = \frac{4\pi}{3} d^3 n, \tag{6}$$

где под n подразумевается общая концентрация всех частиц, т. е.

$$n = n_C + n_A + n_B.$$

Практически — особенно при небольших степенях диссоциации — ее можно отождествить с полной концентрацией молекул n_0.

Согласно формуле (5а), в таком же отношении, как и скорость воссоединения атомов A и B, уменьшается и скорость распада молекулы C. Это вполне понятно, так как энергия, необходимая для распада молекулы C, должна быть сообщена ей извне. В случае испарения адсорбированного атома добавочная энергия получается за счет *внутренней* энергии адсорбента; аналогичный процесс возможен и в случае распада *сложных* молекул. Распад же двухатомной молекулы может произойти лишь при столкновении ее с какой-либо другой частицей, кинетическая энергия которой достаточна для расщепления молекулы C. Выражение (4а) и представляет собой число таких «диссоциирующих» столкновений. При этом из (5а) и (6) для коэффициента пропорциональности α получается следующее выражение:

$$\alpha = \frac{1}{3}\frac{d^3 s_{AB}}{r_0^2 \delta}\bar{v}_{AB} n e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{6a}$$

Среднее значение относительной скорости $\bar{v}_{AB}$ равно $\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$, где $m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ — приведенная масса обоих атомов.

Так же, как и в случае адсорбции, мы можем, поэтому, положить $\frac{\bar{v}_{AB}}{\delta} = \frac{1}{\tau_0}$ где τ_0 — период колебаний молекулы AB. Полагая, далее, $s_{AB} = \pi r_0^2$, получаем:

$$\alpha = \frac{\pi}{3}\frac{d^3}{\tau_0} n e^{-\frac{|U_0|}{kT}} \tag{6b}$$

или

$$\alpha = \frac{\pi}{3} d^3 n \frac{1}{\tau}, \tag{6c}$$

где $\tau = \tau_0 e^{\frac{|U_0|}{kT}}$ — средняя длительность связи атома A с поверхностью твердого адсорбента при той же самой энергии связи $|U_0|$. Замена твердого адсорбента атомом B в присутствии других частиц, с которыми молекула AB может сталкиваться, удлиняет это время в отношении $1 : \frac{\pi}{3} d^3 n$.

Заметим, что формулу (6b) можно интерпретировать несколько иначе, а именно: произведение $\frac{\pi}{3} d^3 n e^{-\frac{|U_0|}{kT}}$ представляет собой вероят-

ное число частиц в зоне столкновения с молекулой C, кинетическая энергия которых (в движении относительно C) равна или больше энергии диссоциации $|U_0|$.

Период колебаний τ_0 можно при этом трактовать, как длительность столкновения.

§ 2. Больцманов метод наиболее вероятного распределения

Мы приведем еще один весьма простой вывод уравнения (1), основывающийся не на законе Больцмана в связи с методом «пробной частицы», но на определении стационарного распределения, как наиболее вероятного при данной полной энергии рассматриваемой системы и данном числе образующих ее атомов.

Разделим фазовые протяженности, характеризующие состояние частиц A, B и C, на элементы γ_i^A, γ_k^B, γ_l^C (i, k, $l=1, 2, \ldots$) и обозначим число соответствующих частиц, находящихся в этих элементах, через N_i^A, N_k^B, N_l^C.

Если бы частицы разного сорта были совершенно независимы друг от друга, то вероятность результирующего распределения выражалась бы произведением вероятностей $P_A P_B P_C$, относящихся к частицам каждого сорта в отдельности. В действительности, однако, частицы C образуются из частицы A и B, общее число которых N_A^0 и N_B^0 остается при этом постоянным.

Данное распределение их между свободными атомами и между связанными (т. е. молекулами), характеризуемое определенными значениями чисел N_A, N_B, N_C, может быть осуществлено разными способами, общее число которых равно

$$\frac{N_A^0!\,N_B^0!}{N_A!\,N_B!\,N_C!}. \tag{7}$$

Таким образом, вероятность распределения, при котором N_i^A частиц из общего числа N_A находятся в состоянии γ_i^A, N_k^B частиц из числа N_B — в состоянии γ_k^B и N_l^C из числа N_C — в состоянии γ_l^C, выразится формулой:

$$P = N_A^0!\,N_B^0! \prod_i \frac{(\gamma_i^A)^{N_i^A}}{N_i^A!} \prod_k \frac{(\gamma_k^B)^{N_k^B}}{N_k^B!} \prod_l \frac{(\gamma_l^C)^{N_l^C}}{N_l^C!}, \tag{7a}$$

которая получается из равенства:

$$P = \frac{N_A^0!\,N_B^0!}{N_A!\,N_B!\,N_C!} P_A \cdot P_B \cdot P_C,$$

в связи с уже известными нам выражениями

$$P_A = \frac{N^A!}{N_1^A!\,N_2^A!\ldots} \cdots (\gamma_1^A)^{N_1^A} (\gamma_2^A)^{N_2^A} \cdots$$

и т. д. для вероятностей P_A, P_B и P_C. Для простоты мы заменили вероятности $\frac{\gamma_i^A}{\gamma^A}$ и т. д. соответствующими фазовыми элементами γ_i^A;

таким образом, выражение (7а) представляет собой, строго говоря, не вероятность, а «статистический вес» рассматриваемого распределения (ср. § 3 гл. III). Поскольку наша задача заключается в нахождении наиболее вероятного распределения, соответствующего $P_{\max}$, это обстоятельство не имеет существенного значения.

При отыскании максимума P мы должны принять во внимание следующие условия:

$$N_A + N_C = N_A^0; \quad N_B + N_C = N_B^0,$$

которые могут быть представлены в виде:

$$\sum_i N_i^A + \sum_l N_l^C = N_A^0 = \text{const}; \quad \sum_k N_k^B + \sum_l N_l^C = N_B^0 = \text{const}$$

и, кроме того, условие неизменности полной энергии системы

$$\sum_i N_i^A W_i^A + \sum_k N_k^B W_k^B + \sum_l N_l^C W_l^C = H = \text{const}.$$

Вводя Лагранжевы множители α, β, μ и заменяя вероятность P ее логарифмом, мы получаем условие максимума P в виде

$$\delta \ln P + \alpha \delta N_A^0 + \beta \delta N_B^0 + \mu \delta H = 0,$$

причем постоянные α, β, μ подбираются таким образом, чтобы обращались в нуль коэффициенты при вариациях всех неизвестных N_i^A, N_k^B, N_l^C.

Полагая так же, как это делалось выше $\ln N! = N(\ln N - 1)$, мы получаем следующую систему уравнений

$$-\ln \frac{N_i^A}{\gamma_i^A} + \alpha + \mu W_i^A = 0$$

$$-\ln \frac{N_k^B}{\gamma_k^B} + \beta + \mu W_k^B = 0$$

$$-\ln \frac{N_l^C}{\gamma_l^C} + \alpha + \beta + \mu W_l^C = 0,$$

т. е.

$$\left.\begin{aligned} N_i^A &= \gamma_i^A e^{\alpha + \mu W_i^A} \\ N_k^B &= \gamma_k^B e^{\beta + \mu W_k^B} \\ N_l^C &= \gamma_l^C e^{\alpha + \beta + \mu W_l^C} \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Мы видим, таким образом, что распределение частиц каждого сорта по различным состояниям остается таким же, как и в случае независимых частиц, т. е. соответствующим закону Максвелла-Больцмана, причем параметр μ должен, конечно, равняться $-\frac{1}{kT}$.

Суммируя выражения (8) соответственно по i, k, l или, что то же самое, заменяя конечные фазовые элементы γ бесконечно малыми и интегрируя, получаем

$$\left.\begin{aligned} N_A &= e^{\alpha}\int e^{-\frac{W^A}{kT}}\,d\gamma^A = e^{\alpha}Z_A \\ N_B &= e^{\beta}\int e^{-\frac{W^B}{kT}}\,d\gamma^B = e^{\beta}Z_B \\ N_C &= e^{\alpha+\beta}\int e^{-\frac{W^C}{kT}}\,d\gamma^C = e^{\alpha+\beta}Z_C. \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

Отсюда следует:

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = \frac{Z_A Z_B}{Z_C} \tag{8b}$$

Легко убедиться в том, что это соотношение совпадает с уравнением (1).

В самом деле, в случае свободных атомов A и B мы имеем:

$$W^A = \frac{1}{2}\,m_A v_A^2 = \frac{1}{2m_A}\,g_A^2; \quad W^B = \frac{1}{2m_B}\,g_B^2$$

и, следовательно, полагая

$$d\gamma^A = dx_A\,dy_A\,dz_A\,dg_{xA}\,dg_{yA}\,dg_{zA}$$

и т. д., получаем:

$$\left.\begin{aligned} Z_A &= V(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}} \\ Z_B &= V(2\pi m_B kT)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

В случае двухатомной молекулы C мы должны ввести координаты центра тяжести:

$$x_C = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{m_A + m_B}$$

и т. д., которым соответствует масса $m_A + m_B$, и относительные координаты

$$x = x_A - x_B,$$

которым соответствует эффективная масса

$$m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

и потенциальная энергия

$$U = -|U_0| + \frac{1}{2}\left|\frac{2\pi}{\tau_0}\right|^2 m(r - r_0)^2$$

Таким образом, для Z_c получается выражение:

$$Z_c = V\left[2\pi(m_A + m_B)kT\right]^{\frac{3}{2}}\left(2\pi\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}kT\right)^{\frac{3}{2}}\iiint e^{-\frac{U}{kT}}dx\,dy\,dz.$$

Вводя вместо x, y, z полярные координаты r, θ, φ и интегрируя по r лишь вблизи значения $r = r_0$, соответствующего минимуму потенциальной энергии U_0, имеем:

$$\iiint e^{-\frac{U}{kT}}dx\,dy\,dz = 4\pi r_0^2\tau_0\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}e^{\frac{|U_0|}{kT}}.$$

Это приводит к следующему выражению для Z_c:

$$Z_c = \frac{Z_A Z_B}{V}\,4\pi r_0^2\tau_0\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\,e^{\frac{|U_0|}{kT}} \tag{9a}$$

Подставляя (9) и (9a) в (8b), мы получаем уравнение (1).

Этот вывод уравнения (1) легко обобщается на случай химического равновесия более сложного характера.

Предположим, например, что мы имеем в смеси газов частицы (простые и сложные) A, B, C ..., способные превращаться в частицы другого рода P, Q, R по схеме, характеризуемой химической формулой:

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \ldots + \rightarrow \nu_P P + \nu_Q Q + \nu_R R + \ldots,$$

где $\nu_A \ldots \nu_P \ldots$ — число частиц соответствующего сорта, исчезающих или появляющихся в рассматриваемой химической реакции (последняя может быть, в частности, реакцией разложения, соединения, двойного обмена и т. д.).

В случае стационарного состояния системы, т. е. при наличии химического равновесия, эта реакция должна компенсироваться противоположной реакцией, идущей по схеме:

$$\nu_P P + \nu_Q Q + \nu_R R + \ldots \rightarrow \nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \ldots$$

Условием подобной компенсации — или, если угодно, ее результатом — является соотношение:

$$\frac{N_P^{\nu_P}\cdot N_Q^{\nu_Q}\ldots}{N_A^{\nu_A}\cdot N_B^{\nu_B}\ldots} = \frac{Z_P^{\nu_P}\cdot Z_Q^{\nu_Q}\ldots}{Z_A^{\nu_A}\cdot Z_B^{\nu_B}\ldots}, \tag{10}$$

которое может быть непосредственно получено из условия максимума вероятности данного распределения, т. е. из равенства $\delta P = 0$ в связи $\delta H = 0$ и соотношениями:

$$\delta N_A : \delta N_B : \ldots \delta N_P : \delta N_Q : \ldots = -\nu_A : -\nu_B : \ldots \nu_P : \nu_Q \ldots \tag{10a}$$

В рассмотренном выше случае реакции $A+B=AB$ эти соотношения сводятся к $\delta N_A:\delta N_B:\delta N_C=-1:-1:1$ и оказываются совершенно эквивалентными равенствам:

$$N_A+N_C=\text{const} \quad \text{и} \quad N_B+N_C=\text{const}.$$

В общем случае в одной и той же газообразной системе могут происходить реакции различного типа, характеризуемые различными значениями (целых) чисел ν (считая последние равными нулю для таких частиц, которые не участвуют в реакции). Каждой подобной реакции или, вернее, паре противоположно направленных реакций соответствует отдельное условие равновесия вида (10). Число независимых условий равновесия или, что то же самое, независимых реакций в данной системе должно быть как раз достаточным для того, чтобы определить однозначным образом распределение элементарных частиц (атомов) между различными комплексами (молекулами), включая сюда и одноатомные комплексы, т. е. свободные атомы, в зависимости от температуры и объема (или давления).

Заметим, что правая сторона равенства (10) зависит только от температуры и объема, тогда как левая характеризует *количества* реагирующих веществ. Это равенство называется поэтому «законом действующих масс».

Если для характеристики состояния (т. е. положения и количества движения) каждого атома — как свободного, так и находящегося в соединении с другими атомами — пользоваться прямоугольными координатами, то величина

$$Z=\int e^{-\frac{H}{kT}}d\gamma,$$

относящаяся к какой-либо молекуле, может быть представлена в виде произведения интегралов вида

$$\iiint e^{-\frac{1}{2mkT}(g_x^2+g_y^2+g_z^2)}dg_x\,dg_y\,dg_z=(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}},$$

соответствующих кинетическим энергиям образующих ее атомов, и интеграла

$$Z'=\int\cdots\int e^{-\frac{U}{kT}}dx_1\ldots dz_n,$$

соответствующего потенциальной энергии и распространенного по всему «конфигурационному пространству», т. е. координатам всех рассматриваемых атомов. Так как совокупность частиц $\nu_P P+\nu_Q Q+\ldots$ состоит из тех же атомов, как и совокупность частиц $\nu_A A+\nu_B B+\ldots$, то множители Z, относящиеся к кинетической энергии (или импульсовой протяженности) отдельных атомов, должны сокращаться в правой части равенства (7), так что мы можем заменить в этом равенстве интегралы Z интегралами Z'. При этом мы можем перейти от прямоугольных координат отдельных атомов к каким-либо другим координатам, например координатам центра тяжести молекулы, угловым координатам, характеризующим ее ориентацию, и «нормальным координатам» $\xi_1,\ldots\xi_f$, характеризующим относительное перемещение ато-

мов и позволяющим выразить потенциальную энергию их U в виде основной части $U_0 = -|U_0|$, соответствующей равновесному расположению атомов, и суммы f членов, пропорциональных квадратам этих координат.

При отсутствии внешних сил, т. е. независимости U от положения молекулы (внутри данного объема V) и ее ориентации, мы получаем для Z' следующее выражение:

$$Z' = \text{const}\, V e^{-\frac{U^0}{kT}} T^{\frac{1}{2}f}.$$

Подставляя это соотношение в равенство (7) вместо соответствующих множителей, мы можем представить его в следующем виде:

$$\frac{N_P^{\nu_B} \cdot N_Q^{\nu_Q} \dots}{N_A^{\nu_A} \cdot N_B^{\nu_B} \dots} = \text{const}\, V^{\nu} T^{s} e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{11}$$

где

$$\nu = (\nu_P + \nu_Q + \dots) - (\nu_A + \nu_B + \dots); \tag{11a}$$

$$s = \frac{1}{2}(\nu_P f_P + \nu_Q f_Q) - \frac{1}{2}(\nu_A f_A + \nu_B f_B + \dots); \tag{11b}$$

$$U_0 = (\nu_P U_{P_0} + \nu_Q U_{Q_0}) - (\nu_A U_{A_0} + \nu_B U_{B_0} + \dots). \tag{11c}$$

Здесь $U_{P_0} = -|U_{P_0}|$ представляет собой потенциальную энергию соответствующей молекулы в положении равновесия, считая потенциальную энергию образующих ее атомов в свободном состоянии равной нулю, а U_0 — энергетический эффект рассматриваемой реакции при $T = 0$. Числа f_P равны нулю в случае одноатомной молекулы, 1 в случае двухатомной и $3n - 6$ в случае n-атомной, если $n > 2$.

Эти числа связаны с теплоемкостью газа, состоящего из N молекул соответствующего сорта (при постоянном объеме) формулой:

$$C_v = \frac{1}{2} R (3n + f),$$

где

$$R = Nk.$$

Эти результаты тождественны с теми, которые уже были получены методом «большого канонического множества» в главе VIII.

Для иллюстрации их мы рассмотрим случай химического равновесия в газообразной системе, состоящей из атомов водорода (H) и хлора (Cl) — как в свободном состоянии, так и в комбинациях H_2, Cl_2 и HCl.

Мы имеем в этом случае три пары независимых реакций

$$1)\ H + H \leftrightarrows H_2; \quad 2)\ Cl + Cl \rightleftarrows Cl_2; \quad 3)\ H + Cl \rightleftarrows HCl.$$

Каждая из них характеризуется соотношениями:

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \delta N_3 = -1 : -1 : 1.$$

Обозначая число частиц каждого сорта соответствующими химиче-

скими символами, заключенными в квадратные скобки, мы получим, таким образом, три равенства:

$$\frac{[H]^2}{[H_2]} = C_1 VT^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{|U_{1,0}|}{kT}}$$

$$\frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = C_2 VT^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{|U_{2,0}|}{kT}}$$

$$\frac{[H][Cl]}{[HCl]} = C_3 VT^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{|U_{3,0}|}{kT}},$$

где $|U_{10}|$, $|U_{20}|$ и $|U_{30}|$ представляют собой соответственно энергии диссоциации молекул водорода, хлора и хлористого водорода, а C_1, C_2 и C_3 — три постоянные. Зная общее число атомов водорода $N_H^0 = [H] + 2[H_2] + [HCl]$ и хлора $N_{Cl}^0 = [Cl] + 2[Cl_2] + [HCl]$, мы имеем таким образом 5 уравнений для нахождения пяти неизвестных [H], [Cl], $[H_2]$, $[Cl_2]$ и [HCl] как функций объема и температуры. Давление всей смеси газов определяется при этом формулой

$$p = ([H] + [Cl] + [H_2] + [Cl_2] + [HCl]) \frac{kT}{V}$$

или

$$p = \frac{1}{2}(N_H^0 + N_{Cl}^0 + [H] + [Cl]) \frac{kT}{V}.$$

§ 3. Химическое равновесие в растворах электролитов

Изложенная выше теория химического равновесия в газах может быть применена с несущественными модификациями и к растворам. Модификации эти сводятся, в основном, к уменьшению энергии диссоциации $|U_0|$ и, кроме того, к замедлению всех процессов как диссоциации, так и ассоциации (воссоединения) в отношении $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, характеризующем уменьшение скорости перемещения диссоциированных атомов в растворителях по сравнению со скоростью их свободного теплового движения в газах.

Особенный интерес представляет теория химического равновесия в растворах *электролитов*, где мы имеем дело с диссоциацией молекул на противоположно заряженные ионы.

В первоначальных теориях электролитической диссоциации — Аррениуса, Оствальда и др. — взаимодействие между диссоциированными ионами вовсе не принималось во внимание. При этом степень диссоциации определялась формулой (2), которая, в применении к растворам электролитов, получила название «закона разбавления» Оствальда. При сравнении формулы Оствальда с опытом имеется в виду зависимость степени диссоциации не от температуры (выраженная сравнительно слабо, в виду малости энергии $|U_0|$), а от объема раствора V при неизменном количестве растворенного вещества.

Степень диссоциации измеряется на опыте либо по аномальному значению осмотического давления, согласно формуле (3), либо же, еще проще, по *электропроводности* раствора. В случае бинарных молекул, распадающихся на ионы A и B с равными и противо-

положными зарядами $\pm\varepsilon$, удельная электропроводность раствора должна выражаться формулой:

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B = \varepsilon^2 n (q_A + q_B), \tag{12}$$

где q_A и q_B — подвижности соответствующих ионов, или

$$\sigma = \sigma_0 x, \tag{12a}$$

где

$$\sigma_0 = \varepsilon^2 n_0 (q_A + q_B) = \varepsilon^2 (q_A + q_B) \frac{N_0}{V} \tag{12b}$$

— предельная электропроводность раствора при полной диссоциации всех молекул, соответствующей бесконечному разбавлению $V = \infty$, а $x = \frac{n}{n_0}$ — степень диссоциации.

Измеренное таким образом значение оказывается во многих случаях в хорошем согласии с значением, определенным по аномалии осмотического давления, т. е. по формуле:

$$p = \frac{N_0 kT}{V} (1 + x),$$

при чем изменение x с разбавлением соответствует теоретической формуле:

$$\frac{x^2}{1-x} = VK(T).$$

Однако, в ряде других случаев, особенно в случае растворов «сильных» электролитов, т. е. электролитов, характеризуемых высокой степенью диссоциации, наблюдаются значительные отклонения от указанных выше закономерностей. Эти отклонения объясняются *неучетом электрического взаимодействия между диссоциированными ионами.*

В частности, в случае разбавленных растворов сильных электролитов, это взаимодействие приводит к практически полной диссоциации растворенного вещества.

Эта точка зрения была впервые развита в 1912 г. Мильнером,[1] работа которого, в виду сложности примененного им статистического метода, оставалась без должного внимания до 1923 года, когда Дебай и Хюккель[2] получили те же самые результаты по методу, изложенному в § 2 главы X, и с успехом применили их к опытным данным относительно разбавленных растворов сильных электролитов, не согласовавшимся с оствальдовским законом разбавления.

Мы рассмотрим сначала, исходя из представления о полной диссоциации раствора, вопрос об уменьшении осмотического давления «свободных ионов» (p), обусловленном их взаимодействием друг с другом, и сравним это уменьшение с тем, которое получается, исходя из представления о неполной диссоциации, по Оствальду.

Для этого необходимо, прежде всего, вычислить энергию U, характеризующую взаимодействие ионов. Пренебрегая поверхностными

---

[1] S. R. Milner, Phil. Mag. (6) **23**, 551, 1912; **25**, 742, 1913.
[2] P. Debye u. E. Huckel, Phys. Zs, **24**, 185, 1923.

эффектами, мы можем выразить ее, как полусумму произведений зарядов каждого иона $\pm\varepsilon$ на потенциал $\varphi = \mp\frac{\varepsilon\varkappa}{D}$, создаваемый в той точке, где этот ион находится, окружающей его ионной атмосферой (ср. § 2 гл. X).

Мы получаем при этом

$$U = -\frac{N\varepsilon^2\varkappa}{D}, \tag{13}$$

где N обозначает общее число молекул растворенного вещества. Если подставить в эту формулу выражение (13) главы X для параметра $\varkappa$, заменив в нем n_0 через $\frac{N}{V}$, то оно принимает следующий вид:

$$U = \frac{C}{\sqrt{VT}}, \tag{13a}$$

характеризующий зависимость взаимной потенциальной энергии ионов от объема и температуры. Постоянная C оказывается при этом равной:

$$C = \left(\frac{\varepsilon^2 N}{D}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{8\pi}{k}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{13b}$$

На первый взгляд может показаться, что, дифференцируя энергию (13a) по объему, мы получим «внутреннее осмотическое давление»

$$p_i = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{C}{2V^{\frac{3}{2}}T^{\frac{1}{2}}} = -\frac{U}{2V}, \tag{13c}$$

имеющее такой же смысл, как и внутреннее давление реального газа, т. е. равное, в сумме с внешним (непосредственно измеряемым) осмотическим давлением, величине $\frac{kNT}{V}$. Ошибочность этого допущения явствует, однако, из того факта, что в случае реальных газов величина $-\frac{\partial U}{\partial V}$ определяет не все внутреннее давление, но лишь часть его, не зависящую от температуры и соответствующую ван-дер-ваальсовским силам сцепления, тогда как другая часть $-\frac{bRT}{V^2}$, характеризующая силы отталкивания, энергией $U = -\frac{a}{V}$, вовсе не учитывается (ср. главу XI, § 6).

В этом обстоятельстве нет ничего удивительного, так как *внутренняя* энергия газа вовсе не является той функцией, которой определяется производимое им *внешнее* давление.

В первом отделе было показано, что подобной функцией является *свободная энергия* F, связанная с полной энергией H соотношением

$$H = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{14}$$

и определяющая внешнее давление согласно формуле

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}. \tag{14a}$$

Полагая

$$F = -RT\ln V + F_U + \psi(T),$$

где первый член соответствует идеальному газу, а F_U обозначает ту часть свободной энергии, которая связана с взаимной энергией ионов U, мы можем воспользоваться для определения F_U дифференциальным уравнением:

$$U = -\frac{C}{\sqrt{VT}} = F_U - T\frac{\partial F_U}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_U}{T}\right)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_U}{T}\right) = \frac{C}{\sqrt{V}}T^{-\frac{5}{2}},$$

из которого следует

$$F_U = -\frac{2}{3}\frac{C}{\sqrt{VT}} + BT,$$

где B — постоянная интегрирования, зависящая только от объема и учитывающая силы того же типа, как ван-дер-ваальсовы силы отталкивания.

Оставляя подобные силы в стороне, мы получаем следующее выражение для свободной энергии ионного газа или, вернее, совершенно диссоциированного раствора электролита:

$$F = -RT\ln V - \frac{2}{3}\frac{C}{\sqrt{VT}} + F(T). \tag{17}$$

Осюда для «внешнего» осмотического давления получается формула

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{1}{3}\frac{C}{V^{\frac{3}{2}}T^{\frac{1}{2}}}, \tag{17a}$$

соответствующая внутреннему давлению

$$p_i = -\frac{1}{3}\frac{C}{V^{\frac{3}{2}}T^{\frac{1}{2}}}. \tag{17b}$$

Формулу (17a) интересно сравнить с той, которая получается в предположении неполной диссоциации при неучете междуионных сил. Мы имеем при этом, согласно формуле (3), если положить в ней $kN_c = \frac{1}{2}R$ [так как число молекул равно половине числа ионов, к которым относится постоянная R в (17a)]:

$$p = \frac{RT}{V}\frac{1}{2}(1+x). \tag{18}$$

Считая диссоциацию почти полной, т. е. x близкими к 1, мы можем оствальдовский закон разбавления (2) написать приближенно в виде:

$$1-x=\frac{A}{V}, \tag{18a}$$

где коэффициент A зависит лишь от температуры. Подставляя это выражение в (18), получаем:

$$p=\frac{RT}{V}\left(1-\frac{A}{2V}\right), \tag{18b}$$

т. е. формулу, которая в смысле зависимости давления от объема существенно отличается от формулы (17a), совпадая с уравнением состояния для обыкновенных реальных газов.

В случае разбавленных растворов сильных электролитов эта формула не согласуется с опытными данными, тогда как формула (17a), полученная Мильнером и Дебаем, им полностью удовлетворяет. Следует, впрочем, заметить, что это согласие между теорией и опытом относится лишь к разбавленным растворам (порядка 10^{-3} нормального).

Взаимодействие между ионами приводит не только к уменьшению осмотического давления раствора, но и *к уменьшению его электропроводности* так, как если бы некоторые ионы вовсе не взаимодействовали друг с другом, а остальные ионы соединялись попарно в нейтральные молекулы.

Это уменьшение электропроводности (при наличии полной диссоциации) объясняется следующим образом. При отсутствии внешнего поля каждый ион окружен *симметричным образом* оболочкой или «атмосферой», в которой преобладают ионы противоположного знака. При наличии внешнего поля эта симметрия исчезает, так как положительные ионы начинают двигаться, в среднем, в одну сторону, а отрицательные — в противоположную. В результате каждый ион (A) оказывается не в центре своей «оболочки», а в точке, смещенной относительно этого центра на расстояние Δx, пропорциональное в первом приближении средней скорости движения u_A. В результате этого смещения электрическое поле оболочки оказывается отличным от нуля в точке, где находится рассматриваемый ион. Это «внутреннее» электрическое поле E_i, действующее на ион со стороны его соседей, имеет направление, противоположное направлению внешнего поля E, и пропорционально последнему по величине. Таким образом, средняя скорость иона A, определяемая результирующим полем $E+E_i$ по формуле:

$$u_A=q_A(E+E_i)=q'_A E,$$

оказывается меньше той $q_A E$, которая получилась бы при отсутствии взаимодействия между ионами. Это уменьшение должно быть естественно, тем значительнее, чем меньше расстояния между ионами, т. е. чем больше концентрация раствора.

Уменьшение подвижности ионов, обусловленное их взаимодействием друг с другом, при наличии полной диссоциации, вызывает, следовательно, уменьшение электропроводности раствора, аналогичное тому, которое, согласно теории Оствальда, должно было бы вызываться неполной диссоциацией растворенных молекул.

Обе точки зрения приводят, однако, к несколько различным количественным результатам в отношении зависимости электропроводности раствора от концентрации. В случае разбавленных растворов сильных электролитов эта зависимость выражается теорией Дебая—Хюккеля гораздо лучше, чем теорией Оствальда.

Мы не будем останавливаться здесь на количественном развитии теории Дебая—Хюккеля, а также на усовершенствовании ее применительно к концентрированным растворам в связи с гипотезой о полной диссоциации,[1] но рассмотрим вкратце вопрос о влиянии междуионных сил на степень диссоциации. Нетрудно видеть, что это влияние сводится к повышению степени диссоциации. Этот результат вытекает из того обстоятельства, что уменьшение энергии диссоциированного состояния (благодаря взаимодействию ионов друг с другом) практически эквивалентно уменьшению энергии диссоциации (с учетом энергии гидратации ионов) $|U_0|$ на величину $\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}$, представляющую собой потенциальную энергию (с обратным знаком) одного диссоциированного иона. Если бы эта энергия не зависела от температуры, то мы могли бы вычислить результирующее увеличение степени диссоциации, заменив величину $|U_0|$ в уравнении (2) разностью

$$|U_0| - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}.$$

Мы получили бы при этом, обозначая истинную степень диссоциации через x':

$$\frac{x'^2}{1-x'} : \frac{x^2}{1-x} = e^{\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT}}. \tag{19}$$

В случае почти полной диссоциации, т. е. близости x и x' к 1 и малости $\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT}$ в сравнении с 1, можно переписать эту формулу в следующем виде:

$$\frac{y'}{y} = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DxT},$$

где $y = 1 - x$ — относительное число недиссоциированных молекул при неучете междуионных сил, а $y' = 1 - x'$ — та же величина при учете этих сил. Полагая далее $y' = y + \Delta y$, мы получаем окончательно:

$$\frac{\Delta y}{y} = -\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT} \tag{19а}$$

или, согласно (13) главы X,

$$\frac{\Delta y}{y} = -\sqrt{8\pi n_0}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

В действительности эта формула не совсем верна ввиду того, что энергия $-\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}$ сама зависит от температуры. Здесь так же, как и при вы-

[1] К более концентрированным растворам предыдущая теория неприменима, потому что, во первых, она не учитывает конечных размеров ионов (вместе с их гидратными оболочками), трактуя их как точечные заряды, и, во-вторых, считает электрическое поле ионов, в среднем, очень слабым, т. е. произведение $\varepsilon\varphi$ малым по сравнению с kT.

числении осмотического давления, оказывается необходимым заменить ее соответствующей ей свободной энергией

$$F_U = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}$$

что приводит к уменьшению предыдущего выражения для $\frac{\Delta y}{y}$ в отношении 2:3. Мы получаем, таким образом:

$$\frac{\Delta y}{y} = -\frac{4}{3}\sqrt{2\pi n_0}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{19}$$

Формулу (19) можно получить также, не изменяя энергии диссоциации U_0, но заменяя в формуле (2a) концентрации $n_A = n_B$ произведением их на множитель

$$f = e^{\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{3DkT}} \approx 1 + \frac{1}{3}\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT}, \tag{20}$$

играющий таким образом роль «коэффициента активности».

Более точная и общая теория активности ионов в растворах может быть построена по схеме химического равновесия в смеси газов с учетом взаимодействия частиц, изложенной в § 5 главы XI. Для этого, в сущности говоря, нужно лишь изменить определение величин J_{ij} в формуле (27) гл. XI так, чтобы выражение $\frac{1}{2}Q$ в (27b) сводилось к свободной энергии ионов, т. е. чтобы

$$\frac{1}{2V}\sum_i\sum_j N_i N_j J_{ij} = -\frac{2}{3}N_1\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D} + N_1|U_0|. \tag{21}$$

Правая часть этого равенства относится, разумеется, лишь к рассматриваемому случаю *бинарного* электролита.

Величины, относящиеся к недиссоциированным молекулам (C), в выражение (21) не входят, так как взаимодействием молекул друг с другом и с диссоциированными ионами мы пренебрегаем, а собственную энергию их полагаем равной нулю. Молекулы растворителя (воды) мы совершенно не принимаем во внимание, учитывая их лишь введением диэлектрической постоянной D в (21), и изменением энергии диссоциации U_0 за счет энергии гидратации ионов.

Полагая $N_1 = N_2 = N_0 - N_3$, где $N_0 = \text{const}$ — общее число молекул (как диссоциированных, так и недиссоциированных), а $N_3 = N_0 - N_1$ — число недиссоциированных молекул, получаем следующее выражение для свободной энергии всей системы:

$$F^{(U)} = -kT\left[(N_0 + N_1)\ln V - \frac{N_1|U_0|}{kT} + \frac{2}{3}N_1\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT}\right], \tag{21a}$$

которое нужно еще дополнить членом:

$$\Delta F^{(U)} = kT\sum N_i \ln\frac{N_i}{N_0 + N_1} = kT\left[(N_0 - N_1)\ln\frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} + 2N_1\ln\frac{N_1}{N_0 + N_1}\right], \tag{21b}$$

учитывающим эффект перемешивания частиц всех трех сортов (ср. гл. VIII, § 4).

Степень диссоциации, т. е. число диссоциированных ионов N_1, может быть определена с помощью этих выражений из условия $F = \min$, т. е.

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} = 0. \tag{22}$$

Мы получаем при этом

$$\ln \frac{N_1^2}{N_0 + N_1} = \text{const} + \ln V - \frac{|U_0|}{kT} + \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{N_1 \varepsilon^2 \varkappa}{DkT} \right), \tag{22a}$$

что соответствует следующему выражению для коэффициента активности:

$$\ln f = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{N_1 \varepsilon^2 \varkappa}{DkT} \right) = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{N_1 \varepsilon^2 \varkappa}{DkT} \right).$$

Так как параметр $\varkappa$ пропорционален корню из концентрации ионов $n_1 = \frac{N_1}{V}$, то $\frac{\partial \varkappa}{\partial N_1} = \frac{1}{2} \frac{\varkappa}{N_1}$ и, следовательно,

$$\ln f = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{3DkT}. \tag{22b}$$

Это выражение совпадает с выведенным выше нестрогим образом (без учета зависимости $\varkappa$ от T) выражением (20).

§ 4. Испарение и конденсация с точки зрения химического равновесия

Явления испарения жидкостей (и твердых тел) и конденсации пара могут быть трактованы, как аналоги явлений дезадсорбции и адсорбции вообще или, еще лучше, как аналоги химической диссоциации и рекомбинации; последнее, в особенности, относится к процессам конденсации пересыщенного пара (см. ниже). *Насыщенный* пар, т. е. пар, находящийся в статистическом равновесии с соответствующим жидким или твердым телом, характеризуется взаимной компенсацией двух противоположно направленных процессов, а именно: процесса конденсации пара и процесса испарения жидкости (или твердого тела). Так как при этом испаряются, т. е. переходят в газообразную фазу, лишь частицы *поверхностного* слоя, то, рассматривая их как адсорбированные на предыдущем слое, мы можем трактовать весь процесс совершенно таким же образом, как процесс дезадсорбции, с той лишь разницей, что наличие адсорбированных частиц не уменьшает величины поверхности S, доступной для дальнейшей адсорбции (поскольку конденсация не ограничивается одним лишь слоем). В результате мы приходим к уравнению (1) предыдущей главы, которое мы перепишем в виде:

$$n = n' \frac{1}{\delta} e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{23}$$

Поверхностную концентрацию n' можно рассматривать здесь как величину известную. Отношение ее к δ должно равняться, приблизи-

тельно, объемной концентрации жидкости n_0, так что формулу (23) можно представить в виде:

$$n \approx n_0 e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{23a}$$

Эта формула может быть получена, исходя из представления о том, что взаимодействие частиц сводится к некоторому внешнему полю, которое исчезает как в газе, так и в жидкости и концентрируется в тонком пограничном слое. При прохождении через этот слой (по направлению из жидкости в пар) потенциальная энергия одной частицы увеличивается на величину $|U_0|$; последнюю можно определить как «скрытую теплоту испарения», отнесенную к одной частице.

Умножая n на kT, мы получаем давление или *упругость* насыщенного пара

$$p \approx n_0 kT e^{-\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{23b}$$

При более точном определении n или p необходимо «толщину» поверхностного слоя δ в уравнении (23) заменить выражением (4a) или (5b) гл. XIII. В последнем случае (который ближе подходит к действительности) мы получаем, принимая во внимание, что $n's = 1$ (согласно определению, в связи с тем обстоятельством, что $n' = n'_{\max}$):

$$n = \left(\frac{\bar{\gamma}}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{|U_0|}{kT}}, \tag{24}$$

где $\bar{\gamma}$ обозначает некоторое среднее значение коэффициента связи поверхностной частицы с положением равновесия ($\bar{\gamma}^3 = \gamma\gamma'^2$). Этой формуле соответствует следующее выражение для упругости насыщенного пара

$$p = \left(\frac{\bar{\gamma}}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{kT}} e^{-\frac{|U_0|}{kT}} = \left(\frac{2\pi m}{\tau_0^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{kT}} e^{-\frac{|U_0|}{kT}} \tag{24a}$$

(τ_0 — средний период колебания частицы на поверхности). Зависимость p от T характеризуется при этом кривой примерно того же вида, как и в случае формулы (23b).

Увеличение потенциальной энергии при испарении N частиц жидкости равно, очевидно, произведению $N|U_0|$. Таким образом, взаимная потенциальная энергия всех этих частиц, в том случае, когда они образуют жидкое тело, равна $-N|U_0| = NU_0$.

Если число N очень велико и если тело, образуемое этими частицами, имеет сравнительно маленькую поверхность, то мы можем пренебречь поверхностными частицами по сравнению с теми, которые заключены в объеме жидкости, и выразить потенциальную энергию последней в виде произведения потенциальной энергии одной (любой) из частиц по отношению ко всем остальным (практически лишь соседним) на *половину* общего числа частиц N. В самом деле, потенциальная энергия всей системы слагается из взаимной потенциальной энергии отдельных пар частиц, причем каждая пара должна входить в эту сумму всего лишь один раз.

Обозначая потенциальную энергию частицы, находящейся *внутри* жидкости, по отношению к остальным через U_1 и пренебрегая поверхностными эффектами, мы получаем, следовательно:

$$NU_0=\frac{1}{2}NU_1,$$

т. е.

$$|U_1|=2|U_0|. \tag{25}$$

Эта формула показывает, что для *извлечения одной частицы изнутри жидкости наружу требуется в среднем вдвое большая работа, чем для отрыва ее от поверхности.*

Поскольку, однако, при испарении жидкости частицы ее срываются с поверхности одна за другой и слой за слоем, а не вылетают сразу изнутри, скрытая теплота испарения, отнесенная к одной частице, оказывается равной $|U_0|$, а не $2|U_0|$.

Каждая поверхностная частица обладает, таким образом, по отношению к внутренним добавочной потенциальной энергией $|U_0|$, которая очевидно обусловлена недостатком соседей.[1] Отсюда следует, что потенциальная энергия молекулярных сил в массе жидкости, обладающей объемом V и поверхностью S, может быть представлена в виде

$$W=-|U_0|\,n_0\cdot V+|U_0|\cdot n'S, \tag{26}$$

где n_0 — число молекул в единице объема жидкости, а n' — число молекул на единице ее поверхности.

Потенциальная энергия, отнесенная к единице поверхности

$$\sigma_0=|U_0|\,n', \tag{26а}$$

может быть определена как *поверхностное натяжение жидкости* при абсолютном нуле температуры (т. е., в сущности, в твердом аморфном состоянии и при отсутствии пара).

Из формулы (26) явствует, что энергия испарения, отнесенная к одной частице, должна быть несколько меньше величины $|U_0|$ и притом тем меньше, чем больше относительные размеры поверхности, т. е. чем больше отношение $\frac{S}{V}$. Этим объясняется уже рассмотренное в главе IX § 7 увеличение упругости пара над поверхностью маленьких капелек по сравнению с величиной ее над плоской поверхностью.

Полная энергия, необходимая для испарения всей капли, равна

$$|W|=|U_0|N-|U_0|\,n'S.$$

Энергия испарения одной молекулы U равна производной этой величины по N, т. е.

$$|U|=|U_0|-|U_0|\,n'\frac{dS}{dN}.$$

---

[1] Последние при этом играют роль «кредиторов», причем потенциальная энергия, будучи отрицательной величиной, измеряет сумму «долга» каждой молекулы по отношению к соседним. Данная молекула поэтому тем богаче энергией, чем меньше у нее соседей или чем они дальше от нее.

Обозначая радиус капли через r, а ее объем — через V, имеем:

$$N=\frac{4\pi}{3}r^3\cdot n_0 \qquad \text{и} \qquad S=4\pi r^2.$$

Отсюда следует

$$\frac{dS}{dN}=\frac{dS}{dV}\frac{dV}{dN}=\frac{2}{r}\frac{1}{n},$$

и, далее:

$$|U|=|U_0|-|U_0|\frac{n'}{n}\frac{2}{r}=|U_0|-\frac{2\sigma_0}{n_0 r}. \tag{27}$$

Подставляя это выражение в формулу (23b) вместо $|U_0|$, мы видим, что давление насыщенного пара увеличивается, вследствие кривизны поверхности капли, в отношении

$$\frac{2\sigma_0}{e^{rn_0kT}}.$$

Обозначая приращение давления через Δp, мы имеем, таким образом,

$$\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p}\right)=\frac{2\sigma_0}{rn_0kT} \tag{27a}$$

или, в случае малости Δp по сравнению с p:

$$\frac{\Delta p}{p}=\frac{2\sigma_0}{rn_0kT}.$$

Так как давление пара над плоской поверхностью равно nkT, то эта формула сводится к следующей:

$$\Delta p=\frac{n}{n_0}\frac{2\sigma_0}{r}, \tag{27b}$$

т. е. практически к формуле (26a) главы VIII, отличаясь от нее лишь заменой поверхностного натяжения σ его значением σ_0 при абсолютном нуле температуры.

Согласно обычным представлениям о конденсации газов, частицы пара либо вовсе не ассоциируются друг с другом (т. е. не соединяются в более крупные комплексы) до тех пор, пока пар является ненасыщенным, либо же, в случае насыщенного (или пересыщенного) пара, соединяются сразу в одну гигантскую ассоциированную систему — жидкое или твердое тело. Таким образом, промежуточные степени ассоциации совершенно исключаются из рассмотрения.

Как уже было выяснено в главе IX § 7, в связи с теорией гетерофазных флюктуаций, эта точка зрения представляет собой весьма грубую схематизацию действительности, не согласующуюся с общими принципами статистической физики и не дающую правильного представления о механизме процесса конденсации насыщенного или пересыщенного пара. Ассоциацию части газа в комплексы, состоящие из двух, трех и т. д. частиц, можно описывать формальным образом, как *химическое соединение* их в двойные, тройные и более сложные молекулы под действием ван-дер-ваальсовых сил. Основное отличие последних от химических сил заключается не столько в относительной их слабости, сколько в *отсутствии насыщения* и вытекающем отсюда

отсутствии предела для степени ассоциации. С этим связано то обстоятельство, что энергия ассоциации стремится асимптотически к пределу, равному скрытой теплоте конденсации (или испарения). Пока степень ассоциации остается высокой, уменьшение энергии ассоциации с уменьшением числа частиц в комплексе, рассматриваемом как маленькая капелька, может быть отнесено за счет *поверхностной энергии* последней. Однако на низших ступенях ассоциации это понятие неприменимо; в этом случае приходится говорить не о «капельках», а об «ассоциированных молекулах».

Если энергия образования двойной молекулы равна U_1, то энергия образования жидкого или твердого тела, в котором каждая частица окружена двенадцатью соседями (компактная упаковка, встречаемая, например, в случае конденсированного аргона и многих металлов), равна $6U_1$, в предположении, что расстояния между соседними частицами в комплексе не зависят — или мало зависят — от их числа.

Естественно, что, при таких условиях, число комплексов малой степени ассоциации в паре — как ненасыщенном, так и пересыщенном — должно быть относительно мало, т. е. гораздо меньше того, каким оно должно было бы быть при независимости энергии ассоциации от степени последней.

Переходя к количественной формулировке теории,[1] обозначим через N_g число комплексов, состоящих из g простых частиц, и для простоты предположим, что все эти комплексы имеют одну и ту же структуру, соответствующую, в случае абсолютного нуля температуры, наименьшему возможному, при данном g, значению энергии U_g. В случае больших g мы получаем, таким образом, капельки с радиусом $r_g = \alpha g^{\frac{1}{3}}$, где α — коэффициент пропорциональности. Если рассматривать ассоциированные комплексы как молекулы, то наше предположение сводится к неучету явления «изомерии» (из всех возможных изомеров с данным числом молекул рассматривается лишь тот, для которого энергия $U_g = \min$.). Нетрудно показать, что учет «изомерии», т. е. различия формы (и размеров) комплексов, состоящих из данного числа частиц, не оказывает существенного влияния на результат.

Для определения относительного числа комплексов различной степени ассоциации мы будем рассматривать всю систему, образуемую ими, как газовую смесь и воспользуемся общей формулой (10) § 2, описывающей химическое равновесие в подобной смеси (без учета взаимодействия между разными комплексами).

Рассмотрим элементарную реакцию, заключающуюся в присоединении к комплексу A_{g-1}, который состоит из $g-1$ простых частиц, еще одной простой частицы A_1, в результате чего получается комплекс A_g. Равновесие между этой реакцией и обратной реакцией диссоциации A_g на A_{g-1} и A_1 выражается, как известно, уравнением

$$\frac{N_{g-1}N_1}{N_g} = \frac{Z_{g-1}Z_1}{Z_g}, \tag{28}$$

где Z_g обозначает статистический интеграл, распространенный по всем состояниям соответствующего комплекса,

$$Z_g = \int e^{-\frac{W_g}{kT}} d\Gamma_g = e^{-\frac{F_g}{kT}}, \tag{29}$$

[1] Я. И. Френкель, ЖЭТФ 9, 199, 1939.

где F_g — свободная энергия одного комплекса A_g, а Γ_g — его фазовая протяженность.

Заменяя в уравнении (28) g на $g-1$, $g-2$ и т. д. и перемножая все эти уравнения, получаем:

$$\frac{N_1^g}{N_g} = \frac{Z_1^g}{Z_g}. \tag{30}$$

Это уравнение можно рассматривать как условие статистического равновесия по отношению к «реакции» $gA_1 \rightleftarrows A_g$.

Обозначая объем, занимаемый всей системой, через V, имеем:

$$Z_1 = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} Z_1' e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{31}$$

где Z_1' — статистический интеграл, соответствующий вращательному и колебательному движению молекулы A_1, а U — ее потенциальная энергия при отсутствии этого движения, т. е. при абсолютном нуле температуры; при вычислении Z_0' учитывается, следовательно, лишь добавочная величина потенциальной энергии, связанная с малыми колебаниями атомов, образующих A_1. В случае комплексов, состоящих из очень большого числа частиц A_1 (например $g > 1000$), т. е. представляющих собой миниатюрные капельки (или кристаллики), можно считать свободную энергию F_g прямо пропорциональной числу частиц и практически независящей от объема V, занимаемого всей системой. Полагая $F_g = f_0 g$, получаем, согласно (29)

$$Z_g = \left(e^{-\frac{f_0}{kT}}\right)^g \tag{32}$$

и далее, согласно (30),

$$N_g = \xi^g, \tag{33}$$

где

$$\xi = \frac{N_1 e^{-\frac{f_0}{kT}}}{Z_1} = \frac{N_1}{VZ'}(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{f_0 - U}{kT}}. \tag{34}$$

При $\xi < 1$ значения N_g образуют убывающую геометрическую прогрессию, что соответствует устойчивому состоянию пара, т. е. его *ненасыщенности*. При $\xi > 1$ пар стремится конденсироваться, в соответствии с возрастанием числа комплексов по мере увеличения g.

Случай $\xi = 1$ должен, очевидно, соответствовать *насыщенному* пару. Для плотности последнего, или, точнее, для концентрации неассоциированной его части $\frac{N_1}{V} = n_1$ получается, таким образом, следующее выражение:

$$n_1 = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} Z_1' e^{-\frac{U - f_0}{kT}}, \tag{35}$$

которое, как нетрудно убедиться, совпадает с выражением, получающимся обычным методом, т. е. из рассмотрения условий равновесия между насыщенным паром и жидкостью (или твердым телом), в пред-

положении отсутствия каких-либо промежуточных степеней ассоциации между $g=1$ и $g=\infty$.

Мы рассмотрим, для иллюстрации, случай вещества, которое в газообразном состоянии является — или, вернее, считается — одноатомным, например, аргона или какого-нибудь металлического пара. Мы имеем в этом случае $Z_1'=1$ и, далее, если отбросить ту часть Z_g, которая зависит от поступательного и вращательного движения, и заменить $3g-6$ через $3g$:

$$f_0=U_0-3kT\ln(kT\tau), \tag{36}$$

где U_0 — энергия одной частицы в конденсированной фазе, а τ — средний период колебаний (ср. гл. V, § 3), совершаемых ими. Подставляя это выражение в (35), получаем:

$$n_1=\left(\frac{2\pi m}{kT\tau^2}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{U-U_0}{kT}}=\left(\frac{\gamma}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{U-U_0}{kT}} \tag{36a}$$

в согласии с тем, что дает обычный метод [ср. формулу (24)].

Мы ограничивались до сих пор рассмотрением комплексов столь большой величины, что свободную энергию их можно было считать пропорциональной числу частиц. Примем теперь во внимание комплексы меньшего размера, для которых отступления от этой пропорциональности могут быть сведены к влиянию поверхностной энергии. Этот способ описания применим к не слишком малым комплексам, для которых g больше, скажем, 13. Считая поверхность комплексов («капелек») пропорциональной $g^{\frac{2}{3}}$, что соответствует предположению о независимости их плотности от размеров, мы можем представить свободную энергию комплексов в виде

$$f_g=f_0 g+\alpha g^{\frac{2}{3}}, \tag{37}$$

где f_0 определяется формулой (36). Отсюда находим, согласно (29) и (31),

$$N_g=\xi^g e^{-\frac{\alpha}{kT}g^{2/3}}. \tag{38}$$

При $\xi<1$ (ненасыщенный пар) ряд монотонно убывает с возрастанием g так же, как и раньше. В случае же $\xi>1$ (пересыщенный пар) мы получаем сначала убывание N_g с возрастанием g, обусловленное превалирующим влиянием второго множителя, а затем возрастание. Значение $g=g^*$, соответствующее минимуму N_g определяется уравнением

$$\frac{\partial\ln N_g}{\partial g}=0,$$

т. е.

$$\ln\xi=\frac{2}{3}\frac{\alpha}{kTg^{1/3}}. \tag{39}$$

Так как при заданной температуре значения ξ, согласно (34), пропорциональны концентрации, а следовательно и давлению p (неассоци-

ированного) пара, и так как при $p = p_0$ (насыщение) $\xi = 1$, то в этом равенстве ξ можно заменить отношением p к p_0. Если, далее, комплексы имеют форму капелек и если объем, приходящийся на одну молекулу A_1, равен v_1, то радиус капельки r_g определяется равенством $\frac{4\pi}{3} r_g^3 = v_1 g$. Разделяя на величину объема капельки выражение $4\pi r^2 \sigma = \alpha g^{\frac{2}{3}}$ для ее поверхностной энергии (σ — поверхностное натяжение) получаем:

$$\frac{3\sigma}{r_g} = \frac{\alpha}{v_1 g^{\frac{1}{3}}}.$$

Таким образом, в случае комплексов, имеющих форму сферических капель, формула (39) может быть переписана в виде

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v_1}{kTr}. \tag{39a}$$

В этом виде она совпадет с формулой Томсона для упругости p пересыщенного пара, находящегося в (неустойчивом) равновесии с капелькой радиуса r [ср. (27a)].

Подставляя значение g из (39) в (38), получаем:

$$N_{g^*} = \left(\xi e^{-\frac{\alpha}{kTg^{1/3}}}\right)^g = \left(\xi e^{-\frac{3}{2}\lg\xi}\right)^g = e^{-\frac{1}{2}g\lg\xi},$$

т. е.

$$N_{g^*} = e^{-\frac{1}{3}\frac{\alpha g^{2/3}}{kT}} \tag{40}$$

или в случае сферических капель:

$$N_{g^*} = e^{-\frac{4\pi}{3}\frac{\sigma r^2}{kT}}. \tag{40a}$$

Если в формуле (40) выразить g через ξ согласно (39), то она принимает вид

$$N_{g^*} = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{2\alpha}{3kT}\right)^3 \frac{1}{\ln^2\xi}}. \tag{40b}$$

Так как при конденсации пересыщенного пара неизбежен переход через все промежуточные степени ассоциации и, в частности, через наименее вероятную $g = g^*$, соответствующую $N_g = \min$, то предыдущие формулы определяют, в основном, скорость этой конденсации $\left(\text{в зависимости от температуры и степени пересыщения } \xi = \frac{p}{p_0}\right)$.

Предыдущие результаты представляют собой частный случай общей теории, развитой в главе IX, § 7. Заметим, что формула (40a) была впервые выведена в 1927 г. Фольмером[1].

Явления, аналогичные пересыщению пара, наблюдаются при нагревании жидкости до и выше температуры кипения. Нормальная темпе-

[1] O. Volmer. Zs. f. Elektrochemie 35, 555, 1929; см. также Kinetik der Phasenumwandlungen, Leipzig, 1939.

ратура кипения определяется, как известно, условием равенства давления насыщенного пара p внешнему (атмосферному) давлению, которому подвергается жидкость. При этом условии образующиеся в жидкости пузырьки пара могут существовать, не подвергаясь раздавливанию. Сказанное относится, однако, лишь к пузырькам достаточно больших размеров. В случае зародышевых пузырьков с радиусом r давление пара, находящегося в (неустойчивом) равновесии с жидкостью, меньше на величину, определяемую формулой (27а), или, точнее, формулой (39а), если заменить в ней $\frac{1}{r}$ на $-\frac{1}{r}$. Таким образом для *возникновения* пузырьков пара в чистой жидкости оказывается необходимым перегрев последней, соответствующий более или менее значительному превышению давления насыщенного пара p над внешним давлением.

§ 5. Кинетика сложных химических реакций и метод «активного» комплекса

В § 1 мы рассмотрели вкратце кинетику простейших химических реакций типа

$$AB \rightleftarrows A + B, \tag{41}$$

т. е. диссоциации двухатомной молекулы и рекомбинации обоих атомов. Мы убедились при этом, что в обоих реакциях должна принимать участие какая-либо «третья частица» C, доставляющая энергию, необходимую для диссоциации AB, или, наоборот, берущая на себя энергию, которая выделяется при тройном столкновении A, B, C, ведущем к образованию молекулы AB. Таким образом, с кинетической точки зрения, предыдущая схема должна быть заменена следующей, более полной:

$$AB + C \rightleftarrows A + B + C. \tag{41а}$$

При наличии третьей частицы оказываются возможным обменные реакции вида:

$$AB + C \rightleftarrows A + BC, \tag{42}$$

которые могут протекать без участия посторонних частиц, так как энергия, поглощаемая или выделяемая при реакции, получается за счет кинетической энергии относительного движения частиц, принимающих в ней эффективное участие, или же превращается в эту кинетическую энергию. Такие реакции, в противоположность простейшим реакциям (41), можно было бы назвать «автономными». Сюда принадлежат реакции двойного обмена:

$$AB + CD \rightleftarrows AC + BD,$$

а также многие другие более сложные химические процессы.

Обменные реакции (42) обладают еще одним существенным отличием от реакций диссоциации или ассоциации. Они осуществляются в два этапа, из коих первый представляет собой диссоциацию исходной молекулы $AB \rightarrow A + B$, а второй — рекомбинацию, приводящую к образованию новой молекулы $B + C \rightarrow BC$. Таким образом полная схема реакции (42) должна выражаться двумя уравнениями

$$AB + C \rightleftarrows A + B + C \rightleftarrows A + BC. \tag{42а}$$

Первый этап характеризуется превращением кинетической энергии относительного движения AB и C в потенциальную энергию $W_1 = U_{AB}$, соответствующую диссоциации AB, а второй — превращением в кинетическую энергию относительного движения A и BC потенциальной энергии $W_2 = U_{BC}$, выделяющейся при соединении B и C. Эти энергии, т. е. энергии диссоциации исходной и конечной молекулы, называются иногда *энергиями активации* соответственно прямой и обратной реакции. Разность их $W_1 - W_2 = Q$ представляет собой «энергию реакции», точнее энергию, поглощаемую при реакции $1 \to 2$, если $Q > 0$ (или выделяющуюся при рассматриваемой реакции, если $Q < 0$). При этом имеется в виду не *полная* энергия, которая остается постоянной в течение всей реакции, но лишь *потенциальная* энергия (или одна лишь кинетическая энергия, изменение которой совпадает по величине и противоположно по знаку с изменением потенциальной энергии).

Понятие энергии активации было введено Аррениусом, который показал, что скорость всякой реакции при заданной температуре T пропорциональна выражению $e^{-\frac{W}{kT}}$, где W — соответствующая энергия активации. Этот результат непосредственно вытекает из представления о том, что первый этап реакции (42) $AB + C \to A + B + C$ происходит таким же образом, как и реакция диссоциации $AB \to A + B$, т. е. что потенциальная энергия W, необходимая для расщепления молекулы AB, получается за счет кинетической энергии относительного движения AB и C, в связи с законом Максвелла, согласно которому число столкновений, при которых эта кинетическая энергия превосходит заданную величину W_1, пропорционально $e^{-\frac{W_1}{kT}}$. Аналогичным образом обстоит дело и в случае реакции $A + BC \to A + B + C$. Скорость первой из этих реакций, измеряемая числом молекул AB, распадающихся в единицу времени, может быть представлена в виде:

$$v_1 = \gamma_1 N_{AB} \frac{N_C}{V}, \tag{43}$$

а скорость второй реакции — в виде:

$$v_2 = \gamma_2 N_{BC} \frac{N_A}{V}. \tag{43а}$$

Коэффициенты γ_1 и γ_2, называемые коэффициентами скорости (иногда просто скоростями) соответствующих реакций, представляют собой функции температуры того же вида, как коэффициент α в уравнении (4а) § 1, т. е.

$$\gamma_1 = C_1 e^{-\frac{W_1}{kT}}, \quad \gamma_2 = C_2 e^{-\frac{W_2}{kT}}, \tag{44}$$

где C_1 и C_2 от температуры не зависят.

При наличии статистического равновесия $v_1 = v_2$, и, следовательно,

$$\frac{N_{AB} N_C}{N_A N_{BC}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{C_2}{C_1} e^{-\frac{W_2 - W_1}{kT}}. \tag{45}$$

Этот результат может быть выведен непосредственно, как условие статистического равновесия смеси газов A, AB, BC и C по отношению к реакциям (42). Следует подчеркнуть то обстоятельство, что «константа равновесия» $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ определяется не энергиями активации, но лишь их разностью, равной энергии реакции Q.

В то время, как уравнение (45), относящееся к состоянию равновесия, является совершенно точным (по крайней мере, в принципе, при точном определении предэкспоненциального множителя $\frac{C_2}{C_1}$), выражения (43) и (43а) являются принципиально точными лишь в том случае, когда они также относятся к состоянию равновесия. Если частицы разного рода находятся в пропорции, не соответствующей уравнениям (45), т. е., если скорости v_1 и v_2 отличны друг от друга, то выражения (44) для коэффициентов скорости являются *принципиально неточными* по той причине, что при отсутствии химического равновесия в рассматриваемой системе, последняя не может находиться в статистическом равновесии в других отношениях, в частности, в отношении распределения скоростей частиц или их кинетических энергий. Строго говоря, при отсутствии равновесия в одном каком-либо отношении самое понятие «температуры» утрачивает смысл. Сохраняя, однако, это понятие, мы не должны ожидать точного выполнения закона распределения Максвелла, на котором основан вывод выражений (44) для коэффициентов скорости. Так, например, если в начальный момент $t=0$ молекулы BC совершенно отсутствуют, образуясь постепенно за счет молекул AB, то до наступления равновесия нельзя применить к распределению скоростей между частицами AB и C закон Максвелла, и, следовательно, пользоваться формулой (44) для коэффициента скорости γ.

Легко понять, однако, что в то время, как отступление системы от условий химического равновесия является еще весьма значительным, отступление ее от статистического равновесия в отношении распределения скоростей может оставаться практически незаметным. В самом деле, как было показано в § 4 главы IV, равновесное распределение скоростей, определяемое законом Максвелла, устанавливается в течение весьма короткого времени, порядка средней длительности свободного пробега частиц, тогда как химическое равновесие может устанавливаться чрезвычайно медленно, а при достаточно низких температурах вовсе не устанавливается.[1]

Таким образом, при определении скорости химических реакций в условиях, сколь угодно далеких от химического равновесия, мы вправе исходить из максвелловского закона распределения скоростей и пользоваться выражениями вида (44) для коэффициентов скорости. При этом, однако, выражения (44), где W_1 и W_2 обозначают энергии диссоциации, а C_1 и C_2 определяются формулой (6а), выведенной в § 1 для предэкспоненциальных множителей (или «стерических факторов»), являются грубо приближенными, в особенности в тех случаях, когда A, B и C представляют собой не отдельные атомы, а более сложные атомные группы или радикалы, не претерпевающие какого-либо превращения в процессе реакции.

[1] В последнем случае мы имеем дело с «ложным» химическим равновесием; примером его является равновесие между водородом и кислородом при комнатной температуре.

Поланьи, Вигнер и в особенности Эйринг[1] значительно усовершенствовали вышеизложенную теорию скорости химических реакций, (основанную на предположении о наличии статистического равновесия во всех отношениях, кроме химического) путем более детального рассмотрения тех промежуточных состояний, через которые проходит рассматриваемая система на пути от исходного состояния ($AB+C$) к конечному ($A+BC$) и «активного комплекса» $A+B+C$, соответствующего наиболее вероятному из этих промежуточных состояний.

В приближенной теории § 1 этот комплекс трактовался нами, как совокупность совершенно свободных, т. е. не действующих друг на друга атомов. Другими словами, мы предполагали, что образованию молекулы BC предшествует полная диссоциация молекулы AB, соответствующая увеличению взаимной потенциальной энергии системы AB и C на величину W_1. Это предположение отвечало бы действительности в том случае, если бы столкновение AB с C приводило к распаду AB на A и B, причем атом B связывался бы не с этим самым атомом C, а с каким-либо другим атомом C, с которым он столкнулся бы впоследствии, в присутствии третьей частицы D.

Поскольку, однако, рассматриваемая реакция может осуществляться непосредственным переходом B от атома A к атому C при сближении последнего с молекулой AB, максимальное увеличение потенциальной энергии B, связанное с этим переходом, E_1, может быть значительно меньше энергии диссоциации W_1. В самом деле, представим себе, что атомы A и C находятся на некотором неизменном расстоянии друг от друга, равном R_{AC}, и что атом B перемещается вдоль прямой AC от A и C. Если расстояние AC велико, то изменение потенциальной энергии атома B может быть представлено кривой рис. 33a, состоящей из двух частей, которые соответствуют взаимодействию его сначала с A, а затем с C. В этом случае энергия активации для рассматриваемого перехода будет равна W_1 (а для обратного перехода W_2). Если, однако, расстояние AC становится сравнимым с суммой расстояний AB и BC, которые могут быть определены как линейные размеры молекул AB и BC, то кривая потенциальной энергии атома B (получающаяся простым сложением кривых 33 a при сближении их друг с другом) примет вид, изображенный на рис. 33b и характеризующийся значительным понижением потенциального барьера, отделяющего первый минимум потенциальной энергии B (вблизи A) от второго (вблизи C). Переход B от A к C (или обратно) требует, при этих условиях, значительно меньшего увеличения потенциальной энергии W_1' (или W_2'), нежели раньше. Эту энергию не следует отождествлять с энергией активации, которая получится прибавлением к ней взаимной энергии атомов AC. Последнее обстоятельство исключает возможность чрезмерного сближения A и C, например, такого, которое изображено на рис. 33c, при котором потенциальный барьер между ними совершенно исчезает, но которое требует большой затраты (кинетической) энергии на преодоление их взаимного отталкивания. Таким образом, существует некоторое оптимальное положение всех трех атомов, иллюстрируемое рис. 33b, при котором энергия активации, связанная с переходом B от A к C, при учете взаимной энергии последних, достигает наименьшего значения. Это значение мы обозначим через E_1 ($<W_1$), а соответствующее значение для обратного перехода —

[1] Eyring. Trans. Farad. Soc. **34**, 3, 1938; Evans and Polanyi, ibid. p. 11, Wigner, ibid. p. 29.

через $E_2 (< W_2)$. Разность их, очевидно, равна $W_1 - W_2$, т. е. попрежнему равна энергии реакции Q. Эти энергии E_1 и E_2 и следует рассматривать как истинные энергии активации для реакции

$$AB + C \rightleftarrows A + BC.$$

Другими словами, промежуточное состояние нашей системы соответствует не совокупности трех свободных атомов $A + B + C$, но неустойчивому промежуточному соединению их ABC. Это соединение

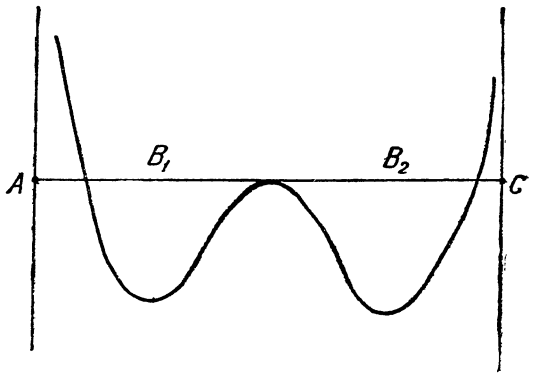


Рис. 33a.

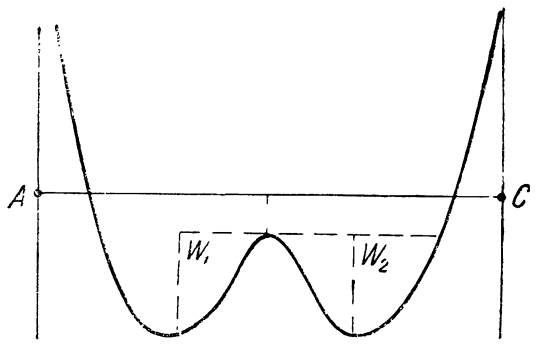


Рис. 33b.

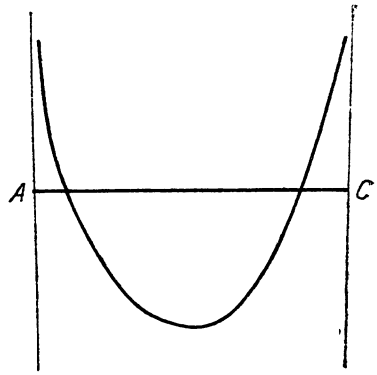


Рис. 33c.

называется «активным» или «промежуточным» комплексом и трактуется как своего рода сложная «молекула», отличающаяся от обычных в том отношении, что потенциальная энергия ее имеет не наименьшее значение, но наименьший из всех возможных максимумов. Последнее означает, что потенциальная энергия системы ABC имеет максимум по отношению к перемещениям B в любую сторону от положения B_0 вдоль прямой AC при заданном положении A и C и, вместе с тем, — минимум по отношению ко всем другим перемещениям, независимым от первого (например, изменению расстояния AC). Это положение может быть иллюстрировано рис. 34 (впервые предложенным Поланьи), изображающим зависимость потенциальной энергии системы ABC от расстояний $AB = x$ и $BC = y$. При этом точки, соответствующие постоянному значению этой энергии, соединены «изопотенциальными» линиями, подобно тому, как это делается на географических картах

по отношению к равновысоким точкам при изображении рельефа изучаемой местности. В рассматриваемом случае этот рельеф сводится к низменности, простирающейся вдоль большей части плоскости xy, окаймленной возвышенностью, поднимающейся до бесконечности вдоль каждой из обеих осей и переходящей в две впадины A и C с глубиной, которая соответствует энергии устойчивых молекул AB и BC (слегка возмущенных присутствием на значительном, но все же конечном расстоянии атома C или A). Переход из A в C может быть осуществлен наиболее выгодным путем, требующим наименьшего подъема, т. е. наименьшей затраты энергии, через перевал, вершина которого представлена точкой B_0. Этот перевал, как и всякий горный перевал, имеет характер седловины, так что точка B_0 является наивысшей при переходе вдоль наиболее выгодного пути (изображенного стрелкой) и наинизшей при перемещении в перпендикулярном направлении, обозначенном пунктирной линией. Если через точку B_0 провести две (горизонтальные) координатные оси ξ и η в направлении касательных к этим линиям, то для малых перемещений вблизи вершины «перевала» зависимость потенциальной энергии от координат может быть представлена формулой:

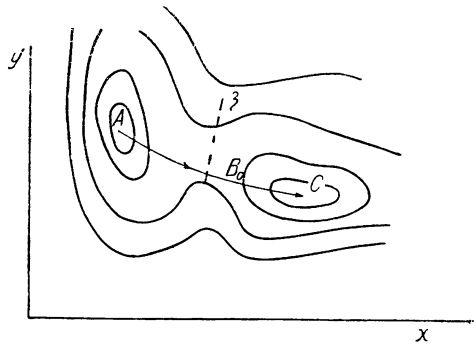


Рис. 34.

$$U = U_0 - \frac{1}{2} f_\xi \xi^2 + \frac{1}{2} f_\eta \eta^2, \quad (46)$$

где f_ξ и f_η — положительные коэффициенты, а U_0 — потенциальная энергия на вершине перевала; если отсчитывать ее от уровня «плато», соответствующего отсутствию связи между всеми тремя атомами ($x = y = \infty$), то она является отрицательной величиной, равной $-|U_0|$.

Формула (46) учитывает лишь такие относительные перемещения атомов A, B, C, при которых они остаются на одной прямой. Наряду с этими перемещениями, необходимо, однако, рассматривать еще и такие, при которых эта прямая превращается в ломаную и которые могут быть описаны, как результат смещения атома A в направлении, перпендикулярном к AC на отрезок ζ. Так как при возрастании ζ от 0 до ∞ потенциальная энергия монотонно возрастает, то при $\zeta = 0$ она должна иметь минимум и, следовательно, для малых смещений изменение ее может быть представлено в виде $\frac{1}{2} f(x, y) \zeta^2$.

Ограничиваясь перемещениями вблизи конфигурации $x = x_0$, $y = y_0$ соответствующей вершине перевала, мы можем заменить функцию $f(x, y)$ положительной постоянной $f = f(x_0 y_0)$, причем для энергии получается выражение:

$$U = -|U_0| - \frac{1}{2} f_\xi \xi^2 + \frac{1}{2} f_\eta \eta^2 + \frac{1}{2} f_\zeta \zeta^2. \quad (46a)$$

Переменные ξ, η, ζ определяют конфигурацию активного комплекса ABC, точнее, отклонение этой конфигурации от равновесной конфигурации, соответствующей «стационарному значению» потенциальной энергии

(минимуму относительно η и ζ и максимуму относительно ξ). Для полного описания состояния комплекса необходимо ввести, наряду с этими тремя конфигурационными переменными, три координаты его центра тяжести X, Y, Z и три угла θ, φ, ψ, характеризующие его ориентацию (или вращение). Мы получаем, таким образом, 9 координат, соответствующих 9 степеням свободы рассматриваемой системы.

Мы можем вернуться теперь к вопросу о кинетике реакций $AB+C \rightleftarrows A+BC$. Как уже было отмечено выше, промежуточной стадией этих реакций является не совокупность отдельных атомов $A+B+C$, но «активный комплекс» ABC, отличающийся от обыкновенной трехатомной молекулы своей неустойчивостью по отношению к одной из конфигурационных координат ξ; аналитически эта неустойчивость характеризуется отрицательным знаком коэффициента при ξ^2 в выражении потенциальной энергии (46а). В случае положительного знака это выражение соответствовало бы устойчивому равновесию системы ABC около конфигурации $\xi=\eta=\zeta=0$ или, точнее, малым колебаниям ее около этой конфигурации. В действительности же характер малых колебаний может иметь лишь изменение переменных η и ζ, тогда как переменная ξ вблизи значения $\xi=0$ должна изменяться монотонно от отрицательных значений к положительным в случае реакции:

$$A+BC \to ABC \to AB+C$$

или от положительных к отрицательным в случае обратной реакции.

При этом энергия активации для этих реакций равна, очевидно,

$$E_1=W_1-|U_0| \quad \text{и} \quad E_2=W_2-|U_0| \tag{47}$$

в предположении, что реакции протекают наиболее выгодным образом, т. е. так, что точка, изображающая конфигурацию системы, проходит через вершину перевала B_0 (рис. 34).

Считая, что распределение частиц по положениям и скоростям практически не отклоняется от статистически равновесного и что лишь количества молекул AB и AC (и связанные с ними числа атомов C и A) не находятся в равновесном соотношении друг с другом, нетрудно вычислить скорости обеих реакций с помощью следующих простых соображений (которые были подробно развиты Эйрингом).

Вопрос о кинетической энергии относительного движения реагирующих частиц (за счет которой может быть преодолен потенциальный барьер, отделяющий одну равновесную конфигурацию $AB+C$ от другой $A+BC$) не представляет существенного интереса, поскольку, согласно закону Максвелла-Больцмана, распределение скоростей атомов A, B, C является одним и тем же для любых конфигураций образуемой ими системы. Мы можем, поэтому, ограничиться рассмотрением различных конфигураций системы A, B, C безотносительно к скоростям образующих ее атомов. Вероятность конфигурации, характеризуемой интервалами $dx_A dy_A dz_A, \ldots dx_C dy_C dz_C$ координат всех трех атомов, выражается в случае наличия статистического равновесия формулой:

$$\text{const} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} dx_A \ldots dz_C.$$

Будем исходить из имеющегося в рассматриваемый момент времени t числа молекул AB (N_{AB}) и атомов C (N_C) и предположим на минуту,

что продукты A и BC находятся в количестве N_A и N_{BC}, также соответствующем условию статистического равновесия (45). При таких условиях число dN_{ABC} активных комплексов ABC, находящихся в состояниях, близких к вершине перевала B_0, должно быть связано с числами N_{AB} и N_C соотношением

$$\frac{dN_{ABC}}{N_{AB}N_C} = \frac{dZ_{ABC}}{Z_{AB}Z_C}, \tag{48}$$

где величины Z представляют собой соответствующие статистические интегралы по координатам частиц (интегралы по скоростям сокращаются), взятые в надлежащих интервалах этих координат.

В случае Z_{AB} и Z_C интегрирование берется по всем положениям центра тяжести и по всем конфигурациям, так что

$$Z_{AB} = V 4\pi r_{AB}^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{f_{AB}}}\, e^{\frac{W_1}{kT}}, \qquad Z_C = V. \tag{49}$$

Для вычисления dZ_{ABC} мы должны перейти от прямоугольных координат $x_A \ldots z_C$ к координатам ξ, η, ζ; X, Y, Z; θ, φ, ψ и произвести интегрирование по первым трем для «окрестности» вершины перевала, воспользовавшись формулой (46а) для потенциальной энергии. При этом, ввиду быстрого возрастания последней с η и ζ, интегрирование по этим переменным можно провести в пределах от $-\infty$ до ∞, тогда как интегрирование по ξ должно быть ограничено малым интервалом $d\xi$ вблизи $\xi = 0$. Принимая во внимание, что интегрирование по координатам центра тяжести дает объем V, а по углам $4\pi \cdot 2\pi = 8\pi^2$ и обозначая через J якобиан преобразования исходных координат $x_A \ldots z_C$ к новым переменным, характеризующим активный комплекс, получаем:

$$dZ_{ABC} = 8\pi^2 V J \frac{2\pi kT}{\sqrt{f_\eta f_\zeta}}\, e^{\frac{|U_0|}{kT}}. \tag{49а}$$

Отсюда, согласно (48), получаем:

$$dN_{ABC} = N^*_{ABC}\, d\xi,$$

где для краткости положено:

$$N^*_{ABC} = N_{AB} N_C \frac{2\pi J}{V} \sqrt{\frac{2\pi kT f_{AB}}{f_\xi f_\eta}}\, e^{-\frac{E_1}{kT}}, \tag{50}$$

причем $E_1 = W_1 - |U_0|$ обозначает энергию активации для реакции $AB + C \to A + BC$ или, что то же самое, энергию реакции $AB + C \to ABC$.

Так как активный комплекс ABC является неизбежной, или, вернее, наиболее вероятной промежуточной стадией рассматриваемой реакции, то скорость последней должна быть пропорциональна числу подобных комплексов, образующихся на пути перехода от $AB + C$ к $A + BC$. В этом смысле активный комплекс теории Поланьи-Эйринга играет такую же роль для скорости химической реакции, как капельки критических размеров для скорости конденсации пересыщенного пара по теории Фольмера, рассмотренной в предыдущем параграфе.

Скорость рассматриваемой реакции может быть, очевидно, определена как число комплексов ABC, переходящих за единицу времени через точку B_0 от отрицательных значений ξ к положительным. Принимая во внимание, что число комплексов, отнесенное к единице пути вдоль перевала (вблизи его вершины), равно $\frac{dN_{ABC}}{d\xi} = N^*_{ABC}$ и что в состоянии статистического равновесия половина этих комплексов (или, точнее, изображающих их на рисунке точек) движется в положительную сторону, мы получим интересующую нас скорость умножением выражения $\left(\frac{dN_{ABC}}{d\xi}\right)_{\xi=0}$ на $\frac{1}{2}\bar{v}_\xi$, где $\bar{v}_\xi = \frac{d\xi}{dt}$ обозначает среднюю скорость движения точки, изображающей комплекс, вдоль перевала.

Если бы рассматриваемое движение соответствовало перемещению одного лишь атома B при неподвижности A и C, то можно было бы положить:

$$\frac{1}{2}\bar{v}_\xi = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_B}}.$$

Поскольку, однако, перемещение B сопровождается также перемещением A и C, m_B следует заменить некоторой «эффективной массой» комплекса m_{ABC},[1] которая может быть определена, как коэффициент при $\frac{1}{2}\xi^2$ в выражении для кинетической энергии, соответствующей координате ξ.

Таким образом, скорость рассматриваемой реакции выражается формулой

$$v_1 = N^*_{ABC}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{ABC}}}, \tag{51}$$

которая, при подстановке выражения (50) для N^*_{ABC}, переходит в формулу (43) со следующим выражением для коэффициента скорости:

$$\gamma_1 = 2\pi JkT\sqrt{\frac{f_{AB}}{m_{ABC} f_\eta f_\zeta}}. \tag{52}$$

Совершенно аналогичное выражение

$$\gamma_2 = 2\pi JkT\sqrt{\frac{f_{BC}}{m_{ABC} f_\eta f_\zeta}} \tag{52a}$$

получается и для скорости обратной реакции, если число активных комплексов определять по формуле, аналогичной (48), исходя из числа молекул BC и атомов A.

---

[1] Проводя ось x в направлении прямой ABC, имеем:

$$m_{ABC}\dot{\xi}^2 = m_A\dot{x}_A^2 + m_B\dot{x}_B^2 + m_C\dot{x}_C^2,$$

где $\dot{x}_A = \frac{\partial x}{\partial \xi}\dot{\xi}$ и т. д., так что

$$m_{ABC} = m_A\left(\frac{\partial x_A}{\partial \xi}\right)^2 + m_B\left(\frac{\partial x_B}{\partial \xi}\right)^2 + m_C\left(\frac{\partial x_C}{\partial \xi}\right)^2.$$

Следует подчеркнуть, что определенное таким образом число активных комплексов или плотность их на «перевале»

$$N^{**}_{ABC} = N_{BC} N_A \frac{2\pi J}{V} \sqrt{\frac{2\pi kT f_{BC}}{f_\eta f_\zeta}}\, e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

оказывается при этом, вообще говоря, отличной от плотности N^{*}_{ABC}, вычисленной для прямой реакции. В этом и проявляется тот факт, что равновесие рассматриваемой системы является неполным, т. е. не имеющим места в отношении числа молекул AB и BC. При наличии химического равновесия плотности N^{*}_{ABC} и N^{**}_{ABC} должны совпадать друг с другом. При этом отношение коэффициентов скорости γ_1 и γ_2 сводится в константе равновесия:

$$K = \sqrt{\frac{f_{AB}}{f_{BC}}}\, e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} = \sqrt{\frac{f_{AB}}{f_{BC}}}\, e^{-\frac{W_1 - W_2}{kT}}.$$

В действительности же, при одновременном протекании прямой и обратной реакций, число активных комплексов в интервале $d\xi$ должно иметь в каждый момент времени вполне определенное значение $\overline{N}_{ABC}\, d\xi$, отличное как от $N^{*}_{ABC} d\xi$, так и от $N^{**}_{ABC} d\xi$, причем числа комплексов, движущихся в положительную и в отрицательную сторону, должны быть одинаковыми. Отождествление этих чисел с выражениями

$$N^{*} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{ABC}}} \quad \text{и} \quad N^{**} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{ABC}}}$$

является слабым местом теории Поланьи-Эйринга.

Теория активного комплекса легко обобщается на случай какой угодно химической реакции. При этом активный комплекс, состоящий из n атомов, рассматривается, как молекула, у которой одна из $(3n-6)$ колебательных степеней свободы заменена степенью свободы, соответствующей мнимой частоте колебания, определяемой отрицательным коэффициентом f_ξ в выражении для потенциальной энергии. Последняя отличается от (46а) наличием $(3n-7)$ членов с положительными коэффициентами, вместо двух.

В начале этого параграфа было указано, что простейшие диссоциативные реакции вида (41) не могут протекать автономно, без участия каких-либо посторонних частиц. Однако, в случае сложных молекул, состоящих из большого числа атомов, подобные реакции могут протекать автономно. Так, например, процесс испарения одного атома из капли жидкости, содержащей N атомов, или процесс конденсации атома на капле, содержащей $N-1$ атомов, может быть описан схемой (41), если под A подразумевать капельку, содержащую $N-1$ атомов, а под B — один атом. Автономные химические реакции этого типа называются обычно мономолекулярными. Энергия, необходимая для расщепления молекулы AB на части A и B, берется в этом случае из внутренних ресурсов одной из этих частей или обеих частей, если они более или менее сравнимы по своей величине; при воссоединении A с B освобождающаяся потенциальная энергия переходит в дополнительную внутреннюю энергию AB, которая распределяется по всем степеням свободы.

Метод активного комплекса может быть с успехом применен и к реакциям этого типа. При этом под активным комплексом следует подразумевать такую конфигурацию молекулы AB, которая соответствует максимуму ее потенциальной энергии, как функции, «координаты разложения» (последняя сводится, в основном, к расстоянию между A и B; следует, однако, иметь в виду, что изменение этого расстояния сопровождается некоторым изменением конфигурации каждой из частей A и B в отдельности).

Не останавливаясь на развитии этого вопроса, заметим, что в случае малости одной из частей, например B, по отношению к другой, процесс мономолекулярного распада можно трактовать как аналог процесса испарения.[1]

При этом молекуле AB можно приписать некоторую «внутреннюю» температуру T, определяемую средней колебательной энергией образующих ее атомов, по формуле:

$$kT_i = \frac{W}{3n-6}, \tag{53}$$

где n — число атомов и $(3n-6)$ число колебательных степеней свободы; W — сумма потенциальной и кинетической энергий колебательного движения. Вероятность испарения частицы твердого или жидкого тела, т. е. отрыва ее от его поверхности, отнесенная к единице времени, равна, как известно, $\nu_0 e^{-\frac{U}{kT}}$, где ν_0 обозначает частоту колебаний этой частицы около положения равновесия, U — энергию испарения, а T — температуру тела. Эта формула может быть применена к интересующему нас случаю, если под ν_0 подразумевать частоту колебаний B относительно A, под U — энергию диссоциации молекулы AB на A и B, а под T — ее внутреннюю температуру (до диссоциации; после диссоциации внутренняя температура A должна несколько уменьшиться). Обозначая число молекул AB, внутренняя температура которых заключена в промежутке между T_i и $T_i + dT_i$ через $dN = \frac{dN}{dT_i} dT_i$, мы приходим к следующему выражению для числа молекул, распадающихся в единицу времени:

$$v = \int \nu_0 e^{-\frac{U}{kT_i}} \frac{dN_i}{dT_i} dT_i. \tag{54}$$

Если считать, подобно тому, как это делается в теории активного комплекса, что распределение энергии между молекулами AB практически не отличается от равновесного распределения, соответствующего данной средней или «внешней» температуре T образуемой ими системы, то для числа молекул AB, внутренняя энергия которых заключена в промежутке между W и $W + dW$, получается выражение:

$$dN = Ce^{-\frac{W}{kT}} W^m dW, \tag{55}$$

где

$$m = 3n-7 \quad \text{и} \quad C = \frac{N}{m!(kT)^{m+1}}.$$

[1] См. J. Frenkel, Zs. f. Phys. 62, 49, 1930.

Это выражение непосредственно получается из выражения

$$\text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$$

для вероятности того, что полная энергия одного из $(3n-6)$ гармонических осцилляторов, описывающих колебательное движение рассматриваемой молекулы, заключена в промежутке между ε и $\varepsilon+d\varepsilon$. Подставляя (55) в (54), получаем в связи с (53)

$$v = C\nu_0 \int_0^\infty e^{-\alpha W - \frac{\beta}{W}} W^m \, dW, \tag{56}$$

где для краткости положено

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \quad \beta = U(3n-6).$$

Интеграл (56) может быть легко вычислен приближенным образом, если подинтегральное выражение представить в виде $e^{f(W)}$ и разложить функцию $f(W)$ в ряд около ее максимального значения, определяемого условием:

$$\alpha - \frac{\beta}{W^2} - \frac{m}{W} = 0,$$

т. е.

$$W = W_1 = \frac{m}{2\alpha} + \sqrt{\left(\frac{m}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\beta}{\alpha}}.$$

Полагая

$$f(W) \approx f(W_1) + \frac{1}{2} f''(W_1)(W - W_1)^2,$$

имеем

$$\int_0^\infty e^{f(W)} dW = e^{f(W_1)} \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(W_1)}},$$

откуда после простых преобразований получается выражение:

$$v = \sqrt{2\pi} C\nu_0 e^{-\sqrt{m^2+4\alpha\beta}} \frac{W^{m+1}}{\sqrt[4]{m^2+4\alpha\beta}}.$$

В предельном случае очень больших значений n (а следовательно и m) имеем:

$$\sqrt{m^2+4\alpha\beta} \approx m + \frac{2\alpha\beta}{m} \approx m + \frac{2U}{kT}$$

и

$$W_1 \approx \frac{m}{\alpha}\left(1 + \frac{\alpha\beta}{m^2}\right) = mkT + U.$$

Предыдущее выражение принимает при этом следующий вид:

$$v = C\nu_0 \sqrt{2\pi m}\,(kT)^{m+1} e^{-m - \frac{2U}{kT}} m^m \left(1 + \frac{U}{kTm}\right)^m$$

или, ввиду соотношений

$$\left(1+\frac{U}{kTm}\right)^m \approx e^{\frac{U}{kT}} \quad \text{и} \quad \sqrt{2\pi m}\left(\frac{m}{e}\right)^m \approx m!$$

в связи с приведенной выше формулой для C:

$$v = N\nu_0 e^{-\frac{U}{kT}},$$

в согласии с обычным законом испарения.[1]

---

[1] Аналогичные представления были развиты автором в 1936 г. применительно к кинетике ядерных реакций (см. ниже гл. XX, § 7).

ГЛАВА XV

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА ПРИ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

§ 1. Модель идеального твердого тела

Применение методов статистической механики к тем или иным конкретным случаям невозможно без каких-либо приближений. Те примеры, которые мы рассматривали до сих пор, относились к системам, которые, с известной степенью приближения, можно было трактовать, как газообразные, заменяя силы взаимодействия между частицами более или менее эквивалентными внешними силами (методом самосогласованного поля или пробной частицы и т. д.). Этого рода трактовка, исходящая из теории идеального газа, дает хорошие результаты в применении к реальным газам и разбавленным растворам. В случае жидкостей, особенно при низких температурах, она может быть применена в самом грубом приближении лишь к таким явлениям, которые сближают жидкости с газами, а именно — к явлениям диффузии и связанным с ними явлениям вязкости, подвижности и т. д. К тем же свойствам жидкостей, которые сближают их не с газами, а с твердыми телами, и, тем более, к твердым телам, статистическая трактовка, основанная на модели идеального газа, с внешними силами, приближенно заменяющими силы взаимодействия между частицами, совершенно неприменима. Впрочем, и в случае твердых тел, особенно при высоких температурах, наблюдаются явления диффузии и некоторые другие, с ними связанные, позволяющие сближать реальные твердые тела, так же как и жидкости, с газами. Однако основные специфические свойства твердых тел, особенно резко выявляющиеся при средних и низких температурах. совершенно не укладываются в рамки газовой модели и не поддаются — даже приближенному — описанию с помощью соответствующих статистических методов.

Для приближенного описания этих свойств обычно исходят из другой модели, относящейся к реальному твердому телу примерно так же, как модель идеального газа относится к реальному газу. В этой «идеализированной» модели твердого тела, которую мы будем называть «идеальным твердым телом», силы взаимодействия между атомами представляются простыми приближенными выражениями, зависящими от их относительных положений и исключающими возможность значительных перемещений атомов по отношению друг к другу. Таким образом, в идеальном твердом теле каждый атом неизменно связан с одними и теми же соседями, от которых он не может оторваться и относительно которых может совершать лишь малые колебания, т. е. такие колебания, амплитуда которых мала в сравнении со средними расстояниями между соседними атомами.

При этом предполагается, что все атомы могут оставаться неподвижными в некоторых положениях устойчивого равновесия, образующих пространственную решетку или совокупность нескольких подобных решеток, вставленных друг в друга. Аналитически такого рода расположение выражается формулой:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}^k + \mathbf{a}_1 n_1 + \mathbf{a}_2 n_2 + \mathbf{a}_3 n_3,$$

где $\mathbf{r}^k$ представляет собой радиус-вектор атома k-го сорта, ближайшего к началу координат, векторы $\mathbf{a}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ — ребра элементарного параллелепипеда решетки, т. е. наименьшие отрезки, при перемещении на которые решетка приходит к совмещению сама с собой, и n_1, n_2, n_3 — целые числа. Каждая совокупность значений этих трех, чисел характеризует некоторую элементарную ячейку кристалла содержащую атомы с различными индексами k. Смещение атома $(k; n_1, n_2, n_3)$ из положения равновесия мы обозначим вектором $\mathbf{q}^{(k)}_{n_1, n_2, n_3}$. Для того чтобы относительные смещения атомов были малы в указанном выше смысле, разности

$$\mathbf{q}^{(k)}_{n_1, n_2, n_3} - \mathbf{q}^{(k')}_{n'_1, n'_2, n'_3}$$

при одинаковых значениях чисел n и n' или же при одинаковых значениях k и k' и соседних значениях чисел n и n' должны быть малы по сравнению с величинами a_i. Когда все атомы кристалла находятся в положениях равновесия, результирующая сила, испытываемая каждым из них со стороны всех остальных, обращается в нуль. Если один из атомов смещается из своего положения равновесия, в то время как остальные остаются на своих местах, он испытывает силу, которая возрастает вместе со смещением $\mathbf{q}$ и направлена в противоположную сторону. Обычное — наиболее простое — предположение о междучастичных силах в идеальном твердом теле сводится к тому, что силы прямо пропорциональны относительным смещениям $\mathbf{q} - \mathbf{q}'$. Такого рода силы называются «линейными», «квази-упругими» или «гармоническими» (так как под влиянием этих сил атомы, выведенные из положений равновесия и предоставленные самим себе, могут совершать гармонические колебания). Они оказываются достаточными для того, чтобы описать в первом приближении механические и тепловые свойства твердых тел (упругие константы, теплоемкость), — в особенности при низких температурах. Для описания ряда других свойств и явлений, приобретающих особенное значение при средних и высоких температурах (например, тепловое расширение, теплопроводность), оказывается необходимым дополнить линейные силы силами, возрастающими прямо пропорционально квадрату или еще более высоким степеням относительных смещений атомов. Эти дополнительные силы называются обычно «нелинейными» или «ангармоническими».

Как линейные, так и нелинейные силы могут быть выведены из точного выражения для потенциальной энергии кристалла U, как функции положений всех образующих его атомов, путем разложения этой функции в ряд по степеням смещений $\mathbf{q}^{(k)}_{n_1, n_2, n_3}$ или, вернее относительных смещений $\mathbf{q} - \mathbf{q}'$ (поскольку под U подразумевается лишь энергия внутренних сил, т. е. сил взаимодействия между атомами). Когда атомы находятся в положениях равновесия, эта энергия имеет минимальное значение U_0, которое, по абсолютной величине, равно работе, необходимой для расчленения кристалла на отдельные атомы. При смещенных положениях атомов энергия U может быть выражена

в виде суммы U_0 и членов, пропорциональных квадратам, кубам и более высоким степеням смещений $\mathbf{q}$ или $\mathbf{q}-\mathbf{q}'$ (а также произведениям этих смещений по два, по три и т. д.).

Линейные члены, т. е. члены, пропорциональные первым степеням смещений, должны обращаться в нуль, так как коэффициенты их равны первым производным функции U по смещениям для исчезающих значений последних, а эти производные должны равняться нулю, поскольку исчезающим смещениям соответствует минимум энергии U.

Дифференцируя энергию U по смещению одного из атомов (точнее, по одной из трех прямоугольных слагающих этого смещения), мы получаем, с обратным знаком, выражение для силы, испытываемой этим атомом со стороны всех остальных. При этом квадратичным членам в выражении энергии соответствуют линейные или гармонические силы, а членам более высокого порядка (третьего, четвертого и т. д.) — силы нелинейные или ангармонические.

При достаточно больших смещениях эти силы могут становиться очень большими: однако в теории идеального твердого тела смещения атомов считаются настолько малыми, что действующие на них силы можно трактовать как линейные. Заметим, что именно эти силы лежат в основе закона Гука, который, как известно, характеризует с достаточной степенью точности упругие свойства твердых тел.

Исходя из модели идеального твердого тела с линейными или «квазиупругими» силами, можно учесть влияние нелинейных сил на свойства реальных твердых тел примерно таким же образом как учитываются столкновения частиц друг с другом — или, точнее, лежащие в основе этих столкновений междучастичные силы — в теории реальных газов, построенной на основе модели идеального газа.

Как уже упоминалось выше, наряду с малыми смещениями, атомы твердых тел могут испытывать, особенно часто при высоких температурах, большие смещения (того же порядка, как и междуатомные расстояния), которые лежат в основе явлений диффузии и связанных с ней процессов (прохождения электрического тока, аморфизации, растворения, химических реакций в твердой фазе и т. д.). Эти явления никоим образом не могут быть описаны, исходя из модели идеального твердого тела — так же, как гармоническое колебательное движение атомов в твердом теле не может быть описано, исходя из модели идеального газа. Для описания явлений диффузии в твердых телах оказывается поэтому необходимым комбинировать модель идеального твердого тела и идеального газа. Этот «комбинированный» метод может быть также применен и к жидкостям, в которых черты сходства с газами выступают гораздо более отчетливо, чем в твердых телах, особенно при высоких температурах, где, как мы видели выше, можно обойтись до известной степени с помощью одной лишь газовой модели (ср., например, теорию Ван-дер-Ваальса, гл. XI, § 6). Ясно, однако, что и в этом случае мы можем рассчитывать на получение более точных результатов лишь при комбинированном пользовании обеими моделями.

Более того, даже в случае реальных газов имеет смысл пользоваться комбинированным методом, так как и реальные газы обладают некоторыми чертами сходства с твердыми телами, выражающимися, например, в способности газов совершать волнообразное колебательное движение (при распространении звука).

Таким образом, если, с одной стороны, необходимо вводить поправки на «газоподобные» свойства твердых тел, то, с другой стороны, следует

вводить поправки и на «твердоподобные» свойства газов. К этому вопросу мы еще вернемся ниже.

§ 2. Статистическая теория теплового движения в одномерной модели твердого тела

Для простоты рассмотрим сначала линейную модель твердого тела, т. е. цепочку, образованную некоторым (весьма большим) числом одинаковых атомов, расположенных вдоль прямой линии, скажем вдоль оси x. Предположим, далее, что заметное взаимодействие оказывают друг на друга лишь соседние атомы и что это взаимодействие выражается потенциальной энергией вида:

$$U_{k,k+1}=\frac{1}{2}\alpha(q_{k+1}-q_k)^2, \tag{1}$$

где q_k обозначает смещение k-го атома из его положения равновесия $x_k=ka$ ($x_k+q_k=$координате k-го атома в его смещенном положении относительно начала цепочки $k=0$); a — расстояние между соседними атомами в недеформированной цепочке. Потенциальная энергия (1) соответствует линейным силам, прямо пропорциональным относительным смещениям атомов.

Потенциальная энергия всей цепочки равна сумме выражений (1) для всех значений k от $k=0$ (начальный атом) до $k=N-1$, если общее число атомов равно $N+1$:

$$U=\sum_{k=0}^{N-1}U_{k,k+1} \tag{1a}$$

При наличии внешних сил $\pm f$, действующих на концы цепочки в противоположных направлениях и стремящихся растянуть или сжать ее, мы должны прибавить к внутренней энергии цепочки U внешнюю потенциальную энергию

$$U'=-fq_N+fq_0=-f(q_N-q_0).$$

Полагая

$$\frac{\partial}{\partial q_k}(U+U')=0,$$

мы получаем ряд уравнений для определения положений равновесия атомов при наличии внешней силы. Эти уравнения при $0<k<N$ имеют следующий вид:

$$(q_{k+1}-q_k)-(q_k-q_{k-1})=0. \tag{2}$$

При $k=0$ и $k=N$ они сводятся к

$$\alpha(q_1-q_0)=\alpha(q_N-q_{N-1})=f. \tag{2a}$$

Отсюда следует, что под действием силы f расстояния между соседними атомами увеличиваются на постоянную величину $a'=\frac{f}{\alpha}$, так что

у деформированной цепочки расстояние a заменяется расстоянием $a+a'$. Отношение

$$\frac{a'}{a}=\frac{f}{\alpha a}=\frac{f}{E} \tag{2b}$$

представляет собой относительное удлинение (или укорочение при $f<0$) цепочки, откуда видно, что коэффициент $E=\alpha a$ может быть определен как «модуль упругости», аналогичный модулю Юнга в теории продольной деформации стержней.

«Внутренняя» потенциальная энергия деформированной цепочки, согласно (1) и (1a), равна:

$$U=\frac{1}{2}\alpha a'^2 N \tag{3}$$

и может быть переписана в виде:

$$U=\frac{1}{2}E\frac{L'^2}{L} \quad \text{или} \quad U=\frac{L}{2E}f^2,$$

где $L=aN$ — нормальная длина цепочки (при $f=0$), а $L'=a'N$ — ее удлинение. Эти выражения вполне соответствуют известным выражениям для упругой энергии растянутого или сжатого стержня.

Заметим, что «внутренняя» энергия U численно равна половине «внешней» энергии

$$U'=-f(q_N-q_0)=-Nfa'$$

и противоположна ей по знаку.

Таким образом полная потенциальная энергия цепочки в присутствии внешней силы равна

$$U+U'=-U.$$

Зная выражение потенциальной энергии рассматриваемой нами системы (а также, конечно, и кинетической энергии ее $K=\frac{1}{2m}\sum_1^N p_k^2$), мы можем непосредственно перейти к вычислению ее статистических или тепловых свойств, не останавливаясь на аналитическом исследовании ее движения.

Мы воспользуемся при этом методом Гиббса, т. е. определим вероятность dP состояния, характеризуемого элементом фазовой протяженности:

$$d\Gamma=dp_0\ldots dp_N dq_0\ldots dq_N,$$

по формуле

$$dP=Ce^{-\frac{H}{\Theta}}d\Gamma,$$

где H — полная энергия системы, а C — постоянная $\left(\frac{1}{C}=\int e^{-\frac{H}{\Theta}}d\Gamma\right)$, а $\theta=kT$.

Так как энергия H равна сумме кинетической K и потенциальной U, то предыдущее выражение разбивается на два множителя:

$$dP^{(K)} = C_1 e^{-\frac{K}{\theta}} dp_0 \ldots dp_N \text{ и } dP^{(U)} = C_2 e^{-\frac{U}{\theta}} dq_0 \ldots dq_N,$$

которые определяют вероятность тех или иных значений импульсов частиц, независимо от их координат, и тех или иных координат (т. е. смещений) частиц, независимо от их импульсов. При расчете среднего значения какой-либо функции от смещений $F(q)$ можно поэтому совершенно игнорировать вопрос об импульсах (скоростях) и положить:

$$\overline{F(q)} = \int F(q)\, dP^{(U)}, \text{ т. е. } \overline{F(q)} = \frac{\int \ldots \int F(q)\, e^{-\frac{U}{\theta}} dq_0 \ldots dq_N}{\int \ldots \int e^{-\frac{U}{\theta}} dq_0 \ldots dq_N}.$$

Если функция F, подобно потенциальной энергии, зависит только от относительных смещений частиц, т. е. от разностей

$$q_k - q_{k-1} = s_k \quad (k = 1, 2, \ldots N),$$

то представляется удобным заменить переменные $q_1\ q_2, \ldots q_N$ переменными $s_1, s_2, \ldots s_N$, сохранив лишь старую переменную q_0, которая при данных значениях величин s_k характеризует положение цепочки атомов, как целого.

Предыдущая формула для среднего значения F сводится при этом к выражению:

$$\overline{F(s)} = \frac{\int \ldots \int F(s)\, e^{-\frac{U}{\theta}} ds_1\, ds_2 \ldots ds_N}{\int \ldots \int e^{-\frac{U}{\theta}} ds_1\, ds_2 \ldots ds_N}, \tag{4}$$

так как интегрирование по q_0 выпадает (соответствующие множители в числителе и знаменателе сокращаются).

Мы применим это выражение к вычислению средних значений относительных смещений s_k и их квадратов.

Выраженная в новых переменных, внутренняя энергия (1а) принимает вид:

$$U = \frac{1}{2} \alpha \sum_{k=1}^{N} s_k^2, \tag{4a}$$

а внешняя U' запишется в виде:

$$U' = -f[(q_N - q_{N-1}) + (q_{N-1} - q_{N-2}) + \ldots + (q_1 - q_0)],$$

т. е.

$$U' = -f \sum_{1}^{N} s_k. \tag{4b}$$

Отсюда следует, что вероятность нахождения одной из величин s_k в данном промежутке ds_k, при любых значениях остальных переменных, пропорциональна выражению:[1]

$$e^{-\frac{\alpha}{2\theta}s^2_k+\frac{f}{\theta}s_k}ds_k$$

Таким образом среднее значение s_k равно

$$\bar{s}_k=\int_{-\infty}^{+\infty} se^{-\gamma s^2+\gamma' s}\,ds : \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2+\gamma' s}\,ds,$$

где для краткости положено

$$\gamma=\frac{\alpha}{2\theta}, \qquad \gamma'=\frac{f}{\theta}.$$

Это выражение можно представить в виде

$$\bar{s}_k=+\frac{\partial}{\partial\gamma'}\lg Z_k,$$

где

$$Z_k=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2+\gamma' s}\,ds.$$

Пользуясь тождеством

$$\gamma s^2-\gamma' s=\gamma\left(s-\frac{\gamma'}{2\gamma}\right)^2-\frac{\gamma'^2}{4\gamma}$$

и полагая

$$s-\frac{\gamma'}{2\gamma}=s',$$

получаем:

$$Z_k=e^{\frac{\gamma'^2}{4\gamma}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s'^2}\,ds'=e^{\frac{\gamma'^2}{4\gamma}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \tag{5}$$

и, следовательно:

$$\bar{s}_k=\frac{1}{2}\frac{\gamma'}{\gamma},$$

т. е.

$$\bar{s}_k=\frac{f}{\alpha}. \tag{5а}$$

Этот результат совпадает с тем, который был найден выше для статического случая, т. е. в предположении неподвижности атомов [см. формулы (2) и (2а)]. Отсюда видно, что тепловое движение не оказывает никакого влияния на среднее расстояние между атомами нашей модели, т. е. что последняя не удлиняется от нагревания при отсутствии внешней силы (при $f=0$ или, вообще, при заданном значении f). Это объясняется не одномерным характером рассматриваемой

[1] Заметим, что якобиан преобразования от переменных $q_0, q_1 \ldots q_N$ к переменным $q_0, s_1 \ldots s_N$ равен 1.

модели, а нашим предположением о линейном характере сил взаимодействия между атомами.

Представим себе, например, что наша модель сводится к совокупности двух атомов, т. е. представляет собой двухатомную молекулу, и рассмотрим движение одного из атомов по отношению к другому. Последний можно при этом считать неподвижным, если подвижному атому приписать «эффективную» массу:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}.$$

Поскольку это движение происходит под действием силы $-\alpha q$ ($q = q_2 - q_1$), пропорциональной смещению подвижного атома из положения равновесия, среднее его положение будет всегда, при сколько угодно большой амплитуде колебаний, совпадать с положением равновесия. Другими словами, средняя «длина» молекулы должна быть в этом случае независима от энергии колебаний H, т. е. от температуры.

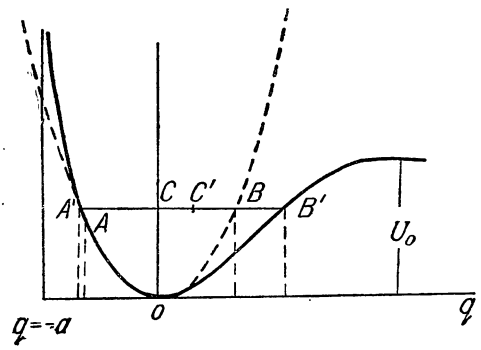


Рис. 35.

Для того чтобы с повышением последней средняя длина молекулы возрастала, необходимо, чтобы сила притяжения к положению равновесия возрастала медленнее при удалении обоих атомов друг от друга, нежели при их приближении, т. е. чтобы кривая потенциальной энергии $U(q)$ поднималась более полого в сторону положительных значений q, чем в сторону отрицательных (см. рис. 35, где пунктиром изображена парабола $U = \frac{1}{2}\alpha q^2$; $q = 0$ соответствует положению равновесия, т. е. минимуму U).

При полной энергии $H = OC$ смещение q должно заключаться в пределах между CB' и CA' (а не между CB и CA), чему соответствует смещение «среднего положения», т. е. удлинение молекулы на CC' (где C' — середина отрезка $A'B'$).

Легко видеть, что истинный закон взаимодействия между двумя атомами в молекуле или в твердом теле должен иметь именно такой характер, который требуется для объяснения теплового расширения, т. е. соответствующий кривой рис. 35.

В самом деле, при изменении q от 0 до $-a$ потенциальная энергия должна возрастать до бесконечности (поскольку атомы являются непроницаемыми друг для друга), между тем как при возрастании q от 0 до ∞ она должна увеличиваться сначала быстро, а затем все медленнее и медленнее, стремясь к постоянной предельной величине U_∞, равной энергии диссоциации. Таким образом, слева кривая $U(q)$ должна иметь вертикальную асимптоту на расстоянии $q = -a$, а справа — горизонтальную на высоте $U = U_\infty$.

При не очень больших значениях q эта истинная кривая потенциальной энергии может быть аппроксимирована функцией вида:

$$U = \frac{1}{2}\alpha q^2 - \frac{1}{3}\beta q^3 \qquad (6)$$

с положительными коэффициентами α и β. Ей соответствует сила притяжения

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)=-\alpha q+\beta q^2=-\alpha q\left(1-\frac{\beta}{\alpha}q\right),$$

возрастающая по абсолютной величине в сторону положительных значений q медленнее, нежели в сторону отрицательных.

Соответственно этому, потенциальную энергию цепочки, составленной из $N+1$ атомов, можно представить в виде

$$U=\frac{1}{2}\alpha\sum_{k=1}^{N}s_k^2-\frac{1}{3}\beta\sum_{k=1}^{N}s_k^3, \tag{6a}$$

где

$$s_k=q_k-q_{k-1}.$$

Для учета внешней силы f к этому выражению необходимо, попрежнему, прибавить внешнюю потенциальную энергию:

$$U'=-f(q_{N+1}-q_0)=-f\sum_{1}^{N}s_k.$$

При таких условиях вероятность нахождения одной из величины s_k в данном интервале ds должна быть пропорциональна произведению ds на

$$e^{-\frac{\alpha}{2\theta}s^2+\frac{\beta}{3\theta}s^3+\frac{f}{\theta}s}. \tag{6b}$$

Следует, однако, помнить, что при интегрировании по s мы должны ограничиваться лишь сравнительно узким интервалом так, чтобы поправочный член $\frac{1}{3}\beta s^3$ оставался малым в сравнении с главным $\frac{1}{2}\alpha s^2$ [при больших значениях s формула (6a) становится неприменимой].

Так как значения $\frac{\alpha s^2}{2\theta}$, значительно превышающие 1, очень мало вероятны и так как при $\frac{\alpha s^2}{2\theta}\ll 1$ выражение $\frac{\beta s^3}{3\theta}$ остается малым в сравнении с предыдущим, то мы можем разложить $e^{\frac{\beta}{3\theta}s^3}$ в ряд и ограничиться первыми двумя членами, т. е. положить:

$$e^{\frac{\beta}{3\theta}s^3}=1+\frac{\beta}{3\theta}s^3.$$

Полагая для простоты $f=0$ мы получаем при этом следующее выражение для среднего значения s_k

$$\bar{s}_k=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\gamma s^2}(1+\gamma''s^3)\,s\,ds}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\gamma s^2}(1+\gamma''s^3)\,ds},$$

где

$$\gamma'' = \frac{\beta}{3\theta}.$$

Так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2} s\,ds = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2} s^3\,ds = 0,$$

а

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2} s^4\,ds = \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2}\,ds,$$

то отсюда следует

$$\bar{s}_k = \frac{3}{4}\gamma''\gamma^{-2}, \text{ т. е. } \bar{s}_k = \frac{\beta}{\alpha^2}\theta. \tag{7}$$

Мы получаем, таким образом, тепловое расширение, прямо пропорциональное абсолютной температуре, причем коэффициент расширения

$$\frac{1}{a}\frac{d\bar{s}}{dT} = \frac{\beta k}{a\alpha^2} \tag{7a}$$

(k — постоянная Больцмана) не зависит от температуры.

При наличии небольшой внешней силы, т. е. при малости fs по сравнению с $\frac{1}{2}\alpha s^2$ для таких значений s, при которых последнее выражение не очень велико по сравнению с θ, мы можем заменить множитель

$$e^{\frac{\beta}{3\theta}s^2 + \frac{f}{\theta}s}$$

в (6b) множителем

$$1 + \frac{\beta}{3\theta}s^3 + \frac{f}{\theta}s.$$

При этом получается следующее выражение для $\bar{s}$ (не зависящее от k, т. е. одинаковое для всех атомов):

$$\bar{s} = \frac{1}{Z}\left(-\frac{f}{\theta}\frac{\partial Z}{\partial\gamma} + \frac{1}{3}\frac{\beta}{\theta}\frac{\partial^2 Z}{\partial\gamma^2}\right),$$

где

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2}\,ds = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}},$$

т. е.

$$\bar{s} = \frac{f}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha^2}\theta. \tag{7b}$$

Первый член этого выражения совпадает с тем, который был получен ранее при $\beta = 0$.

Наряду со средним значением s_k, представляется интересным определить среднее значение $\overline{s_k^2}$, квадратный корень из которого можно трактовать как меру амплитуды тепловых колебаний какого-либо атома по отношению к одному из соседей.

При вычислении можно пренебрегать последними двумя членами в показателе выражения (6b), ввиду малости обусловленных ими поправок и, следовательно, положить:

$$\overline{s^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2} \overline{s^2}\, ds : \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2} ds = \frac{1}{2\gamma}, \text{ т. е. } \overline{s^2} = \frac{\theta}{\alpha}. \tag{8}$$

Этот результат можно переписать в виде:

$$\frac{1}{2}\alpha \overline{s^2} = \frac{1}{2}\theta$$

и рассматривать как выражение того факта, что средняя потенциальная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна $\frac{1}{2}\theta$, совпадая с кинетической.

Общая энергия твердого тела на одну степень свободы оказывается таким образом равной $\theta = kT$, т. е. ровно в два раза больше, чем в случае газа, в согласии с законами Дюлонга и Пти.

Если учитывать добавочные (кубические) члены в выражении потенциальной энергии, то при отсутствии внешних сил ($f = 0$) средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, может быть вычислена по формуле:

$$\overline{U} = \int e^{-\frac{U}{\theta}} U ds : \int e^{-\frac{U}{\theta}} ds = -\frac{\partial}{\partial \sigma} \lg Z,$$

где

$$\sigma = \frac{1}{\theta}, \quad Z = \int e^{-\sigma U} ds$$

и

$$U = \frac{1}{2}\alpha s^2 - \frac{1}{3}\beta s^3.$$

Для того чтобы учесть поправку к значению $\overline{U}$, обусловленную вторым членом в этом выражении, необходимо при вычислении Z сохранить в разложении $e^{\frac{1}{3\theta}\beta s^3}$ первые три члена, так как второй член (пропорциональный s^3) при интегрировании исчезает. Мы получаем таким образом:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma s^2} \left(1 + \gamma'' s^3 + \frac{\gamma''^2}{2} s^6\right) ds,$$

где попрежнему

$$\gamma = \frac{\alpha}{2\theta} = \frac{\sigma\alpha}{2},$$

т. е.

$$Z = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} - \frac{1}{2}\gamma''^2 \frac{\partial^3}{\partial \gamma^3} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \left(1 + \frac{15}{16}\frac{\gamma''^2}{\gamma^3}\right). \tag{9}$$

Ввиду малости второго члена в скобках по сравнению с первым, мы можем положить, далее

$$\lg Z = \frac{1}{2}\lg\frac{\pi}{\gamma} + \frac{15}{16}\frac{\gamma''^2}{\gamma^3},$$

откуда следует

$$\overline{U} = -\frac{\alpha}{2}\frac{\partial}{\partial\gamma}\lg z = \frac{\alpha}{2}\left(\frac{1}{2\gamma} + \frac{45}{16}\frac{\gamma''^2}{\gamma^4}\right),$$

т. е.

$$\overline{U} = \frac{\theta}{2} + \frac{5}{2}\frac{\beta^2}{\alpha^3}\theta^2. \tag{9a}$$

Прибавляя к этому выражению кинетическую энергию (на одну степень свободы) $\frac{\theta}{2}$ и дифференцируя по температуре $T = \frac{\theta}{k}$, мы получаем следующую формулу для теплоемкости нашей модели при заданных внешних силах (т. е.: при постоянном давлении в случае реального твердого тела), рассчитанной на один атом:

$$c_f = k + \frac{5\beta^2}{\alpha^3}k^2 T. \tag{9b}$$

Эта формула не вполне сравнима с обычной формулой для теплоемкости твердого тела (на один атом) по той причине, что мы ограничивались до сих пор движением атомов в одном только измерении. При переходе к трем измерениям первый член ее нужно умножить на 3, тогда как второй нуждается при этом в несколько более сложном изменении.

Согласно формулам (7) и (8):

$$\frac{\overline{s}}{\overline{s^2}} = \frac{\beta}{\alpha}. \tag{10}$$

Заметим, что этот результат можно рассматривать, как непосредственное выражение того, что сила, испытываемая каким-либо атомом цепочки со стороны одного из его соседей, в среднем равна нулю. В самом деле, сила, действующая на k-ый атом со стороны $(k-1)$-го равна, согласно (6),

$$F = -\frac{\partial U}{\partial s} = -\alpha s + \beta s^2 \quad (s = q_k - q_{k-1}).$$

Для среднего значения ее мы получаем:

$$\overline{F} = -\alpha\overline{s} + \beta\overline{s^2},$$

что, ввиду $\overline{F} = 0$, совпадает с предыдущим соотношением.

При наличии внешней силы f эта формула должна быть, очевидно, заменена следующей:

$$\overline{F} = f - \alpha\overline{s} + \beta\overline{s^2} = 0. \tag{10a}$$

Таким образом в этом случае:

$$\overline{s} = \frac{f}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha}\overline{s^2}$$

или, согласно (8),

$$\bar{s} = \frac{f}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha^2}\theta,$$

в согласии с (7b).

Формула (10a) показывает, что выражение

$$f_i = \beta\overline{s^2} = \frac{\beta}{\alpha}\theta \qquad (10b)$$

возможно трактовать, как некоторую внутреннюю силу, стремящуюся увеличить расстояние между соседними атомами, т. е. растянуть образуемую ими цепочку, и в этом смысле эквивалентную внешней растягивающей силе f. Эта внутренняя сила представляет собой аналог (для одномерного случая) давления, производимого частицами газа вследствие их движения; подобно давлению, она прямо пропорциональна абсолютной температуре. Ввиду этого мы будем в дальнейшем называть ее «тепловым давлением». Размеры тела (цепочки) при данной температуре определяются, согласно (10a), равновесием между квазиупругой силой $-\alpha s$, с одной стороны, и суммой внешнего растягивающего усилия и теплового давления — с другой.

Мы сопоставим теперь предыдущие формулы с экспериментальными данными, чтобы составить себе некоторое представление о порядке величины коэффициентов α и β. Коэффициент α можно определить приближенно из характеризуемой им частоты колебаний. В случае двух атомов (т. е. двухатомной молекулы) эта частота равна:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\alpha}{m}} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{2m}}$$

$\left(\frac{m}{2}\right.$ — эффективная масса подвижного атома$\left.\right)$.

Опытные данные, относящиеся к так называемым «остаточным лучам» у ионных кристаллов, показывают, что эта частота имеет для большинства тел порядок 10^{13} сек $^{-1}$. Полагая $m = 5.10^{-23}$ (что соответствует атомному весу около 30), получаем:

$$\alpha = 10^5.$$

Отсюда находим, согласно (8),

$$\sqrt{\overline{s^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \approx 3.10^{-11}\sqrt{T}\ см,$$

т. е. величину порядка 5.10^{-10} *см* при обычных температурах ($T = 300°\ K$). Это составляет около 2% среднего расстояния между соседними атомами.

С другой стороны, известно, что коэффициент расширения твердых тел равен по порядку величины 10^{-5}.

Сопоставляя это с формулой (7a), получаем:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{a\alpha \cdot 10^{-5}}{k} = \frac{3 \cdot 10^{-8} \cdot 10^5 \cdot 10^{-5}}{1.4 \cdot 10^{-16}} \approx 10^8,$$

т. е.

$$\beta \cong 10^{13}.$$

При обычных условиях среднее квадратичное смещение $\sqrt{\overline{s^2}}$ остается, как мы только что видели, малым по сравнению с междуатомными расстояниями. Отсюда видно, что сделанные нами выше (при расчете вероятности различных относительных смещений) пренебрежения вполне оправданы.

В предыдущих рассуждениях мы оставляли в стороне нулевой атом, характеризуемый «абсолютным» смещением q_0, рассматривая лишь относительные смещения остальных атомов по отношению к нему. Поскольку мы отвлекаемся от поступательного движения твердого тела (или нашей модели его), как целого, этот нулевой атом можно считать закрепленным или же ему можно предоставить некоторый произвольно выбранный интервал перемещения Δq_0. В последнем случае «статистический интеграл» $\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma$, характеризующий свойства всей системы, может быть представлен в виде

$$Z = \Delta q_0 (2\pi m\theta)^{\frac{N+1}{2}} z^N, \tag{11}$$

где $(2\pi m\theta)^{\frac{N+1}{2}}$ представляет собой интеграл, соответствующий кинетической энергии всех атомов, а

$$z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U}{\theta}} ds,$$

где

$$U = \frac{1}{2}\alpha s - \frac{1}{3}\beta s^3 - fs \tag{11a}$$

— интеграл, соответствующий потенциальной энергии, отнесенной к одному атому. Нулевой атом при этом, в сущности, не играет никакой роли, так что в выражении (11) можно отбросить относящиеся к нему множители и положить

$$Z = (\sqrt{2\pi m\theta}\, z)^N. \tag{11b}$$

Так как состояние системы, помимо температуры, характеризуется динамическим параметром f (соответствующим внешнему давлению), а не геометрическим, то формулой

$$\Phi = -\theta \lg Z \tag{12}$$

определяется не свободная энергия системы, но ее термодинамический потенциал. Свободная энергия может быть вычислена отсюда по формуле:

$$F = \Phi - f\frac{\partial \Phi}{\partial f} \tag{12a}$$

(аналогичной формуле $F = \Phi - pV = \Phi - p\frac{\partial \Phi}{\partial p}$, относящейся к случаю тела, состояние которого характеризуется температурой и давлением).

Пренебрегая кубическим членом в выражении потенциальной энергии, т. е. полагая

$$U = \frac{1}{2}\alpha s^2 - fs = \frac{1}{2}\alpha\left(s - \frac{f}{\alpha}\right)^2 - \frac{f^2}{2\alpha},$$

получаем:

$$z = e^{\frac{f^2}{2\alpha\theta}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi\theta}{\alpha}},$$

и, следовательно, согласно (11b),

$$Z = \left[2\pi\theta \sqrt{\frac{m}{\alpha}}\, e^{\frac{f^2}{2\alpha\theta}}\right]^N. \tag{13}$$

Если ввести «эффективную» частоту колебаний ν по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}, \tag{13a}$$

то отсюда получается следующее выражение для термодинамического потенциала:

$$\Phi = -N\theta \lg \frac{\theta}{\nu} - \frac{Nf^2}{2\alpha}. \tag{14}$$

Здесь первый член характеризует влияние температуры, а второй — влияние внешней силы. Аддитивность этих двух членов соответствует независимости обоих влияний друг от друга. В частности, например, для удлинения нашей модели в зависимости от силы f мы получим выражение

$$L' = -\frac{\partial\Phi}{\partial f} = \frac{Nf}{\alpha} = \frac{Lf}{a\alpha} = \frac{Lf}{E},$$

совпадающее с тем, которое вытекает из формулы для внутренней потенциальной энергии цепочки [ср. (2*b*)]. Это означает, что размеры нашей модели не зависят от температуры и что та часть Ф, которая содержит силу, тождественна с полной потенциальной энергией:

$$U + U' = -U.$$

Вычисляя по (12a) свободную энергию, получаем:

$$F = -N\theta \lg \frac{0}{\nu} + \frac{Nf^2}{2\alpha}, \text{ т. е. } F = -N\theta \lg \frac{\theta}{\nu} + \frac{EL'^2}{2L}. \tag{14a}$$

Здесь член, зависящий от деформации, тождественен с внутренней потенциальной энергией U.

Для энергии и энтропии нашей системы при данном значении силы f мы получаем выражения:

$$W = \Phi - T\frac{\partial\Phi}{\partial T} = N\theta - \frac{Nf^2}{2\alpha} = RT - \frac{Nf^2}{2\alpha} \tag{14b}$$

и

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = kN\left(\lg\frac{\theta}{\nu} + 1\right). \tag{14c}$$

---

[1] Следует иметь в виду, что положительное значение силы f соответствует растягивающему усилию, т. е. отрицательному давлению.

Отсюда вытекает следующее значение для теплоемкости:

$$c = T\frac{\partial S}{dT} = \frac{dW}{dT} = R,$$

вместо $3R$ — соответственно одномерному характеру модели.

Если, оставив в стороне внешнюю силу, учитывать кубический член $\frac{\beta}{3}s^3$ в выражении U и положить приближенно

$$e^{\frac{\beta}{3\theta}s^3} = 1 + \gamma''s^3 + \frac{\gamma''^2}{2}s^6 \qquad \left(\gamma'' = \frac{\beta}{3\theta}\right),$$

то для z мы имеем, согласно предыдущему [см. вывод формулы (9а)]

$$z = \sqrt{\frac{2\pi\theta}{\alpha}}\left(1 + \frac{5}{6}\frac{\beta^2}{\alpha^3}\theta\right),$$

откуда для Ф получается выражение:

$$\Phi = -N\theta\left[\lg\frac{\theta}{\nu} + \lg\left(1 + \frac{5}{6}\frac{\beta^2\theta}{\alpha^3}\right)\right] \approx -N\theta\left(\lg\frac{\theta}{\nu} + \frac{5}{6}\frac{\beta^2\theta}{\alpha^3}\right). \qquad (15)$$

Из этого выражения нетрудно получить уже выведенные нами ранее выражения для энергии и теплоемкости тела.

Что же касается теплового расширения, то для получения его необходимо ввести в расчет внешнюю силу f. В предельном случае очень малой силы f мы получаем:

$$e^{-\frac{U}{\theta}} \approx e^{-\gamma s^2}\left[1 + \gamma' s + \gamma'' s^3 + \frac{1}{2}(\gamma' s + \gamma'' s^3)^2\right] =$$

$$= e^{-\gamma s^2}\left[1 + \gamma' s + \gamma'' s^3 + \frac{1}{2}\gamma'^2 s^2 + \gamma'\gamma'' s^4 + \frac{1}{2}\gamma''^2 s^6\right];$$

где $\gamma' = \frac{f}{\theta}$ и, следовательно,

$$z = \left(1 - \frac{1}{2}\gamma'^2\frac{\partial}{\partial\gamma} + \gamma'\gamma''\frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} - \frac{\gamma''^2\partial^3}{2\partial\gamma^3}\right)\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} =$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}\left(1 + \frac{\gamma'^2}{4\gamma} + \frac{3\gamma'\gamma''}{4\gamma^2} + \frac{15\gamma''^2}{16\gamma^3}\right),$$

т. е.

$$z = \sqrt{\frac{2\pi\theta}{\alpha}}\left(1 + \frac{f^2}{2\alpha\theta} + \frac{\beta f}{\alpha^2} + \frac{5}{6}\frac{\beta^2}{\alpha^3}\theta\right).$$

Таким образом, искомое выражение для потенциала Ф имеет вид

$$\Phi \approx -N\theta\lg\frac{\theta}{\nu} - \frac{Nf^2}{2\alpha} - \frac{N\beta f}{\alpha^2}\theta - \frac{5}{6}\frac{N\beta^2}{\alpha^3}\theta^2$$

или, если отбросить последний член в скобках,

$$\Phi \approx -N\theta\lg\frac{\theta}{\nu} - \frac{Nf^2}{2\alpha} - \frac{N\beta f}{\alpha^2}\theta. \qquad (15а)$$

Первый, второй и четвертый члены в предыдущем выражении для z нам уже знакомы. Что касается третьего, то он характеризует комбинированное действие добавочной внутренней силы теплового давления $\beta\overline{s^2}$ и внешней силы f [ср. формулу (14)].

Производная Ф по f при $\theta = \text{const}$ дает зависимость размеров нашей модели от температуры:

$$L' = -\frac{\partial \Phi}{\partial f} = \frac{N\beta\theta}{\alpha^2} + \frac{Nf}{\alpha}. \tag{15b}$$

Переходя от потенциала (15a) к свободной энергии, по формуле (12a) имеем:

$$F = -N\theta \lg \frac{\theta}{\nu} + \frac{Nf^2}{2\alpha} \tag{15c}$$

или, подставляя сюда выражение f через $L' = L - L_0$ из (15b):

$$F = -N\theta \lg \frac{\theta}{\nu} + \frac{N}{2\alpha}\left(\frac{\alpha}{N}L' - \frac{\beta\theta}{\alpha}\right)^2,$$

т. е. с точностью до линейного относительно β члена

$$F = -N\theta \lg \frac{\theta}{\nu} + \frac{\alpha L'^2}{2N} - \frac{\beta}{\alpha}L'\theta. \tag{16}$$

Отсюда получаем:

$$f = \frac{\partial F}{\partial L'} = \frac{\alpha}{N}L' - \frac{\beta}{\alpha}\theta. \tag{16a}$$

в согласии с (15b).

Заметим, что положительный знак в этой формуле, так же, как отрицательный знак в соответствующей ей формуле (15b), вытекает из определения f как растягивающей силы. В случае сжимающей силы ($-f$), аналогичной положительному внешнему давлению, испытываемому трехмерным телом, мы имели бы знак $+$ в (15) и $-$ в (16a).

Формулу (16) можно переписать в виде:

$$F = -N\theta\left(\lg \frac{\theta}{\nu} + \frac{\beta L'}{\alpha N}\right) + \frac{\alpha L'^2}{2N}$$

или

$$F = -N\theta \lg \frac{\theta}{\nu'} + \frac{\alpha L'^2}{2N}, \tag{17}$$

где

$$\lg \nu' = \lg \nu - \frac{\beta L'}{\alpha N}. \tag{17a}$$

Таким образом, свободная энергия цепочки атомов может быть выражена при учете нелинейных сил в такой же форме, как и при отсутствии последних [ср. (14a)], если под частотой (гармонических) колебаний понимать величину ν', зависящую от растяжения (или сжатия) цепочки по формуле (17a). Последнюю можно при этом с достаточной степенью точности заменить формулой:

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} = -\frac{\beta L'}{\alpha N}. \tag{17b}$$

Этот результат может быть выведен непосредственно без помощи статистических соображений из рассмотрения «нелинейных» колебаний, совершаемых атомом под действием силы

$$-\alpha s+\beta s^2+f.$$

Уравнение движения

$$m\frac{d^2s}{dt^2}=-\alpha s+\beta s^2+f$$

не имеет при этом гармонических решений.

Однако, при неслишком больших смещениях атома, его решение можно представить в «квази-гармонической» форме:

$$s=s_0+s_1\cos 2\pi\nu' t,$$

где s_0, s_1 и ν' — постоянные. Подставляя это выражение в предыдущее уравнение, находим:

$$-ms_1(2\pi\nu')^2\cos 2\pi\nu' t=-\alpha(s_0+s_1\cos 2\pi\nu' t)+$$
$$+\beta(s_0^2+2s_0s_1\cos 2\pi\nu' t+s_1^2\cos^2 2\pi\nu' t)+f$$

или, отбрасывая малый член, пропорциональный квадрату $s_1\cos 2\pi\nu' t$, и приравнивая коэффициенты при $\cos 2\pi\nu' t$:

$$-m(2\pi\nu')^2=-\alpha+2\beta s_0.$$

Отношение $\frac{\alpha}{m}$ равно $(2\pi\nu)^2$, а величина s_0 представляет собой среднее изменение расстояния между двумя соседними атомами $\frac{L'}{N}$.

Мы получаем, таким образом,

$$(2\pi\nu')^2-(2\pi\nu)^2=-\frac{2\beta L'}{Nm}$$

или приближенно

$$\frac{\nu'-\nu}{\nu}=-\frac{\beta L'}{Nm(2\pi\nu)^2}=-\frac{\beta L'}{N\alpha},$$

в согласии с (17b).

§ 3. Статистика простейшей кубической модели трехмерного кристалла

Мы рассмотрим теперь вкратце, каким образом изложенная выше теория обобщается на случай реальных трехмерных тел и, прежде всего, тел, построенных из атомов одного и того же сорта.

Главное усложнение заключается в том, что каждый атом оказывается связанным не с двумя, а с большим числом соседей. Число это, называемое «координационным», может принимать значения 4, 6, 8 и 12. Первый случай встречается, например, у алмаза, последний — у ряда металлов, кристаллизующихся в виде так называемой гранецентрированной кубической решетки, или же в виде гексагональной решетки. При этом атомы располагаются таким образом, как если бы они представляли собой твердые шарики, прижатые друг к другу внешним

давлением (роль которого играют силы притяжения между атомами).

Как показал Брэгг, представление об атомах кристаллической решетки, как о совокупности соприкасающихся твердых шариков может быть применено и к тем случаям, когда число ближайших соседей (с которыми подобное соприкосновение имеет место) меньше 12, т. е. равно 8 (щелочные металлы), 6 (висмут) или 4, т. е. когда расположение атомов не является «наиболее компактным».

Существование подобных «некомпактных» структур объясняется недостаточностью модели твердых шариков, притягивающих друг друга вплоть до момента своего соприкосновения (напомним, что именно такая модель лежит в основе теории Ван-дер-Ваальса). В действительности силы отталкивания между двумя атомами нарастают, по мере приближения последних, постепенно, хотя и очень быстро. При сравнительно медленном их возрастании большое число соседей оказывается невыгодным, поскольку нормальное расположение атомов в кристалле, при отсутствии теплового движения, должно соответствовать условию минимума их взаимной потенциальной энергии U.

Вопрос о нормальном расположении атомов в кристаллической решетке не имеет существенного значения для статистической теории, которая интересуется, главным образом, вопросом об изменении этого нормального расположения, связанном с тепловым движением атомов.

Мы рассмотрим поэтому простейшую трехмерную модель твердого тела — простую кубическую решетку, в которой каждый атом окружен на равных расстояниях (a) шестью соседями — справа и слева (ось x), спереди и сзади (ось y) и сверху и снизу (ось z).

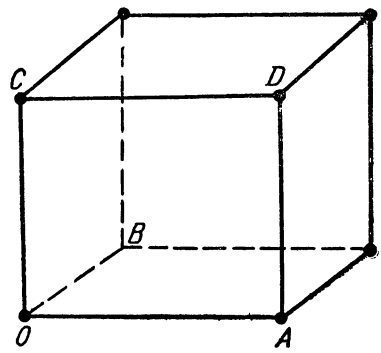


Рис. 36.

Кроме этих ближайших соседей (из коих три ABC изображены на рис. 36), каждый атом (O) имеет еще двенадцать несколько более удаленных соседей (типа D), расположенных от него на расстоянии $a\sqrt{2}$, восемь еще более удаленных (на расстоянии $a\sqrt{3}$) и т. д.

Оставляя в стороне энергию нормального состояния кристалла, т. е. полагая ее равной нулю, мы рассмотрим, так же, как и в случае линейной модели, энергию U, соответствующую заданным смещениям атомов из их положений равновесия

$$\mathbf{q}_{k_1, k_2, k_3} = \mathbf{q}_k$$

Если ограничиваться взаимодействием каждого атома лишь с ближайшими соседями, то в случае весьма малых относительных смещений

$$\mathbf{s}_{kk'} = \mathbf{q}_k - \mathbf{q}_{k'}$$

и при отсутствии внешних сил энергия U сводится к сумме членов вида (1) по 18 на каждый атом, соответственно шести соседям и трем проекциям смещений на координатные оси.

Эти 18 членов разбиваются на две группы. В первую группу, которую мы назовем «продольной», входят такие члены, у которых проекции смещений берутся на ту же ось, на которой лежат положения равновесия соответствующих атомов; во вторую группу, которую мы назовем «поперечной», входят члены, у которых проекции смещений берутся на одну из двух осей, перпендикулярных к той, на которой находятся положения равновесия. Представителем первой группы является, например, член

$$U_{x;\,k,\,1}=\frac{1}{2}\alpha\,(q_{x;\,k_1+1,\,k_2,\,k_3}-q_{x,\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2. \tag{18}$$

а представителем поперечной группы — член

$$U_{y;\,k,\,1}=\frac{1}{2}\beta\,(q_{y;\,k_1+1,\,k_2,\,k_3}-q_{y;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2. \tag{18a}$$

Коэффициенты α и β должны, вообще говоря, быть различными, сохраняя, однако, одинаковое значение для всех членов одной и той же группы. Таким образом, потенциальная энергия всего кристалла может быть представлена в виде следующей суммы:

$$\begin{aligned}U=\frac{1}{2}\alpha\sum_{k_1,\,k_2,\,k_3,}&[(q_{x;\,k_1+1,\,k_2,\,k_3}-q_{x;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2+\\&+(q_{y;\,k_1,\,k_2+1,\,k_3}-q_{y;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2+(q_{z;\,k_1,\,k_2,\,k_3+1}-q_{z;\,k_1,\,k_2\,k_3})^2]+\\+\frac{1}{2}\beta\sum_{k_1,\,k_2\,k_3}&[(q_{y;\,k_1+1,\,k_2,\,k_3}-q_{y;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2+(q_{z;\,k_1+1,\,k_2,\,k_3}-q_{z;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2+\\&+(q_{z;\,k_1,\,k_2+1,\,k_3}-q_{z;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2+(q_{x;\,k_1,\,k_2+1,\,k_3}-q_{x;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2+\\&+(q_{x;\,k_1,\,k_2,\,k_3+1}-q_{x;\,k_1,\,k_1,\,k_3})^2+(q_{y;\,k_1,\,k_2\,k_3+1}-q_{y;\,k_1,\,k_2,\,k_3})^2].\end{aligned} \tag{18b}$$

Мы будем предполагать, что кристалл имеет форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами $L_1=aN_1$, $L_2=aN_2$, $L_3=aN_3$ параллельными осям x, y, z. При этом нулевой атом $n_1=n_2=n_3=0$ мы будем считать закрепленным в начале координат.

Суммирование в формуле (18b) должно, следовательно, производиться по k_1 от 0 до N_1-1, по k_2 от 0 до $N-1$ и по k_3 от 0 до N_3-1.

Предположим, что на противоположные грани кристалла, перпендикулярные к оси x, действуют равные и противоположно направленные силы, равномерно распределенные по поверхности этих граней. Силу, действующую на грань $x=L_1$ обозначим через $\mathbf{F}_x$; силу, отнесенную к единице площади этой грани, обозначим через $\mathbf{X}=\frac{\mathbf{F}_x}{L_2L_3}$, а силу, отнесенную к одному атому рассматриваемой грани — через $\mathbf{f}_x=\mathbf{X}a^2=\frac{\mathbf{F}_x}{N_2N_3}$; наконец, проекции $\mathbf{f}_x$ на координатные оси обозначим через f_{xx}, f_{xy}, f_{xz}.

Потенциальная энергия кристалла по отношению к внешним силам равна

$$U' = -f_{xx} \sum_{k_2, k_3} (q_{x,\, N_1,\, k_2,\, k_3} - q_{x,\, 0,\, k_2,\, k_3})$$

$$-f_{xy} \sum_{k_2, k_3} (q_{y;\, N_1,\, k_2,\, k_3} - q_{y;\, 0,\, k_2,\, k_3})$$

$$-f_{xz} \sum_{k_2, k_3} (q_{z;\, N_1,\, k_2,\, k_3} - q_{z;\, 0,\, k_2,\, k_3}). \qquad (18c)$$

Смещения атомов, вызываемые этими силами при отсутствии теплового движения, определяются уравнениями:

$$\frac{\partial (U+U')}{\partial q_{x;\, k}} = 0, \quad \frac{\partial (U+U')}{\partial q_{y;\, k}} = 0, \quad \frac{\partial (U+U')}{\partial q_{z;\, k}} = 0,$$

которые дают:

$$(q_{x;\, k_1+1,\, k_2,\, k_3} - q_{x;\, k_1,\, k_2\, k_3}) - (q_{x;\, k_1,\, k_2,\, k_3} - q_{x;\, k_1-1,\, k_2,\, k_3}) = 0$$

$$\alpha (q_{x;\, 1,\, k_2,\, k_3} - q_{x;\, 0,\, k_2,\, k_3}) = \alpha (q_{x;\, N_1,\, k_2,\, k_3} - q_{x;\, N_1-1,\, k_2,\, k_3}) = f_{xx}$$

$$(q_{y;\, k_1+1,\, k_2,\, k_3} - q_{y;\, k_1,\, k_2,\, k_3}) - (q_{y;\, k_1,\, k_2,\, k_3} - q_{y;\, k_1-1,\, k_2,\, k_3}) = 0$$

$$\beta (q_{y;\, 1,\, k_2,\, k_3} - q_{y;\, 0,\, k_2,\, k_3}) = \beta (q_{y;\, N_1,\, k_2,\, k_3} - q_{y;\, N_1-1,\, k_2,\, k_3}) = f_{xy}$$

и аналогичные уравнения для составляющих по оси z.

Эти уравнения выражают, как нетрудно убедиться, однородное удлинение кристалла в направлении оси x на такую же величину $L_1' = \frac{N_1 f_{xx}}{\alpha}$, как и в одномерном случае, и, кроме того, скашивание кристалла, т. е. сдвиг грани $x = L_1$ относительно грани $x = 0$ на отрезки $N_1 \frac{f_{xy}}{\beta}$ и $N_1 \frac{f_{xz}}{\beta}$ соответственно в направлении осей y и z. Сравнивая предыдущее выражение для удлинения L_1' с обычной формулой теории упругости $\frac{L_1'}{L_1} = \frac{1}{E} X_x$, где $X_x = \frac{f_{xx}}{a^2}$ представляет собой нормальное напряжение по оси x (растягивающая сила в направлении x, отнесенная к единице площади, перпендикулярной к x), а E модуль упругости, мы находим для последнего следующее выражение:

$$E = \frac{\alpha L_1}{N_1 a^2} = \frac{\alpha}{a}.$$

Аналогичным образом для модуля сдвига получается выражение:

$$G = \frac{\beta}{a}.$$

Продольное растяжение твердого тела сопровождается, как известно, поперечным сжатием его. Изложенной выше теорией это обстоятельство не учитывается: из выражения (18b) для потенциальной энергии вытекает полная независимость продольных и поперечных смещений ато-

мов друг от друга. Для того чтобы обеспечить связь между этими смещениями, необходимо прибавить к (18b) члены, соответствующие взаимодействию каждого атома не только с его ближайшими шестью соседями, но также с более отдаленными атомами, хотя бы, например, с атомами типа D на рис. 36. Учет этого взаимодействия значительно усложняет теорию, и, поскольку наша задача заключается в изложении не теории упругости, но статистической теории твердых тел, мы не будем осложнять ее введением несущественных для нее моментов. Пользуясь выражениями (18b) и (18c) для потенциальной энергии внутренних и внешних сил, мы можем трактовать тепловые свойства трехмерного твердого тела практически таким же образом, как и в случае одномерной модели.

Прежде всего мы можем выделить скорости или импульсы всех атомов, удовольствовавшись констатированием того обстоятельства, что каждому из этих импульсов соответствует в среднем кинетическая энергия $\frac{1}{2}\theta$ (если исключить трансляцию и вращение кристалла, как целого).

Переходя к вопросу о конфигурации атомов, т. е. к рассмотрению их взаимного расположения, мы введем, вместо абсолютных смещений атомов q_{k_1, k_2, k_3}, относительные смещения соседних атомов:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{k_1+1,\, k_2,\, k_3} - \mathbf{q}_{k_1,\, k_2,\, k_3} &= \mathbf{s}'_k \\ \mathbf{q}_{k_1,\, k_2+1,\, k_3} - \mathbf{q}_{k_1,\, k_2,\, k_3} &= \mathbf{s}''_k \\ \mathbf{q}_{k_1,\, k_2,\, k_3+1} - \mathbf{q}_{k_1,\, k_2,\, k_3} &= \mathbf{s}'''_k \end{aligned}$$

или слагающие этих относительных смещений по осям x, y, z.

Потенциальная энергия внутренних сил (18b) выразится через новые переменные формулой:

$$\begin{aligned} U = \frac{1}{2}\alpha \sum (s'^2_{kx} + s''^2_{ky} + s'''^2_{kz}) + \\ + \frac{1}{2}\beta \sum (s''^2_{kx} + s'''^2_{kx} + s'^2_{ky} + s'''^2_{ky} + s'^2_{kz} + s''^2_{kz}), \end{aligned} \tag{19}$$

а потенциальная энергия внешних сил формулой:

$$U' = -\sum \left(f_{xx} s'_{kx} + f_{xy} s'_{ky} + f_{xz} s'_{kz} \right). \tag{19a}$$

Последнее выражение относится к частному случаю сил, действующих на атомы граней, перпендикулярных к оси x.

При наличии сил $\pm \mathbf{f}_y$ и $\pm \mathbf{f}_z$, действующих на две другие пары граней, формулу (19a) нужно заменить следующей:

$$\begin{aligned} U' = -\sum (f_{xx} s'_{kx} + f_{xy} s'_{ky} + f_{xz} s'_{kz}) - \\ - \sum (f_{yx} s''_{kx} + f_{yy} s''_{ky} + f_{yz} s''_{kz}) - \sum (f_{zy} s'''_{kx} + f_{yz} s'''_{ky} + f_{zz} s'''_{kz}). \end{aligned} \tag{19b}$$

Для того чтобы кристалл не испытывал при этом вращательного усилия, силы f должны удовлетворять условию симметричности:

$$f_{xy}=f_{yx},\quad f_{yz}=f_{zy},\quad f_{xz}=f_{zx}.$$

Особенный интерес представляет частный случай внешних сил, сводящихся к равномерному давлению p на единицу площади любой из граней. Мы имеем в этом случае $f_{xx}=f_{yy}=f_{zz}=-pa^2$, тогда как все остальные слагающие обращаются в нуль. Формула (19b) сводится при этом к следующей:

$$U'=a^2p\sum_k (s'_{kx}+s''_{ky}+s'''_{kz}). \tag{19c}$$

Так как потенциальная энергия $U+U'$ выражается суммой членов, зависящих — квадратично и линейно — от отдельных переменных s совершенно так же, как и в одномерном случае, то статистическая теория приводит к совершенно одинаковым результатам в отношении средних значений этих переменных или их квадратов.

В самом деле, вероятность того, что одна из переменных заключается в интервале $(s,\ s+ds)$ при произвольных значениях остальных переменных, определяется множителем:

$$e^{-\frac{\mu s^2}{2\vartheta}+\frac{fs}{\vartheta}}ds,$$

где $\mu=\alpha$ в случае переменных типа s'_x, s''_y, s'''_z, и $\mu=\beta$ в остальных случаях, а f — одна из девяти проекций вида f_{xx}, f_{xy} и т. д.

Мы получаем отсюда, так же как и в линейном случае, выражения

$$\bar{s}=\frac{f}{\mu}\quad\text{и}\quad\overline{s^2}=\frac{\vartheta}{\mu}$$

интересные тем, что в первое из них, характеризующее упругую деформацию твердого тела под действием внешних сил, не входит температура, а во второе, характеризующее амплитуду тепловых колебаний относительно смещенных положений равновесия, не входят явно внешние силы.

Эти два фактора переплетаются друг с другом так же, как и в линейном случае, лишь при учете нелинейных сил и соответствующих им кубических членов в выражении потенциальной энергии.

Вместо того чтобы вводить эти члены непосредственным образом, мы можем, так же как и в конце предыдущего параграфа, учесть их влияние заменой постоянной частоты колебаний переменной величиной, зависящей от средней деформации тела. Впрочем, в случае трехмерной кубической решетки мы должны иметь в виду не одну, а две различных частоты:

$$\nu''=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\quad\text{и}\quad\nu'=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\beta}{m}},$$

характеризующих соответственно продольные и поперечные колебания одного атома относительно своего соседа при линейной зависимости

сил от смещений. Термодинамический потенциал кристалла выражается при этом формулой:[1]

$$\Phi = -N\theta\left(\lg\frac{\theta}{\nu''} + 2\lg\frac{\theta}{\nu'}\right) - \frac{N}{2\alpha}(f_{xx}^2 + f_{yy}^2 + f_{zz}^2) - \\ - \frac{N}{\beta}(f_{xy}^2 + f_{xz}^2 + f_{yz}^2), \tag{20}$$

где $N = N_1N_2N_3$ обозначает общее число атомов.

В частном случае внешних сил, сводящихся к всестороннему давлению p, эта формула принимает следующий более простой вид:

$$\Phi = -N\theta\left(\lg\frac{\theta}{\nu''} + 2\lg\frac{\theta}{\nu'}\right) - \frac{3a^4}{2\alpha}Np^2.$$

Здесь a^3N представляет собой объем кристалла в недеформированном состоянии V_0, а $\frac{\alpha}{a}$ — модуль упругости E, который, при неучете поперечного сжатия, связанного с продольным удлинением, равен утроенному модулю всестороннего сжатия $\varkappa$. Вводя последний вместо E, мы получаем следующее окончательное выражение для термодинамического потенциала

$$\Phi = -3N\theta\lg\frac{\theta}{\nu} - \frac{1}{2\varkappa}V_0p^2, \tag{20a}$$

где

$$\nu = \sqrt[3]{\nu''\nu'^2}$$

представляет собой некоторое среднее значение из обеих частот колебаний.

Из (20a) находим по формуле

$$V' = \frac{\partial\Phi}{\partial p} = -\frac{1}{\varkappa}V_0p$$

изменение объема $V' = V - V_0$, обусловленное внешним давлением (последнее мы считаем, как обычно, положительным при сжатии и отрицательным при растяжении). Последняя формула подтверждает правильность определения $\varkappa$, как модуля сжимаемости тела.

С помощью этой формулы и соотношения $F = \Phi - p\frac{\partial\Phi}{\partial p}$ мы можем перейти к свободной энергии тела

$$F = -3N\theta\lg\frac{\theta}{\nu} + \frac{\varkappa}{2V_0}(V - V_0)^2. \tag{20b}$$

Это выражение может быть сохранено и при учете нелинейных сил, если фигурирующую в нем частоту ν считать функцией объема тела, вида

$$\lg\nu = \lg\nu_0 - \frac{1}{3}\gamma\frac{V - V_0}{V_0} \tag{20c}$$

[1] В первой скобке содержатся три члена, соответствующие трем независимым колебаниям: одному продольному и двум поперечным.

[см. формулу (17a)] с положительным численным коэффициентом γ.

Внешнее давление, испытываемое телом, выражается при этом формулой:

$$p=-\frac{\partial F}{\partial V}=-\frac{\varkappa}{V_0}(V-V_0)-3N\theta\frac{\partial \lg \nu}{\partial V} \tag{21}$$

или, согласно (20c),

$$p=-\varkappa\frac{V-V_0}{V_0}+\frac{N}{V_0}\gamma\theta \tag{21a}$$

Первый член в правой части этой формулы можно трактовать, как упругое давление (отрицательного знака в случае $V>V_0$), а второй — как тепловое давление, обусловленное тепловыми колебаниями атомов в связи с ангармоническим (нелинейным) характером этих колебаний. Из формулы (21a) следует, что при постоянном давлении p объем тела возрастает с температурой $T=\frac{\theta}{k}$ по линейному закону:

$$dV=\frac{1}{\varkappa}R\gamma dT,$$

из которого вытекает следующее выражение для коэффициента объемного расширения

$$\alpha=\frac{1}{V_0}\frac{dV}{dT}=\frac{R\gamma}{\varkappa V_0}. \tag{21b}$$

Интересно отметить, что формула $p=\frac{N\gamma\theta}{V_0}=\frac{\gamma RT}{V_0}$ для теплового давления, производимого твердым телом и являющегося непосредственной причиной его расширения при нагревании, совершенно аналогична формуле $\frac{RT}{V}$ для давления газа при объеме $V=V_0$. Разница сводится к коэффициенту γ, характеризующему степень ангармоничности междуатомных сил. По порядку величины этот коэффициент близок к 1, хотя, вообще говоря, несколько меньше 1.

Формула (21a) представляет собой уравнение состояния для твердого тела и может быть выведена непосредственно из теоремы вириала, т. е. из соотношения:

$$pV=NkT-\frac{1}{3}W', \tag{22}$$

где

$$W'=-\overline{\sum F_{kl}\,r_{kl}} \tag{22a}$$

вириал сил взаимодействия, которым мы уже пользовались в главе XI при выводе уравнения состояния идеальных газов [ср. формулу (22b), гл. XI]. Учитывая то обстоятельство, что в твердом теле атомы совершают малые колебания около некоторых средних положений (не совпадающих, вообще говоря, с положениями равновесия), мы можем представить среднее значение выражения $F(r)r$ для какой-либо пары атомов (i, k) в виде:

$$\overline{F(r)r}=\overline{F(\bar r+\Delta r)(\bar r+\Delta r)}=F(\bar r)\bar r+F(\bar r)\overline{\Delta r}+$$
$$+\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r=\bar r}\cdot\bar r\cdot\overline{\Delta r}+\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r=\bar r}\cdot\overline{(\Delta r)^2}\cdot$$

Так как $\bar{r}$ обозначает среднее значение расстояния r, то $\overline{\Delta r}=0$. Мы получаем, таким образом,

$$W'=-\sum F(\bar{r}_{ik})\,\bar{r}_{ik}-\sum\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r=\bar{r}_{ik}}\cdot\overline{(\Delta r_{ik})^2}.$$

Первый член правой части зависит только от объема тела V, а второй, кроме того, и от температуры. При этом средние значения квадратов относительных радиальных смещений Δr_{ik} должны быть, очевидно, прямо пропорциональны RT. Предыдущее выражение для вириала сил взаимодействия можно, следовательно, переписать в виде:

$$W'=-f(V)-RT\varphi(V), \tag{22b}$$

где $f(V)$ и $\varphi(V)$ — некоторые функции от объема тела. При подстановке этого выражения в уравнение (22) последнее принимает вид:

$$pV=RT\left[1+\frac{1}{3}\varphi(V)\right]+\frac{1}{3}f(V);$$

Это выражение может быть сведено к (21a), если заменить V в левой части через V_0 и положить

$$f(V)=-3\varkappa(V-V_0)\quad\text{и}\quad\varphi(V)=3(\gamma-1).$$

На выводе более точного уравнения состояния твердых тел мы останавливаться не будем.

§ 4. Аналитическая теория движения атомов в одномерной модели твердого тела

В предыдущих параграфах мы рассмотрели статистическую теорию теплового движения в простейшей модели твердого тела, не останавливаясь на аналитической теории этого движения.

Для многих вопросов, в частности для теории теплового движения в твердых телах при низких температурах (где существенную роль играют квантовые эффекты), оказывается, однако, необходимым более детальное изучение движения атомов твердого тела с аналитической точки зрения, т. е. совместное рассмотрение как смещений атомов, так и их скоростей и представление тех и других как некоторых функций времени. При этом особенно отчетливо выступает основная особенность модели идеального твердого тела, как полярной противоположности модели идеального газа. А именно, в то время как в идеальном газе атомы движутся «абсолютно индивидуально», т. е. совершенно независимо друг от друга, движение атомов в твердом теле является «абсолютно коллективным»; благодаря взаимодействию между всеми, даже наиболее отдаленными атомами, осуществляемому, прямо или косвенно, через ближайших соседей, движение каждого атома может происходить лишь при совместном и притом равноправном участии всех остальных.

Мы исследуем характер этого коллективного движения прежде всего на простейшей одномерной модели (ср. § 2) с чисто линейными силами.

Соответственно этому мы положим попрежнему:

$$U=\frac{1}{2}\alpha\sum_{k=1}^{N}(q_k-q_{k-1})^2,$$

оставляя в стороне также и внешние силы.

Движение различных атомов определяется при этом уравнением:

$$m\frac{d^2q_k}{dt^2}=-\frac{\partial U}{\partial q_k}=\alpha[(q_{k+1}-q_k)-(q_k-q_{k-1})], \tag{23}$$

кроме обоих концевых атомов, для которых мы имеем, если на них не действуют никакие внешние силы,

$$m\frac{d^2q_0}{dt^2}=\alpha(q_1-q_0),\quad m\frac{d^2q_N}{dt^2}=-\alpha(q_N-q_{N-1}). \tag{23a}$$

Если цепочка, как целое, остается в покое, то к этим уравнениям можно еще прибавить равенство:

$$q_0+q_1+\ldots+q_N=0, \tag{23b}$$

выражающее неподвижность центра тяжести всей системы.

Предыдущие уравнения допускают периодические решения вида:

$$q_k=b_k\cos\omega t,\quad\text{или}\quad q_k=c_k\sin\omega t, \tag{24}$$

для которых они сводятся к виду:

$$-m\omega^2q_k=\alpha[(q_{k+1}-q_k)-(q_k-q_{k-1})], \tag{24a}$$

$$-m\omega^2q_0=\alpha(q_1-q_0),\quad m\omega^2q_N=\alpha(q_N-q_{N-1}). \tag{24b}$$

Оставляя в стороне уравнение (24 b), можно решить уравнение (24a) подстановкой

$$q_k=A\cos(\mu k+\delta), \tag{25}$$

где μ и δ произвольные постоянные, а множитель A — величина, пропорциональная $\cos\omega t$ или $\sin\omega t$.

В самом деле мы имеем при этом:

$$q_{k\pm1}-q_k=A\{\cos[\mu(k\pm1)+\delta]-\cos(\mu k+\delta)\}=$$
$$=A[\cos(\mu k+\delta)(\cos\mu-1)\mp\sin(\mu k+\delta)\sin\mu],$$

откуда следует:

$$(q_{k+1}-q_k)-(q_k-q_{k-1})=q_{k+1}+q_{k-1}-2q_k=$$
$$=2A(\cos\mu-1)\cos(\mu k+\delta)=-2(1-\cos\mu)q_k.$$

При подстановке этого выражения в (24a), величины q_k сокращаются, и мы получаем соотношение:

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{m}(1 - \cos\mu) \tag{25a}$$

или

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\sin\frac{\mu}{2}, \tag{25b}$$

не содержащее переменного индекса k и связывающее частоту колебаний $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ с параметром μ.

В случае бесконечной цепочки, т. е. при отсутствии граничных условий (24b), параметр μ, а следовательно и частота колебаний, оставались бы совершенно произвольными. Подставляя (25) в эти граничные условия, получаем:

$$-m\omega^2\cos\delta = \alpha[\cos(\mu+\delta) - \cos\delta] = \alpha[(\cos\mu - 1)\cos\delta - \sin\mu\sin\delta],$$
$$+m\omega^2\cos(N\mu+\delta) = \alpha[\cos(N\mu+\delta) - \cos\{(N-1)\mu+\delta\}] =$$
$$= \alpha[\cos(N\mu+\delta)(1-\cos\mu) - \sin(N\mu+\delta)\sin\mu],$$

т. е., согласно (25a),

$$m\omega^2\cos\delta = 2\alpha\sin\delta\sin\mu$$
$$m\omega^2\cos(N\mu+\delta) = -2\alpha\sin(N\mu+\delta)\sin\mu$$

или

$$(1-\cos\mu)\cos\delta = \sin\delta\sin\mu$$
$$(1-\cos\mu)\cos(N\mu+\delta) = -\sin(N\mu+\delta)\sin\mu.$$

Заменяя $1-\cos\mu$ через $2\sin^2\frac{\mu}{2}$ и $\sin\mu$ через $2\sin\frac{\mu}{2}\cos\frac{\mu}{2}$, получаем, далее, после сокращений:

$$\operatorname{tg}\frac{\mu}{2} = \operatorname{tg}\delta = -\operatorname{tg}(N\mu+\delta).$$

Отсюда следует

$$\delta = \frac{\mu}{2} \quad \text{и} \quad N\mu + 2\delta = \pi n,$$

где n — произвольное целое положительное число, т. е.

$$\mu = \frac{\pi n}{N+1}$$

и, согласно (25),

$$q_k = A\cos\frac{\pi n}{N+1}\left(k+\frac{1}{2}\right). \tag{26}$$

Хотя n может принимать любые целые положительные значения, однако практически мы можем ограничиться лишь значениями $n = 1, 2, \ldots N$, так как при дальнейшем возрастании n, значения множителя $\cos\frac{\pi n}{N+1}\left(k+\frac{1}{2}\right)$ воспроизводятся независимо от k в обратной

последовательности (и с изменением знака). В самом деле, полагая $n' = n + N + 1$, имеем:

$$\cos\frac{\pi n'}{N+1}\left(k+\frac{1}{2}\right) = \cos\frac{\pi}{N+1}[n-N-1+2(N+1)]\left(k+\frac{1}{2}\right) =$$
$$= \cos\left[\pi(2k+1) - \frac{\pi}{N+1}(N+1-n)\left(k+\frac{1}{2}\right)\right] =$$
$$= -\cos\frac{\pi}{N+1}(N+1-n)\left(k+\frac{1}{2}\right).$$

Нетрудно проверить, что условие (23b) о неподвижности цепочки в целом выполняется автоматически при любом k.

Полагая в (26)

$$A = b_n \cos\omega_n t + c_n \sin\omega_n t, \tag{26a}$$

где b_n и c_n произвольные постоянные, а ω_n определяется через μ по формуле (25 b), т. е.

$$\omega_n = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\sin\frac{\pi n}{2(N+1)}, \tag{26b}$$

мы получаем полную систему решений уравнений (23), удовлетворяющую всем поставленным условиям.

Число этих решений (N) соответствует числу степеней свободы рассматриваемой системы при учете добавочного условия (23b). Каждому из N возможных значений числа n соответствует некоторое — «собственное» или «нормальное» — колебание атомов с общей частотой $\nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi}$ и с различными амплитудами, определяемыми по величине и по знаку значениями множителя

$$\cos\frac{\pi n}{N+1}\left(k+\frac{1}{2}\right) \quad \text{при} \quad k = 0, 1, \ldots N$$

(противоположные знаки соответствуют, собственно говоря, противоположным фазам колебаний).

Эти нормальные колебания цепочки атомов можно трактовать как стоячие волны с длиной $\lambda_n = a\Delta k$, определяемой условием $q_{k+\Delta k} = q_k$, т. е.

$$\frac{\pi n \Delta k}{N+1} = 2\pi \quad \text{или} \quad \lambda_n = \frac{2a(N+1)}{n} = \frac{2L}{n}, \tag{27}$$

где L общая длина цепочки.

Отсюда получаем, согласно (26b),

$$\omega_n = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\sin\frac{\pi a}{\lambda_n}. \tag{27a}$$

Кратчайшая длина волны равна $\frac{2L}{N} \approx 2a$, т. е. удвоенному расстоянию между соседними атомами (при этом последние колеблются с равными амплитудами, но с противоположными фазами). Наиболее длинная волна равна $2L$; при этом крайние атомы колеблются в противоположных фазах.

В случае длинных волн множитель

$$\sin\frac{\pi a}{\lambda_n}$$

в формуле (27a) можно заменить через $\frac{\pi a}{\lambda_n}$. Приравнивая произведение $\nu_n\lambda_n$ скорости распространения (бегущих) волн v_n, мы получаем в этом случае:

$$v_n = v = a\sqrt{\frac{\alpha}{m}}, \tag{27b}$$

т. е. величину, независимую от длины волны, в соответствии с законом распространения обычных звуковых волн в материальных телах.

При малых длинах волн «скорость звука» перестает быть постоянной и с укорочением волн уменьшается.

Имея в виду распространение теории на трехмерный случай, мы рассмотрим теперь ту же самую задачу о колебательном движении цепочки атомов с помощью приближенного метода, строго говоря, применимого лишь к случаю колебаний малой частоты, длина волны которых значительно больше междуатомных расстояний. Этот метод заключается в переходе от прерывного ряда атомов к континууму, т. е. к непрерывной упругой нити или стержню, движение которого описывается не разностными уравнениями (23), а дифференциальными уравнениями, получающимися из них при малости разностей $s_{k+1} = q_{k+1} - q_k$, т. е. относительных смещений соседних атомов по сравнению с их абсолютными смещениями q_k или q_{k+1}.

При этом мы можем рассматривать q_k как функцию непрерывно изменяемой величины x, которая при $x = ak$ определяет равновесное положение k-го атома, и заменить разность $q_{k+1} - q_k$ производной q по x в точке $x = x_k = ka$, умноженной на a, а разность

$$(q_{k+1} - q_k) - (q_k - q_{k-1})$$

второй производной $\left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x^2}\right)_{x=x_k}$, умноженной на a^2.

Мы получаем, таким образом, вместо (23) уравнение:

$$m\left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial t^2}\right) = \alpha a^2\left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x^2}\right)_{x=x_k}$$

или, отбрасывая индекс k и полагая

$$a\sqrt{\frac{\alpha}{m}} = v,$$

в согласии с (27b),

$$\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 q}{\partial x^2}. \tag{28}$$

Этим уравнением определяются в макроскопической теории упругости поперечные колебания натянутой струны или продольные колебания стержня, при чем параметр v представляет собой скорость распространения упругих колебаний или волн (т. е. скорость звука).

Заметим, что выражение (27b) для v может быть переписано в обычном для макроскопической теории виде:

$$v=\sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

где $E=\alpha a$ обозначает введенный выше «модуль упругости», а $\rho=\frac{m}{a}$ — линейную плотность, т. е. массу, отнесенную к единице длины.

Наиболее общее решение уравнения (28) имеет вид:

$$q=f_1(x-vt)+f_2(x+vt),$$

где f_1 и f_2 — две совершенно произвольные функции; эти функции изображают соответствующего вида волны, распространяющиеся в положительном и в отрицательном направлении оси x со скоростью v.

Полагая $f_1=A'\cos 2\pi\varkappa(x-vt)$, $f_2=0$, мы получаем гармонические колебания с частотой $\nu=\varkappa v$, бегущие в положительном направлении в виде синусоидальных волн с длиной $\lambda=\frac{1}{\varkappa}$ ($\lambda\nu=v$). Заметим, что параметр $\varkappa$, равный числу волн в единице длины, называется «волновым числом». Аналогичным образом функция $q=A''\cos 2\pi\varkappa(x+vt)$ представляет синусоидальные волны, бегущие в отрицательном направлении.

Складывая их друг с другом и полагая $A'=A''=\frac{1}{2}A$, мы получаем «стоячие» волны

$$q=A\cos 2\pi\varkappa x\cos(2\pi\nu t+\varphi), \tag{29}$$

где для общности введена произвольная начальная фаза φ.

Следует помнить, что переменная x принимает на самом деле не любые значения, а лишь дискретный ряд равноотстоящих значений $x=0,\ a,\ 2a,\ldots Na$.

Мы оставляли до сих пор без внимания уравнения (23a) для крайних частиц. Между тем, как мы уже видели выше, именно эти уравнения определяют характер решений уравнений (23). В рассматриваемом приближении они могут быть записаны в виде

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2}=\frac{\alpha a}{m}\frac{\partial q}{\partial x}\quad\text{при}\quad x=0$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2}=-\frac{\alpha a}{m}\frac{\partial q}{\partial k}\quad\text{при}\quad x=aN=L$$

или, согласно (27),

$$\frac{\partial q}{\partial x}=\pm\frac{a}{v^2}\frac{\partial^2 q}{\partial t^2}.$$

Считая расстояние a между соседними частицами весьма малой величиной, мы можем, следовательно, написать граничные условия в случае цепочки атомов («стержня») со свободными концами в виде

$$\frac{\partial q}{\partial x}=0. \tag{29a}$$

В случае стоячих волн, определяемых формулой (29), это условие выполняется автоматически при $x=0$; для того чтобы оно выполнялось при $x=x_N=L$, необходимо определить параметр $\varkappa$ из равенства $\cos 2\pi\varkappa L=0$, т. е. положить

$$\varkappa=\frac{n}{2L} \quad \text{или} \quad \lambda=\frac{2L}{n},$$

в согласии с (27). Заметим, что атомная цепочка («стержень») со свободными концами колеблется при отсутствии внешних сил таким же образом, как и струна с закрепленными концами, но с той лишь разницей, что концы являются пучностями, а не узлами колебаний.

Мы уже показали выше, что число узлов n не может превышать числа N атомов (без 1). Это обстоятельство явствует, во-первых, из чисто геометрических соображений. В самом деле, в случае наиболее коротких волн, допускаемых прерывным строением цепочки, соседние атомы должны колебаться в противоположных фазах. Это значит, что наименьшая длина волны должна равняться удвоенному расстоянию между соседними атомами, т. е. $2a$. Отсюда, согласно (27), получаем:

$$n_{\max}=\frac{L}{a}=N.$$

К тому же выводу приводит подсчет числа степеней свободы рассматриваемой системы. Если ограничиваться движениями в направлении оси x и принимать во внимание лишь относительное движение атомов (оставляя в стороне переносное движение всей цепочки, как целого), то для описания этого движения оказывается необходимым ввести $2N$ независимых переменных величины, а именно — относительные смещения

$$s_1=q_1-q_0, \quad s_2=q_2-q_1, \ldots, \quad s_N=q_N-q_{N-1}$$

и соответствующие им скорости.

С другой стороны, любое состояние движения атомов в деформированной цепочке для какого-либо заданного момента времени может быть представлено путем суперпозиции N функций вида (29) при $\varkappa=\frac{n}{2L}$, где $n=1, 2, \ldots N$.

В самом деле, для этого необходимо лишь решить $2N$ уравнений:

$$\left.\begin{aligned} q_k&=\sum_{n=1}^{N} A_n\cos\left(\frac{\pi n v t}{L}+\varphi_n\right)\cos\frac{\pi n}{L}x_k \\ \dot{q}_k&=-\sum_{n=1}^{N} A_n\frac{\pi n v}{L}\sin\left(\frac{\pi n v t}{L}+\varphi_n\right)\cos\frac{\pi n}{L}x_k \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

относительно $2N$ неизвестных A_n и φ_n, задавая величины q_k и $\dot{q}_k$ произвольным образом. Так, например, полагая $t=0$ и заменяя x_k через ak, получаем:

$$q_k=\sum_{n=1}^{N} A_n\cos\varphi_n\cos\frac{\pi nk}{N}$$

$$\dot{q}_k = -\sum_{n=1}^{N} A_n \frac{\pi n v}{L} \sin\varphi_n \cos\frac{\pi n k}{N}.$$

Определение амплитуд A_n и фаз φ_n может быть выполнено наиболее просто, если мы снова будем рассматривать смещения q и скорости $\dot{q}$ как функции непрерывно изменяемой переменной x; это рассмотрение соответствует переходу к пределу $a \to 0$ и $N \to \infty$ при неизменной величине произведения $aN = L$ (т. е. переходу к квазинепрерывной цепочке). Мы можем положить при этом:

$$\left.\begin{aligned} q(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos\varphi_n \cos\frac{\pi n}{L} x \\ \dot{q}(x) &= -\sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\pi n v}{L} \sin\varphi_n \cos\frac{\pi n}{L} x \end{aligned}\right\} \qquad (30a)$$

Эти формулы представляют собой разложение в ряд Фурье функций, принимающих произвольные значения в промежутке $(0, L)$ и удовлетворяющих граничным условиям $\frac{\partial q}{\partial x} = 0$ (при $t = 0$).

Амплитуды A_n и фазы φ_n определяются непосредственно равенствами

$$\left.\begin{aligned} A_m \cos\varphi_m &= \frac{2}{L}\int_0^L q(x) \cos\frac{\pi m x}{L} dx \\ A_m \sin\varphi_m &= -\frac{2}{\pi m v}\int_0^L \dot{q}(x) \sin\frac{\pi m x}{L} dx \end{aligned}\right\} \qquad (30b)$$

Эти равенства предполагают, что значения функций $q(x)$ и $\dot{q}(x)$ заданные, строго говоря, лишь для значений $x = ak$, интерполированы надлежащим образом для промежуточных значений x. Они не вполне верны уже хотя бы потому, что приводят к неисчезающим значениям A_m при $m > N$. Следует также помнить, что переход от точных уравнений (23) к приближенным (28) основан на предположении о малости разности $(q_{k+1} - q_k)$ по сравнению с q_k и q_{k+1} — предположении, которое оправдывается лишь в случае сравнительно длинных волн ($\lambda \gg 2a$, $n \ll N$). Если, однако, оставить в стороне очень короткие волны, то предыдущими формулами можно пользоваться, как достаточно хорошим приближением к действительности.

Равенства (30) можно переписать в виде:

$$q_k = \sum_{n=1}^{N} a_{nk} \xi_n \quad (k = 1, 2 \ldots N), \qquad (31)$$

где

$$a_{nk} = \cos\frac{\pi n k}{N} \qquad (31a)$$

и

$$\xi = A_n \cos\left(\frac{\pi n v t}{L} + \varphi_n\right) = b_n \cos\frac{\pi n v t}{L} + c_n \sin\frac{\pi n v t}{L}. \qquad (31b)$$

Их можно рассматривать при этом как формулы преобразования от исходных координат q_k к новым, так называемым «нормальным» координатам ξ_n, каждая из которых определяет одно из возможных «свободных» или «нормальных» колебаний всей цепочки атомов.

Нормальные координаты характеризуются тем, что при помощи них как потенциальная энергия системы, так и ее кинетическая энергия выражаются одновременно в виде суммы квадратов.[1]

Для доказательства этого свойства мы вновь перейдем к предельному случаю квази-непрерывной цепочки, т. е. заменим формулы (31) рядом Фурье:

$$q(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \xi_n(t) \cos \frac{\pi n x}{L}. \tag{32}$$

При вычислении кинетической энергии $K = \sum_{k=0}^{N} \frac{1}{2} m \dot{q}_k^2$ мы можем заменить суммирование интегрированием, рассматривая $\dot{q}$ как функцию непрерывно изменяемой переменной x. Принимая во внимание, что число атомов (точнее положений равновесия) в промежутке dx равно $\frac{dx}{a}$ и вводя линейную плотность $\rho = \frac{m}{a}$, получаем следующее (приближенное) выражение для кинетической энергии:

$$K = \frac{1}{2} \rho \int_0^L \dot{q}^2 \, dx. \tag{33}$$

При подстановке сюда формулы $\dot{q} = \sum_{n=1}^{\infty} \dot{\xi} \cos \frac{\pi n x}{L}$, вытекающей из (32), оно принимает вид:

$$K = \frac{\rho}{2} \sum_n \sum_m \dot{\xi}_n \dot{\xi}_m \int_0^L \cos \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi m x}{L} \, dx,$$

---

[1] Этим свойством не обладают относительные координаты $q_0, s_1, \ldots s_N$, введенные в предыдущем параграфе. При помощи этих координат только лишь потенциальная энергия U сводится к сумме квадратов $\frac{1}{2} \alpha \sum_{k=1}^{N} s_k^2$, между тем как кинетическая энергия $\frac{1}{2} m \sum_{n=0}^{N} \dot{q}_n^2$ утрачивает эту форму. В самом деле мы имеем:

$$q_n = q_0 + s_1 + s_2 + s_3 + \ldots + s_N,$$

откуда следует:

$$\dot{q}_n^2 = (\dot{q}_0 + \dot{s}_1 + \dot{s}_2 + \ldots + \dot{s}_N)^2.$$

Таким образом кинетическая энергия, выраженная в функции координат s_k или, вернее, соответствующих им скоростей, содержит, наряду с квадратами отдельных скоростей, также и их произведения.

т. е., так как интеграл обращается в нуль при $m \neq n$ и в $\frac{L}{2}$ при $m=n$,

$$K = \frac{L}{4}\rho \sum_{n=1}^{\infty} \dot{\xi}_n^2 \tag{33a}$$

Таким образом кинетическая энергия сводится к сумме квадратов «нормальных скоростей», умноженной на постоянный коэффициент.

Переходя к потенциальной энергии

$$U = \frac{1}{2}\alpha \sum_{k=1}^{N} (q_k - q_{k-1})^2,$$

мы можем представить ее в виде:

$$U = \frac{1}{2}\alpha a \int_0^L \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 dx \tag{34}$$

или, согласно (32), в связи с $\alpha a = E$:

$$U = \frac{\pi^2}{2L^2} E \sum_n \sum_m \xi_n \xi_m nm \int_0^L \sin\frac{\pi n x}{L} \sin\frac{\pi m x}{L}\, dx,$$

т. е.

$$U = \frac{\pi^2}{4L} E \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \xi_n^2. \tag{34a}$$

Отсюда видно, что одновременно с кинетической энергией и потенциальная энергия приводится к сумме квадратов, умноженной на некоторый коэффициент.

Зависимость новых координат от времени может быть определена с помощью канонических уравнений:

$$\dot{\xi}_n = \frac{\partial H}{\partial \eta_n}, \quad \dot{\eta}_n = -\frac{\partial H}{\partial \xi_n}, \tag{35}$$

где

$$\eta_n = \frac{\partial K}{\partial \dot{\xi}_n} = \frac{L}{2}\rho \dot{\xi}_n$$

импульс, сопряженный с ξ_n. Заменяя «скорость» $\dot{\xi}_n$ ее выражением через η_n в (33а), мы получаем следующее выражение для полной энергии

$$H = K + U = \frac{1}{L} \sum_n \left(\frac{1}{\rho}\eta_n^2 + \frac{\pi^2}{4} E n^2 \xi_n^2\right), \tag{35a}$$

откуда следует:

$$\dot{\xi}_n = \frac{2}{L\rho}\eta_n$$

$$\dot{\eta}_n = -\frac{\pi^2}{2L} E n^2 \xi_n,$$

т. е.

$$\ddot{\xi}_n = -\frac{\pi^2}{L^2}\frac{E}{\rho} n^2 \xi_n.$$

Общее решение этого уравнения имеет вид:

$$\xi_n = b_n \cos 2\pi \nu_n t + c_n \sin 2\pi \nu_n t = A_n \cos(2\pi \nu_n t + \varphi_n), \qquad (35b)$$

где b_n и c_n — произвольные амплитуды,

$$\nu_n = \frac{vn}{2L} \left(v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}\right)$$

частота колебания, а φ_n — «начальная фаза». Решение (35b) совпадает с найденным выше выражением (31b).

Следует помнить, что все эти формулы в применении к цепочке, состоящей из конечного числа $(N+1)$ атомов, имеют приближенный характер и что значение порядкового числа n не должно превышать N.

Предыдущие результаты легко обобщаются на тот случай, когда на концы цепочки действуют равные и противоположно направленные силы $\pm f$. В этом случае, как мы знаем, к внутренней потенциальной энергии U необходимо прибавить «внешнюю» потенциальную энергию

$$U' = -f(q_N - q_0)$$

или в обозначениях, соответствующих представлению о квази-непрерывной цепочке

$$U' = -f[q(L) - q(0)].$$

Подставляя сюда выражение (32) для q, получаем

$$U' = f\sum_{n=1}^{\infty} \xi_n (1 - \cos \pi n) = 2f(\xi_1 + \xi_3 + \xi_5 + \ldots).$$

Для определения координат ξ_n мы должны прибавить U' к внутренней энергии (35a) и воспользоваться каноническими уравнениями, которые дают в этом случае $\dot{\xi}_n = \frac{2}{L\rho}\eta_n$ попрежнему и

$$\dot{\eta}_n = -\frac{\pi^2}{2L} E_n^2 \xi_n - f(1 - \cos \pi n),$$

т. е.

$$\ddot{\xi}_n = -\frac{\pi^2}{L^2}\frac{E}{\rho} n^2 \xi_n - \frac{2f}{L\rho}(1 - \cos \pi n). \qquad (36)$$

Отсюда видно, что нормальные координаты четного порядка $(\xi_2, \xi_4 \ldots)$ остаются такими же, как и в случае $f = 0$, тогда как координаты нечетного порядка получают добавочные значения

$$\Delta\xi_n = -\frac{4L}{\pi n^2 E} f, \quad (n = 1, 2, 3, 4 \ldots), \qquad (36a)$$

представляющие собой частные решения предыдущих уравнений при отсутствии колебаний (т. е. при $\ddot{\xi} = 0$), Как мы уже знаем, эти решения

соответствуют однородному растяжению или сжатию цепочки; в этом можно убедиться непосредственно, подставляя выражения (36а) в формулу (32) и суммируя соответствующий тригонометрический ряд.

Мы видим, следовательно, что движение атомов цепочки сводится в общем случае к смещению положений равновесия их относительно нулевого атома на величину

$$\Delta q_k = q_k - q_0 = \frac{kf}{\alpha} = ka\frac{f}{E},$$

т. е.

$$\Delta q = x\frac{f}{E}$$

и к колебанию атомов около этих смещенных положений равновесия (соответствующих увеличению расстояний между ними на $\frac{f}{\alpha} = \frac{f}{E}a$) совершенно такого же типа, как и при отсутствии внешних сил.

§ 5. Статистическая теория теплового движения в одномерной модели как суперпозиция звуковых волн; роль нелинейных сил

Изложенная теория позволяет описывать тепловое движение в твердом теле, как результат суперпозиции упругих или «звуковых» волн; в случае нашей одномерной модели твердого тела длина этих волн заключена между удвоенной длиной тела и удвоенным расстоянием между соседними атомами, при чем число различных волн равно числу атомов (без единицы). Вместо стоячих волн можно рассматривать бегущие волны равной амплитуды и противоположного направления, суперпозицией которых эти стоячие волны могут быть образованы.

На первый взгляд представляется несколько странным, что путем наложения правильных совместных колебаний, соответствующих различным упругим волнам, можно получить колебательное движение беспорядочного типа, характерного для теплового движения вообще. На самом деле эта беспорядочность осуществляется благодаря несогласованности различных синусоидальных волн друг с другом, выражающейся в беспорядочном распределении начальных фаз φ_n и в статистическом распределении амплитуд A_n.

Вероятность состояния, характеризуемого заданными интервалами значений нормальных координат $d\xi_1, \ldots, d\xi_N$ и сопряженных с ними импульсов $d\eta_1, \ldots, d\eta_N$, пропорциональна произведению этих интервалов на $e^{-\frac{H}{\theta}}$.

Так как энергия сводится к сумме квадратов отдельных координат и импульсов [см. формулу (35а)], то отсюда видно, что значения каждой из этих величин можно в этом случае считать совершенно независимыми от значения остальных в том смысле, что вероятность того или иного значения одной из них совершенно не зависит от значения других. Так, например, вероятность того, что n-ый импульс η_n заключен в интервале между η и $\eta + d\eta$, пропорциональна выражению

$$e^{-\frac{1}{L\rho\theta}\eta^2} d\eta, \qquad (37)$$

а вероятность того, что n-ая координата ξ_n заключена в промежутке между ξ и $\xi+d\xi$ пропорциональна, при отсутствии внешних сил, выражению

$$e^{-\frac{\pi^2 En^2}{4L\theta}\xi^2} d\xi. \tag{37a}$$

При этом имеем:

$$\frac{1}{L\rho}\overline{\eta_n^2} = \frac{\pi^2}{4L} En^2 \overline{\xi_n^2} = \frac{1}{2}\theta \tag{38}$$

согласно общему принципу равномерного распределения энергии по степеням свободы, представленным квадратичными членами в выражении энергии.

Полагая для краткости

$$\frac{1}{L\rho\theta} = \varkappa, \quad \frac{\pi^2 E}{4L\theta} = \lambda, \quad \frac{f}{\theta} = \mu, \tag{38a}$$

мы можем представить полную энергию H (в присутствии внешней силы f) в виде

$$H = \theta \sum_n (\varkappa \eta_n^2 + \lambda n^2 \xi_n^2 + \mu \varepsilon_n \xi_n), \tag{38}$$

где $\varepsilon_n = 0$ при n четном и 2 при n нечетном.

Отсюда для статистического интеграла $Z = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma$, где

$$d\Gamma = d\xi_1 \ldots d\xi_N d\eta_1 \ldots d\eta_N$$

(напомним, что $d\Gamma$ инвариантно по отношению к каноническому преобразованию координат и импульсов), получается выражение

$$Z = \left(\frac{\pi}{\varkappa}\right)^{\frac{1}{2}N} \prod_{n=1}^{N} e^{\frac{\mu^2\varepsilon^2}{4\lambda n^2}} \frac{1}{n} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \left(\frac{\pi}{\sqrt{\varkappa\lambda}}\right)^N \frac{1}{N!} e^{\frac{\mu^2}{\lambda}\left(1+\frac{1}{32}+\frac{1}{52}+\ldots\right)}.$$

Но, как известно, сумма ряда $1+\frac{1}{32}+\frac{1}{52}+\ldots$ равна $\frac{\pi^2}{8}$. Таким образом, мы получаем (применяя формулу Стирлинга)

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{\pi}{\sqrt{\varkappa\lambda}}\right)^N e^{\frac{\pi\mu^2}{8\lambda}} \cong \left(\frac{\pi e}{N\sqrt{\varkappa\lambda}}\right)^N e^{\frac{\pi^2\mu^2}{8\lambda}}.$$

Отсюда находим для термодинамического потенциала нашей модели $\Phi = -\theta \ln Z$ следующее выражение:

$$\Phi = N\theta \ln \frac{N}{\pi e}\sqrt{\varkappa\lambda} - \frac{\pi^2\mu^2}{8\lambda}\theta$$

или, подставляя значения параметров $\varkappa$, λ, μ, и вспоминая что $\sqrt{\frac{E}{\rho}} = v$ (скорость распространения упругих волн):

$$\Phi = -N\theta \ln\left(\frac{\theta}{\nu}\right) - \frac{1}{2E} Lf^2, \tag{39}$$

где

$$\nu = \frac{v}{2ea} = \frac{1}{2e}\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \tag{39a}$$

Этот результат практически совпадает с выражением (14) § 3, отличаясь от последнего лишь заменой $\pi = 3{,}14$ в формуле (13а) для эффективной частоты ν на $e = 2{,}72$.[1] Заметим для сравнения, что максимальная частота в колебательном спектре нашей модели равна согласно (35b)

$$\nu_{\max} = \nu_N = \frac{v}{2a} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{m}},$$

что соответствует $\lambda_{\min} = 2a$.

Можно получить, пользуясь нормальными координатами, выражение для Φ и при учете кубических членов в потенциальной энергии; соответствующий результат совпадает с тем, который был получен в предыдущем параграфе более элементарным образом.

Пользуясь приближенным представлением о квази-непрерывной цепочке, мы можем положить

$$\frac{1}{3}\beta \sum_{k=1}^{N} (q_k - q_{k-1})^3 \approx \frac{1}{3}\beta a^2 \int_0^L \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^3 dx$$

[см. вывод формулы (34)].

Таким образом, «внутренняя» потенциальная энергия нашей модели твердого тела с учетом нелинейных сил выражается следующей приближенной формулой:

$$U = \frac{1}{2}\alpha a \int_0^L \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 dx - \frac{1}{3}\beta a^2 \int_0^L \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^3 dx. \tag{40}$$

Это выражение нетрудно преобразовать к нормальным координатам ξ_n, характеризующим невозмущенное движение. Для этого мы должны заменить функцию q ее выражением через ξ по формуле (32). Принимая во внимание тождества:

$$\sin\beta \sin\gamma = \frac{1}{2}[\cos(\beta - \gamma) - \cos(\beta + \gamma)]$$

и

$$\sin\alpha \sin\beta \sin\gamma = \frac{1}{4}[\sin(\alpha + \beta - \gamma) + \sin(\alpha - \beta + \gamma) + \\ + \sin(-\alpha + \beta + \gamma) - \sin(\alpha + \beta + \gamma)],$$

[1] Это различие обусловливается неточностью определения нормальных координат связанной с тем, что последние были введены нами для квази-непрерывной цепочки с бесконечным числом бесконечно малых атомов.

получаем:

$$\int_0^L \sin\frac{\pi m x}{L}\sin\frac{\pi n x}{L}\sin\frac{\pi p x}{L}\,dx = \frac{L}{4\pi}\Big[\delta(m+n-p)+\delta(m-n+p)+\delta(-m+n+p)-\delta(m+n+p)\Big],$$

где для краткости положено:

$$\delta(m+n+p) = \frac{1-\cos(m+n+p)\pi}{m+n+p}.$$

Это выражение обращается в нуль, если сумма $m+n+p$ имеет четное значение (и, в частности, если она равна нулю), тогда как при нечетности ее мы имеем:

$$\delta(m+n+p) = \frac{2}{m+n+p}.$$

Формула (40) принимает при этом следующий вид:

$$U = \frac{\pi^2}{4L}E\sum_n n^2\xi_n^2 - \frac{\pi^2}{12L^2}\beta a^2\sum_{m,n,p} V_{m,n,p}\,\xi_m\xi_n\xi_p, \tag{40a}$$

где

$$V_{m,n,p} = mnp[\delta(m+n-p)+\delta(m-n+p)+\delta(-m+n-p)-\delta(m+n+p)]. \tag{40b}$$

Заметим, что это выражение является симметричным относительно всех трех индексов.

Второй член в правой части (40a) и представляет собой добавочную энергию нелинейных сил ΔU, выраженную в функции нормальных координат. Прибавляя ее к (38b), мы, при вычислении статистического интеграла Z, должны заменить $e^{-\frac{H+\Delta U}{\theta}}$ через

$$e^{-\frac{H}{\theta}}\left(1-\frac{\Delta U}{\theta}+\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta U}{\theta}\right)^2\right),$$

так как в противном случае этот интеграл будет расходиться. Если, кроме того, выделить из H аналогичным образом член $f=\Sigma\varepsilon_n\xi_n$, соответствующий внешней силе, т. е. положить

$$Z = \int e^{-\frac{\Sigma(\varkappa\eta_n^2+\lambda\xi_n^2)}{\theta}}\left(1-\frac{f\Sigma\varepsilon_n\xi_n+\Delta U}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{(f\Sigma\varepsilon_n\xi_n+\Delta U)^2}{\theta^2}\right)d\Gamma,$$

то мы приходим к выражению для термодинамического потенциала Φ, практически совпадающему с тем, которое было получено в § 3. Как уже было отмечено, оно может быть записано в виде (39), если под частотой подразумевать некоторую функцию силы f или обусловленного ею изменения длины цепочки $L-L_0$ при данной температуре.

Значение нелинейных сил для статистической теории твердого тела отнюдь не исчерпывается обусловленным ими тепловым расширением.

Основное значение их состоит в том, что именно действием этих нелинейных или ангармонических сил обусловливается установление рассмотренного выше статистического равновесия в твердом теле. Как уже было отмечено выше, это равновесие характеризуется совершенно беспорядочным распределением фаз φ_n (т. е. равной вероятностью любых значений φ_n) и статистическим распределением амплитуд A_n или, точнее, нормальных координат и импульсов, по формулам (37) и (37а). При строгой линейности междуатомных сил (т. е. пропорциональности их относительным смещениям) как фазы φ_n, так и амплитуды A_n различных нормальных колебаний сохраняли бы строго постоянные значения, что̀, очевидно, несовместимо с беспорядочным характером теплового движения.

Изменение в колебательном движении атомов, обусловленное нелинейными силами, может быть описано в случае достаточной малости этих сил, как суперпозиция рассмотренных выше линейных гармонических колебаний с медленно меняющимися амплитудами и фазами. Именно благодаря этому изменению, в твердом теле может устанавливаться определенное распределение тепловой энергии по «упругому спектру», т. е., другими словами, определенное распределение амплитуд A_n между различными колебаниями и беспорядочное распределение фаз φ_n.

С этой точки зрения, гармонические колебания или соответствующие им синусоидальные упругие волны играют при описании теплового движения в твердом теле ту же роль, как и невозмущенное — прямолинейное и равномерное поступательное движение атомов при описании теплового движения в газах. В реальных газах поступательное движение нарушается «столкновениями», т. е. взаимодействием частиц на очень близких расстояниях, причем именно эти столкновения приводят, как мы видели выше (глава IV), к нормальному (Максвелловскому) распределению скоростей и координат. В случае твердых тел роль сил взаимодействия между частицами играют добавочные нелинейные силы (соответствующие кубическим членам или членам еще более высокого порядка в выражении потенциальной энергии); при этом понятие «столкновений» можно заменить понятием «взаимодействия между волнами», — взаимодействия, сводящегося к переходу энергии от одних волн к другим, т. е. к возрастанию одних амплитуд A_n за счет других и изменению «начальных фаз» φ_n. Для определения зависимости величин A_n и φ_n от времени необходимо исходить из общих канонических уравнений (35), добавив к энергии (35а) кубический член ΔU.

Мы получаем при этом вместо уравнений

$$\ddot{\xi}_n = -\frac{\pi^2}{L^2}\frac{E}{\rho} n^2 \xi_n$$

более сложную систему уравнений:

$$\ddot{\xi}_n = -\frac{\pi^2 E}{L^2 \rho} n^2 \xi_n + \frac{\pi^2 \beta a^2}{2L^3 \rho} \sum_{mp} V_{nmp} \xi_m \xi_p. \tag{41}$$

Если положить здесь

$$\xi_n = b_n \cos \omega_n t + c_n \sin \omega_n t,$$

согласно (35), то для амплитуд b_n и c_n получаются дифференциальные уравнения, соответствующие более или менее медленному изменению их с течением времени.

Мы не можем, однако, останавливаться здесь более подробно на этом вопросе и заметим лишь, что одним из наиболее важных применений намеченной выше общей теории является расчет теплопроводности твердых тел, т. е. скорости выравнивания температуры в неравномерно нагретом теле. Эта неравномерная нагретость может быть описана путем суперпозиции волн с более или менее согласованными начальными фазами; при беспорядочном распределении их, которое неизбежно устанавливается с течением времени, мы получаем равномерное распределение энергии колебаний по всему телу.

§ 6. Теория теплового движения в трехмерном твердом теле, трактуемом как непрерывная упругая среда

Упругостная теория теплового движения в твердом теле (т. е. описание этого движения, как суперпозиции упругих синусоидальных волн), изложенная нами выше в применении к одномерной модели твердого тела, может быть легко распространена на трехмерные твердые тела. При этом нет надобности исходить из дискретной атомистической теории этих тел. Их можно трактовать как непрерывные или, вернее, квази-непрерывные объекты в духе макроскопической теории упругости и соответственно этому описывать их движение при помощи дифференциальных уравнений этой теории, в связи с соответствующими граничными условиями.[1]

В предположении справедливости закона Гука, т. е. пропорциональности между силами (напряжениями) и смещениями (деформациями), движение твердого тела со свободной поверхностью можно представить, в общем случае, как результат наложения множества гармонических колебаний, с вполне определенными, «характеристическими» частотами; вместо «колебаний» мы можем также говорить о волнах, — стоячих или бегущих, — причем форма этих волн, т. е. форма поверхностей одинаковой фазы, определяется формой поверхности тела, которая должна представлять собой пучность колебаний, если она является совершенно свободной, или узел, если она закреплена неподвижно.

При этом мы должны различать волны двух сортов: продольные, соответствующие сжатию и расширению элементов объема тела, и поперечные, соответствующие их скашиванию. Далее, в случае поперечных волн необходимо различать также плоскость поляризации, т. е. плоскость, в которой происходят колебания.

Одному и тому же направлению распространения волн и одинаковой их длине соответствуют три независимых колебания: одно продольное и два поперечных, с взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации. Всякое иное поперечное колебание может быть представлено как суперпозиция двух колебаний, поляризованных в двух главных плоскостях.

Длина волн и направление их распространения характеризуется так называемым волновым вектором, т. е. вектором $\varkappa$, численно равным

[1] Излагаемая ниже теория была впервые дана Дебаем в 1908 г.

обратному значению длины волны $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ и направленным в сторону ее распространения.

Мы можем, следовательно, сказать, что в твердом теле каждой упругой волне, поскольку она характеризуется определенным вектором $\varkappa$, соответствуют «три степени свободы», т, е. три независимых колебания, из коих одно является продольным, т. е. происходит в направлении, параллельном $\varkappa$, а два других — поперечными, т. е. перпендикулярными к вектору $\varkappa$ и, кроме того, друг к другу.

Сказанное относится к бегущим волнам.

В случаях стоячих упругих волн понятие о направлении распространения в известной мере утрачивает смысл. При этом, однако, каждую стоячую волну можно разложить на сумму восьми волн, бегущих попарно в противоположных направлениях (подобно тому как в одномерном случае, каждую стоячую волну можно представить в виде суперпозиции двух, противоположно направленных бегущих волн).

В безграничной упругой среде возможны колебания как продольного, так и поперечного типа с любой частотой от нуля до бесконечности.

В упругом теле конечных размеров с определенным объемом V и поверхностью S могут иметь место колебания не всех, но лишь вполне определенных частот, образующих некоторый дискретный ряд. Этот ряд начинается для волн каждого типа с некоторой минимальной так называемой «фундаментальной» частоты (как, например, основное колебание струны) и простирается теоретически до бесконечности. «Теоретически» означает при этом — с точки зрения макроскопической теории упругости. В действительности, вследствие атомистической структуры тела, этот ряд обрывается на некоторой максимальной частоте колебаний, причем макроскопическая теория упругости дает все менее и менее точные результаты по мере приближения к этой предельной частоте.

Можно, однако, не смущаясь этим обстоятельством, применять ее вплоть до самых высоких частот, фиксируя последние с помощью того принципа, уже применявшегося нами выше для одномерного случая, что число различных независимых колебаний должно равняться числу степеней свободы (без нескольких единиц, соответствующих поступательному и вращательному движению тела как целого).

Заменяя понятие колебаний понятием волн и принимая во внимание, что с каждой волной, поскольку она характеризуется своей длиной и направлением, связаны три независимых колебания, мы приходим к выводу, что в случае тела, состоящего из N атомов, число различных волн, т. е. различных значений (или направлений) вектора $\varkappa$, должно равняться N (приблизительно) так же, как и в случае рассмотренной выше одномерной модели.

Положение несколько усложняется в том случае, если тело состоит из атомов разных сортов, группирующихся в виде молекул. Во многих случаях понятие молекулы в твердом теле утрачивает смысл; так, например, в кристалле каменной соли каждый атом натрия окружен шестью атомами хлора и, наоборот, каждый атом хлора — шестью атомами натрия, расположенными совершенно симметрично.

Легко показать с помощью одномерной модели, составленной из разных атомов, чередующихся в известном правильном порядке, что спектр тела разделяется в этом случае на несколько областей, более или менее резко разграниченных.

Одна из этих областей, соответствующая наиболее низким частотам колебаний, имеет примерно такой же характер, как и в случае одноатомного тела, при чем роль атомов, как материальных точек, играют центры тяжести молекул. Далее следуют разделенные от этой области и друг от друга более или менее значительными промежутками, сравнительно узкие спектральные участки, составленные, однако, из того же числа «линий», т. е. колебаний, и соответствующие различным относительным колебаниям атомов внутри молекул (при приблизительной неподвижности центров тяжести последних); каждому подобному колебанию, имеющему в случае изолированной молекулы вполне определенную частоту, соответствует в случае твердого тела, составленного из N молекул рассматриваемого типа, N колебаний различных, хотя и близких частот — тем более близких, чем меньше взаимодействие между молекулами.

Если, следовательно, каждая молекула состоит из r атомов, то колебательный спектр тела слагается из сравнительно медленной «акустической зоны», образованной совокупностью N обыкновенных упругих волн или $3N$ колебаний (из них N продольных и $2N$ поперечных) и из $3N(r-1)$ более или менее узких областей, соответствующих различным «внутримолекулярным» колебаниям, которые имеют более или менее близкие и притом сравнительно весьма высокие частоты.

На практике эти области можно обычно трактовать как линии, соответствующие изолированным молекулам, т. е. примерно такие же, как и в случае газа, состоящего из этих молекул. Поступательному же движению последних в газе соответствует в твердом теле колебательное движение, которое можно описывать совершенно так же, как и в случае одноатомного твердого тела, т. е. как суперпозицию N упругих или звуковых волн, каждая из которых связана с тремя различными колебаниями.

Мы не будем вдаваться в подробное исследование этих колебаний, а рассмотрим их схематически для простейшего случая изотропного твердого тела, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами a, b, c.

Особенно просто формулируется теория продольных колебаний, которые, как известно, сводятся к колебаниям плотности. Обозначая относительное отклонение последней от нормального значения через $\psi\left(=\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}\right)$, мы можем определить зависимость ее от координат и времени трехмерным волновым уравнением:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=0, \tag{42}$$

представляющим собой непосредственное обобщение одномерного уравнения (28) (v — скорость распространения волн).

Граничные условия в случае свободной поверхности тела сводятся к тому, чтобы эта поверхность представляла собой узел плотности, т. е. чтобы на ней $\psi=0$.[1]

---

[1] Заметим, что узлам плотности соответствуют пучности смещения. В самом деле, обозначая вектор скорости через $\dot{q}$, мы можем положить в одномерном случае $\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\dot{q}}{\partial x}=0$ (уравнение сплошности), откуда следует, что при $\psi=0$, $\dot{q}=\max.$ или $\min.$

Помещая начало координат в одном из углов параллелепипеда и проводя координатные оси x, y, z соответственно вдоль ребер a, b, c, мы можем представить решение уравнения (42), удовлетворяющее граничному условию $\psi = 0$, в виде:

$$\psi = A \sin \frac{\pi m x}{a} \sin \frac{\pi n y}{b} \sin \frac{\pi p z}{c} \sin (2\pi \nu t + \varphi), \tag{42a}$$

где m, n, p — произвольные целые положительные числа или нули (не все сразу, конечно). В самом деле, это выражение обращается в нуль как на гранях параллелепипеда, совпадающих с координатными плоскостями, так и на противоположных гранях $x = a$, $y = b$, $z = c$. Подставляя (42a) в (42), мы получаем следующее выражение для частоты колебаний:

$$\nu = \nu_{mnp} = \frac{v}{2} \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{c^2}}. \tag{42b}$$

Что касается амплитуд A_{mnp} и начальных фаз $\varphi = \varphi_{mnp}$, то они остаются совершенно произвольными.

Выражение (42a) представляет собой стоячую объемную волну. С помощью тождества

$$8 \sin\alpha \sin\beta \sin\gamma \sin\delta = \cos(\alpha + \beta + \gamma + \delta) - \cos(\alpha + \beta + \gamma - \delta) - \\ - \cos(\alpha + \beta - \gamma + \delta) - \cos(\alpha - \beta + \gamma + \delta) - \cos(-\alpha + \beta + \gamma + \delta) + \\ + \cos(\alpha + \beta - \gamma - \delta) + \cos(\alpha - \beta + \gamma - \delta) + \cos(\alpha - \beta - \gamma + \delta)$$

эту стоячую волну можно, однако, представить, как результат суперпозиции восьми бегущих волн с одинаковыми амплитудами $\left(\frac{A}{8}\right)$, частотами и длинами, но с различными направлениями распространения. Все эти восемь (попарно противоположных) направлений могут быть получены из одного из них, например того, которое характеризуется волновым вектором $\varkappa$ с составляющими:

$$\varkappa_x = \frac{m}{2a}, \quad \varkappa_y = \frac{n}{2b}, \quad \varkappa_z = \frac{p}{2c} \tag{43}$$

путем его отражения от различных координатных плоскостей (что соответствует изменению знака у одной или двух из его слагающих). Заметим, что численное значение вектора $\varkappa$ для всех восьми волн равно:

$$\varkappa = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{c^2}} \tag{43a}$$

в согласии с соотношением $\varkappa = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{v}$ и формулой (42b) для частоты ν.

Для того чтобы определить верхнюю границу упругого спектра $\nu_{\text{макс}}$ мы должны сосчитать число различных колебаний, частота которых меньше заданного значения ν. Согласно формуле (42b), все эти коле-

бания характеризуются целыми положительными числами m, n, p, удовлетворяющими неравенству:

$$\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}+\frac{p^2}{c^2}\leqslant\frac{4}{v^2}\nu^2.$$

Если рассматривать эти числа как координаты некоторых точек, то наша задача сводится к определению числа подобных точек внутри эллипсоида с полуосями

$$\frac{2a\nu}{v},\ \frac{2b\nu}{v},\ \frac{2c\nu}{v}$$

А так как на каждую точку приходится объем, равный 1, то рассматриваемое число должно равняться одной восьмой объема этого эллипсоида (напомним, что речь идет лишь о точках, расположенных в положительном октанте).

Таким образом искомое число, т. е. число различных колебаний с частотой, не превышающей ν, равно:

$$Z_\nu=\frac{4\pi}{3}\frac{abc}{v^3}\nu^3=\frac{4\pi V}{3}\varkappa^3. \tag{44}$$

Здесь V обозначает объем рассматриваемого тела, а $\varkappa=\frac{\nu}{v}$ — волновое число, соответствующее частоте ν. Полагая $Z_\nu=N$ при $\nu=\nu_{max}$, получаем следующее выражение для максимальной частоты:

$$\nu_{max}=v\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\frac{N}{V}}. \tag{44а}$$

Этому соответствует минимальная длина волны

$$\lambda_{min}=\sqrt[3]{\frac{4\pi V}{3N}},$$

равная приблизительно удвоенному ребру кубика, приходящегося на 1 атом (или одну молекулу), — примерно так же, как и в случае одномерной модели.

Формула (44) показывает, что число колебаний с частотой, не превышающей заданное значение, пропорционально объему тела и не зависит от его формы. Таким образом, представляется естественным считать, что предыдущие результаты остаются справедливыми не только в случае параллелепипеда, но и в случае твердого тела любой другой формы. Формула (44) показывает, далее, что в случае тела с объемом, равным единице, число колебаний, волновое число которых меньше или равно $\varkappa$, равно объему шара с радиусом $\varkappa$ в трехмерном пространстве, в котором роль радиуса-вектора играет волновой вектор $\varkappa$.

Отсюда следует, что число колебаний, у которых слагающие этого вектора заключены в интервалах между

$$\varkappa_x \text{ и } \varkappa_x+d\varkappa_x,\ \varkappa_y \text{ и } \varkappa_y+d\varkappa_y,\ \varkappa_z \text{ и } \varkappa_z+d\varkappa_z,$$

равно

$$V d\varkappa_x d\varkappa_y d\varkappa_z.$$

В частности число колебаний, волновое число которых заключено в промежутке между $\varkappa$ и $\varkappa + d\varkappa$, равно:

$$V 4\pi \varkappa^2 d\varkappa.$$

Этот результат получается непосредственно путем дифференцирования выражения (44). Заменяя волновое число частотой, получаем:

$$dZ_\nu = 4\pi \frac{V}{v^3} \nu^2 d\nu.$$

Эти результаты пригодятся нам впоследствии в связи с квантовой теорией твердых тел.

Отметим здесь еще одно обстоятельство (весьма существенное, как мы увидим ниже, для квантовой теории) — сходство выражения (44b) для числа колебаний данного типа в данном объеме с выражением

$$V dp_x dp_y dp_z$$

для элемента объема фазового пространства частицы, заключенной в объеме V и имеющей импульсы со слагающими в интервалах dp_x, dp_y, dp_z.

Мы можем, следовательно, сопоставить бегущие упругие волны в твердом теле, с частицами некоторого газа, причем волновому числу $\varkappa$ соответствует количество движения $\mathbf{p}$ (импульс) в том смысле, что число колебательных состояний, заключенных в данном интервале значений $\varkappa$ выражается таким же образом, как число различных движений, заключенных в данном интервале значений $\mathbf{p}$. Это соответствие между волнами и частицами составляет основной принцип волновой механики.

Предыдущие результаты легко распространяются на случай поперечных волн. При этом необходимо лишь подразумевать под параметром v скорость распространения именно этих волн, а не волн продольных, и, далее, с каждым значением вектора $\varkappa$ или чисел m, n, p связывать два колебания с взаимно перпендикулярными направлениями, а не одно.

Заметим, что в случае продольных колебаний мы должны иметь следующее соотношение между относительным изменением плотности $\psi \left(= \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)$ и вектором скорости $\dot{\mathbf{q}}(x, y, z, t)$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div} \dot{\mathbf{q}} = 0,$$

т. е.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} + \frac{\partial \dot{q}_y}{\partial y} + \frac{\partial \dot{q}_z}{\partial z} = 0 \qquad (45)$$

Отсюда видно, что в стоячей волне, характеризуемой формулой (42a), прямоугольные слагающие скорости частиц могут быть определены следующими формулами:

$$\left.\begin{aligned}\dot{q}_x &= \frac{2a\nu}{3m} A\cos(2\pi\nu t+\varphi)\cos\frac{\pi mx}{a}\sin\frac{\pi ny}{b}\sin\frac{\pi pz}{c}\\ \dot{q}_y &= \frac{2b\nu}{3n} A\cos(2\pi\nu t+\varphi)\sin\frac{\pi mx}{a}\cos\frac{\pi ny}{b}\sin\frac{\pi pz}{c}\\ \dot{q}_z &= \frac{2c\nu}{3p} A\cos(2\pi\nu t+\varphi)\sin\frac{\pi mx}{a}\sin\frac{\pi ny}{b}\cos\frac{\pi pz}{c}\end{aligned}\right\}. \tag{46}$$

В случае поперечных колебаний плотность должна оставаться неизменной, так что $\operatorname{div}\dot{\mathbf{q}}=0$. При этом грани параллелепипеда должны представлять собой пучности по отношению к колебаниям, параллельным этим граням, и узлы по отношению к колебаниям, к ним перпендикулярным. Этим требованиям удовлетворяют смещения со слагающими

$$\left.\begin{aligned}q_x &= M\sin(2\pi\nu t+\varphi)\sin\frac{\pi mx}{a}\cos\frac{\pi ny}{b}\cos\frac{\pi pz}{c}\\ q_y &= N\sin(2\pi\nu t+\varphi)\cos\frac{\pi mx}{a}\sin\frac{\pi ny}{b}\cos\frac{\pi pz}{c}\\ q_z &= P\sin(2\pi\nu t+\varphi)\cos\frac{\pi mx}{a}\cos\frac{\pi ny}{b}\sin\frac{\pi pz}{c}\end{aligned}\right\} \tag{46a}$$

при условии

$$\frac{m}{a}M+\frac{n}{b}N+\frac{p}{c}P=0, \tag{46b}$$

т. е.

$$\varkappa\,\mathbf{K}=0,$$

которое в свою очередь удовлетворяется любым вектором $\mathbf{K}$ (со слагающими M, N, P), перпендикулярным к волновому вектору $\varkappa\left(\frac{m}{2a}, \frac{n}{2b}, \frac{p}{2c}\right)$. В этой перпендикулярности и выражается поперечный характер колебаний.

Заменяя в формулах (46) произведение $\nu A\cos(2\pi\nu t+\varphi)$ через $\xi=\xi_{mnp}$, мы получаем нормальные координаты, соответствующие продольным колебаниям разного типа. Потенциальная энергия этих колебаний пропорциональна интегралу

$$\int \psi^2\,dV$$

и сводится к сумме квадратов всех координат, одновременно с кинетической энергией, которая пропорциональна

$$\int (\dot{q}_x^2+\dot{q}_y^2+\dot{q}_z^2)\,dV.$$

В случае поперечных колебаний потенциальная энергия измеряется интегралом:

$$\int (a_{yz}^2+a_{zx}^2+a_{xy}^2+a_{yy}a_{zz}+a_{zz}a_{xx}+a_{xx}a_{yy})\,dV,$$

где

$$a_{xx}=\frac{\partial q_x}{\partial x},\ \ldots\ .\quad a_{xy}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_x}{\partial y}+\frac{\partial q_y}{\partial x}\right)\text{ и т. д.}$$

Она также сводится к сумме квадратов нормальных координат по две (ξ' и ξ'') на каждый тип колебаний (m, n, p), если надлежащим образом определить эти координаты [они связаны с двумя независимыми слагающими вектора $\mathbf{K}$, согласно (46а)]. Так, например, обозначая направления обоих поперечных колебаний (m, n, p) единичными векторами τ' и τ'', перпендикулярными к $\varkappa$ и друг к другу мы можем положить

$$K = \xi'\tau' + \xi''\tau''.$$

Величины

$$\xi_{mnp} = A \sin(2\pi\nu t + \varphi)$$

в формулах (42а) могут быть определены, по аналогии с одномерным случаем, как нормальные координаты, соответствующие продольным колебаниям разного типа. Потенциальная энергия этих колебаний выражается интегралом

$$U = \frac{1}{2} E \int \psi^2 dV, \tag{47}$$

где E обозначает модуль сжимаемости (или всестороннего сжатия), фигурирующий в выражении

$$\frac{1}{2} E \frac{(V - V_0)^2}{V_0} = \frac{1}{2} E \left(\frac{V - V_0}{V_0}\right)^2 V_0$$

для потенциальной энергии однородной деформации, сводящейся к изменению объема тела от V_0 до V. Формула (47) получается суммированием подобных выражений для различных элементов объема рассматриваемого тела, в связи с соотношением

$$\frac{V - V_0}{V_0} = -\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\psi.$$

Функция ψ может быть представлена в общем случае в виде суммы выражений (42а) для всевозможных комбинаций чисел m, n, p, что соответствует движению твердого тела, складывающемуся из всевозможных колебаний как продольных, так и поперечных (последние ничего не дают для ψ).

Полагая в (47)

$$\psi = \sum_{m, n, p} \xi_{mnp} \sin\frac{\pi m x}{a} \sin\frac{\pi n y}{b} \sin\frac{\pi p z}{c}, \tag{47a}$$

получаем:

$$U = \frac{1}{2} E \sum\sum \xi_{mnp}\, \xi_{m'n'p'} \int \sin\frac{\pi m x}{a} \sin\frac{\pi m' x}{a}\, dx \int \sin\frac{\pi n y}{b} \sin\frac{\pi n' y}{b}\, dy \int \sin\frac{\pi p z}{c} \sin\frac{\pi p' z}{b}\, dz,$$

т. е.

$$U = \frac{V_0}{16} E \sum_{mnp} \xi_{mnp}^2 \tag{47b}$$

аналогично (34а). Существенным при этом является то обстоятельство, что потенциальная энергия сводится к сумме квадратов различных нормальных координат. Коэффициенты пропорциональности выбраны нами здесь иначе, чем в одномерном случае, что, однако, не имеет существенного значения.

Вместе с потенциальной энергией сводится к сумме квадратов и кинетическая энергия:

$$K=\frac{1}{2}\rho_0\int(\dot{q}_x^2+\dot{q}_y^2+\dot{q}_z^2)\,dV. \tag{48}$$

А именно, подставляя сюда квадраты выражений (46), получаем:

$$K=\frac{\rho_0 V_0}{36\pi^2}\sum\left(\frac{a^2}{m^2}+\frac{b^2}{n^2}+\frac{c^2}{p^2}\right)\dot{\xi}_{mnp}^2. \tag{48а}$$

Аналогичным образом могут быть выражены потенциальная и кинетическая энергия поперечных колебаний. Что касается квадратичных членов смешанного типа, т. е. содержащих произведения величин ξ, относящихся к волнам разного типа, то они при интегрировании по всему объему тела обращаются в нуль.

Это относится к членам, которые соответствуют комбинации продольных волн, а также и к таким, которые соответствуют комбинациям поперечных волн с различными направлениями поляризации, если последние считать перпендикулярными друг к другу для каждой совокупности чисел m, n, p в (46).

Мы не будем останавливаться на дальнейшем развитии этих соображений, так как они не дают ничего принципиально нового по сравнению с одномерным случаем, подробно исследованным выше.

Отметим лишь, что так же, как и в одномерном случае, общая тепловая энергия тела разделяется поровну между всеми нормальными колебаниями так, что на каждое из них приходится в среднем энергия $\theta=kT$.

Таким образом, для средних значений величин ξ_{mnp}^2 получается следующее выражение:

$$\xi_{mnp}^2=\frac{8}{EV_0}\theta. \tag{49}$$

ГЛАВА XVI

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ПЕРЕХОД К ЖИДКОСТЯМ

§ 1. Диффузия в одноатомных кристаллах и образование диссоциированных атомов и подвижных дырок

Теория теплового движения в твердых телах, изложенная в предыдущей главе, не применима в случае низких температур, при которых дают себя чувствовать квантовые эффекты (см. отдел III) и, в случае высоких температур, при которых начинают обнаруживаться заметным образом эффекты, обусловленные отступлением теплового движения атомов от малых колебаний около неизменных положений равновесия. Как уже указывалось в § 3 главы XII, эти отступления сводятся к спорадическому перемещению тех положений равновесия, около которых происходят колебания. В результате последовательного ряда перемещений такого рода, каждый атом твердого тела бродит по всему объему последнего; различные атомы непрерывно перемешиваются друг с другом приблизительно таким же образом, как и в случае газообразных тел, но, вообще говоря, гораздо медленнее. Однако, при высоких температурах скорость этого перемешивания, или «диффузии», становится весьма значительной, обусловливая ряд явлений, аналогичных тем, которые наблюдаются в газах, и весьма существенных с точки зрения правильного понимания соотношения между твердым, жидким и газообразным состояниями материальных тел.

Явление диффузии («или самодиффузии») в жидких и аморфных твердых телах уже было рассмотрено нами в общих чертах в главе XII применительно к простейшему случаю одноатомных тел. При этом было показано, что каждый атом колеблется около неизменного положения равновесия лишь ограниченное время, равное в среднем:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}, \tag{I}$$

где τ_0 — период колебаний, а U — некоторая энергия, которая называется энергией «активации», «разрыхления» или «диффузии». Поколебавшись около одного положения равновесия в течение времени τ, атом перескакивает в одно из соседних положений равновесия на расстояние δ того же порядка, как и расстояние между соседними атомами. Таким образом, шаг за шагом он блуждает по всему кристаллу со средней скоростью

$$\bar{v} = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{Ia}$$

чему соответствует коэффициент диффузии или «самодиффузии»

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{Ib}$$

Мы должны теперь уточнить эти результаты и лежащие в основе их представления применительно к явлениям диффузии в твердых кристаллических телах, в которых положения равновесия не разбросаны как попало, но расположены правильно, в виде трехмерной пространственной решетки.

Строго говоря, правильная кристаллическая структура тела несовместима с процессом диффузии, так как последний связан с частичным нарушением ее в тех местах и в те моменты времени, когда тот или другой из атомов тела меняет свое «местожительство». До тех пор, однако, пока время «оседлой жизни» τ очень велико в сравнении с периодом колебаний τ_0, т. е. при условии $U \gg kT$, правильно построенная кристаллическая решетка является вполне пригодным первым приближением к реальному «почти кристаллическому» твердому телу.

Поскольку каждый узел кристаллической решетки занят каким-нибудь атомом, диффузия последних может происходить при этом либо путем коллективной пересадки нескольких атомов, либо путем перехода одного из атомов из узла решетки в какое-нибудь соседнее междоузлие и последующего странствования по междоузлиям.

В первом случае пересадка атомов должна иметь характер циклической перестановки, при которой каждый атом становится на место следующего, а последний — на место первого. Число атомов в подобной замкнутой цепочке, передвигающейся вдоль самой себя на одно звено, может быть принципиально сколь угодно велико. Практически это число должно сводиться преимущественно к минимальному своему значению — т. е. к двум. Циклическая перестановка сводится в этом случае к простой «транспозиции», т. е. к пересадке двух соседних атомов на место друг друга. Такого рода парные пересадки были впервые введены в рассмотрение Хевеши в 1920 г. при экспериментальном изучении диффузии в свинце минимальных количеств одного из его радиоактивных изотопов, радия D. Будучи химически тождественными с атомами обыкновенного свинца, атомы радия D отличаются от них лишь своей радиоактивностью (различие в массе настолько ничтожно, что им можно пренебречь); именно благодаря этой радиоактивности оказывается возможным экспериментально проследить за их диффузией через различные толщи обыкновенного свинца.[1]

Хевеши показал, что эта диффузия происходит в соответствии с общим уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)$$

и что коэффициент диффузии D возрастает с температурой по формуле:

$$D = \mathrm{A}\, e^{-\frac{U}{kT}},$$

[1] В настоящее время, когда стало возможным создавать искусственным путем радиоактивные изотопы практически любого химического элемента, метод Хевеши может быть применен к изучению самодиффузии атомов в любых веществах.

совпадающей с теоретической формулой (Ib). При этом, что̀ представляется не менее существенным, чем правильность теоретической зависимости D от температуры, коэффициент A в эмпирической формуле Хевеши во многих случаях совпадает по порядку величины с его теоретическим значением:

$$\frac{\delta^2}{6\tau_0} \approx \frac{10^{-17}}{6 \cdot 10^{-13}} \approx 10^{-4}\ см^2/сек.$$

При пересадке двух соседних атомов оба они временно оказываются вне узлов кристаллической решетки.

Время пересадки должно быть величиной того же порядка, как и период колебаний τ_0 обоих атомов в узлах. При малости его в сравнении с временем оседлой жизни атомов τ, нарушением правильной структуры кристалла, обусловленной пересадкой, можно практически пренебречь. Необходимо все же иметь в виду, что во всякий момент времени часть атомов кристалла, равная примерно $e^{-\frac{U}{kT}}$, не сидит на своих местах в узлах решетки, но находится в стадии пересадки («Platzwechselvorgang» по Хевеши).

Как уже было сказано выше, диффузия в кристаллах может осуществляться не только путем парной (и вообще коллективной) пересадки, но также путем индивидуального перехода атомов из узлов решетки в междоузлия и дальнейшего странствования по междоузлиям путем последовательного перехода из одного междоузлия в соседнее. Такого рода атомы мы будем называть диссоциированными. Подобная диссоциация, впрочем, возможна лишь в решетках, структура которых не слишком компактна. Так, например, в случае решеток с координационным числом 12, встречающихся у многих металлических веществ, промежутки между атомами, вероятно, слишком малы для того, чтобы дать приют какому-нибудь «заблудшему» атому того же сорта. Надо полагать, что и в менее компактных решетках внедрение одного из атомов в междоузлие может произойти лишь в том случае, если атомы, окружающие это междоузлие, немного потеснятся. Таким образом, странствование атома по междоузлиям также не может считаться строго индивидуальным процессом, в котором остальные атомы никакого участия не принимают.

Путешествие диссоциированного атома по междоузлиям может начаться либо внутри кристалла, либо на его поверхности. В первом случае на месте ушедшего атома остается «дырка», т. е. вакантный узел решетки; во втором случае подобная дырка может и не появляться. Соответственно этому, путешествие атома по междоузлиям может закончиться двояким образом: внутри кристалла — путем внедрения в дырку, оставленную каким-либо другим атомом, или же путем выхода на поверхность кристалла.

Что касается «дырок», то нет никаких оснований считать их неподвижными. Каждая «дырка» может быть замещена одним из окружающих ее атомов, колеблющихся в одном из соседних узлов кристаллической решетки. Результатом подобного замещения является переход дырки в один из соседних узлов. Такого рода процесс можно описать как «пересадку» дырки с атомом, занимавшим этот узел.

Дырки могут образовываться в кристалле двояким путем; внутри кристалла, путем диссоциации одного из атомов, или же на поверхности кристалла, путем выхода одного из поверхностных атомов из зани-

маемого им узла. В последнем случае освобожденное место может быть занято одним из глубже лежащих атомов, что приводит к дальнейшему перемещению дырки внутрь кристалла. Этот процесс можно трактовать как растворение внутри кристалла окружающей его пустоты.

Исчезновение дырок, так же как и их образование, может происходить либо внутри кристалла, путем «воссоединения» с одним из диссоциированных атомов (при наличии таковых), либо же путем выхода дырки на поверхность кристалла.

Заметим, что формулы (I), (Ia) и (Ib) при надлежащем выборе значений τ_0 и U могут быть применены к описанию движения как диссоциированных атомов, так и дырок. При этом период колебаний должен быть, примерно, одинаков для тех и других (в случае дырок он, конечно, относится к одному из окружающих дырку недиссоциированных атомов), т. е. иметь порядок 10^{-13} сек; что же касается диффузионной энергии U, то она может сильно отличаться в обоих случаях.

Каков бы ни был процесс возникновения диссоциированных атомов и дырок в кристалле, они должны присутствовать в нем (при наличии статистического равновесия) в вполне определенной концентрации, зависящей от температуры и быстро возрастающей с повышением последней. При этом число дырок может быть, вообще говоря, совершенно отличным от числа диссоциированных атомов.

Чтобы уяснить себе неизбежность их образования, укажем на то, что с повышением температуры быстро растут скорость испарения твердого тела и упругость его насыщенного пара. Процесс образования дырок и диссоциированных атомов до известной степени аналогичен испарению: его можно трактовать как своего рода «внутреннее испарение», или, вернее, как «растворение» в кристалле окружающей пустоты и его собственных атомов, переходящих в междоузлия.

Хотя эти процессы связаны с увеличением энергии кристалла, однако, сопровождаясь, вместе с тем, возрастанием энтропии, они, при достаточно высокой температуре, приводят к уменьшению свободной энергии или термодинамического потенциала и потому являются — до известной степени — термодинамически выгодными.

Обозначим через N общее число атомов кристалла, а через N_1 число дырок в нем. Общее число узлов в решетке должно, следовательно, равняться $N+N_1$.

Среди этих узлов дырки могут распределиться разными способами, общее число которых равно

$$P=\frac{(N+N_1)!}{N!\,N_1!}$$

или приближенно (при $N_1 \ll N$):

$$P=\left(\frac{Ne}{N_1}\right)^{N_1}.$$

Логарифм этого выражения, умноженный на k, представляет собой энтропию кристалла. Поэтому для его свободной энергии — или термодинамического потенциала — мы получаем выражение:

$$\Phi = U_1 N_1 - kT \ln P \approx N_1 \left(U_1 - kT \ln \frac{Ne}{N_1}\right), \tag{2}$$

где U_1 обозначает увеличение энергии при образовании одной дырки внутри кристалла и закреплении соответствующего атома на его поверхности.

Фактическое значение числа N_1 при данной температуре определяется из условия минимума Ф, т. е. из уравнения $\frac{d\Phi}{dN_1}=0$, кото ое дает:

$$N_1=Ne^{-\frac{U_1}{kT}}, \tag{2a}$$

как и следовало ожидать заранее, исходя из закона Больцмана.

Совершенно аналогично определяется и число диссоциированных атомов. Если число междоузлий отождествить с числом узлов N и если, далее, обозначить через U_2 работу перехода одного из атомов с поверхности кристалла в междоузлие, то для числа диссоциированных атомов получается формула:

$$N_2=Ne^{-\frac{U_2}{kT}} \tag{2b}$$

Заметим, что при рассмотрении вопроса о совместном образовании и исчезновении дырок и диссоциированных атомов внутри кристалла мы должны были бы иметь $N_1=N_2$, причем статистическое равновесие между недиссоциированными атомами, с одной стороны, и продуктами их диссоциации (т. е. диссоциированными атомами и оставленными ими дырками), с другой стороны, можно было бы трактовать совершенно так же, как химическое равновесие между двухатомными молекулами AB и продуктами их диссоциации, т. е. атомами A и B (ср. § 1 главы XIV).

При этом роль молекулы AB играет недиссоциированный атом, рассматриваемый как соединение диссоциированного атома с дыркой. Впрочем, представление о подобном диссоциативном равновесии может быть сохранено и в общем случае неодинаковости чисел $N_A=N_1$ и $N_B=N_2$.

Согласно формуле (I) главы XIV, мы должны иметь:

$$\frac{N_1N_2}{N_0}=\text{const}\,e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{2c}$$

где N_0 обозначает число недиссоциированных атомов, т. е. $N-N_2$, а U — энергию диссоциации, т. е. энергию совместного образования диссоциированного атома и дырки.

Это уравнение нисколько не противоречит уравнениям (2a) и (2b) и может рассматриваться как их следствие при условии $U=U_1+U_2$ (непосредственно вытекающем из определения U_1 и U_2) и $N=\text{cons}$. (различием между N_0 и N можно при этом пренебречь).

Заметим, что энергия U_1 должна быть величиной того же порядка, как и энергия испарения, отнесенная к одному атому (так как работа удаления атома из узла кристаллической решетки на ее поверхность должна приблизительно равняться энергии удаления с поверхности в бесконечность, т. е. энергии испарения). Мы можем поэтому заключить, что концентрация дырок внутри кристалла совпадает — по крайней мере, по порядку величины, — с концентрацией его насыщенного пара при той же температуре. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что при температуре плавления концентрация дырок может достигать 1 процента.

§ 2. Прохождение электрического тока в бинарных ионных кристаллах

Изложенные выше представления и результаты непосредственно обобщаются на случай сложных кристаллов, т. е. кристаллов, построенных из атомов нескольких сортов, положения равновесия которых образуют несколько сходных пространственных решеток, определенным образом сдвинутых относительно друг друга (см. предыдущую главу, § 1).

Мы ограничимся рассмотрением бинарных соединений, образованных атомами или ионами двух различных сортов. Особенный интерес представляет случай ионных кристаллов, в которых противоположные ионы располагаются в шахматообразном порядке, так что каждый положительный ион окружен несколькими отрицательными, а каждый отрицательный — несколькими положительными. При этом число соседей противоположного знака (которое так же, как и в случае одноатомных кристаллов, называется координационным числом кристаллической решетки), может быть равно четырем (например, в цинковой обманке $Z_n S$), шести (например, в каменной соли Na Cl) или восьми (Cs Cl). Число 12, часто встречающееся в случае простых решеток, исключается в рассматриваемом случае условием различия (противоположности) ближайших соседей.

Чередование противоположных ионов в бинарных кристаллических решетках солеобразных соединений вытекает из условия минимума энергии. При пересадке двух соседних ионов противоположного знака энергия кристалла должна была бы возрасти на величину U порядка $\frac{e^2}{r}$, где $\pm e$ заряд ионов, а r — расстояние между соседними узлами решетки.

Полагая здесь $e = 5.10^{-10}$ и $r = 2.10^{-8}$ *см*, мы получаем для этой энергии, выраженной в малых калориях на грамм-молекулу, значение порядка 150.000. Принимая во внимание, что величина kT, отнесенная к грамм-молекуле и выраженная в калориях, равна $2T$, мы видим, что даже при температуре в 1000° абс. шкалы (близкой к температуре плавления большинства солей) отношение $\frac{U}{kT}$ равно, примерно, 75. При таких условиях процесс пересадки двух соседних ионов противоположного знака можно считать практически исключенным [см. формулу (I)].

Таким образом пересаживаться друг с другом в бинарной ионной решетке могут лишь ближайшие друг к другу ионы одного и того же знака. Такого рода пересадка может происходить, в частности, при взаимной диффузии двух изоморфных кристаллов, например NaCl и KBr, где пересаживаться друг с другом могут ионы Na^+ и K^+, с одной стороны, и ионы Cl^- и Br^- — с другой.

То обстоятельство, что в бинарных ионных кристаллах тепловое движение не ограничивается пересадкой одноименных соседей, доказывается способностью этих кристаллов проводить электрический ток под влиянием приложенного (внешнего) электр ческого поля. При этом прохождение электрического тока через подобные кристаллы сопровождается выделением противоположных ионов на электродах — совершенно так же, как при электролизе водных растворов соответствующих веществ.

Перенос электричества через ионный кристалл осуществляется преимущественным передвижением ионов, хотя бы одного сорта,

в направлении действующих на них внешних сил. Ионы другого сорта могут при этом оставаться неподвижными во всем объеме кристалла, кроме одного из его граничных (приэлектродных) слоев, где они выделяются после ухода их противоположно заряженных партнеров.

Необходимое для прохождения тока через кристалл перемещение ионов могло бы, в *принципе*, сводиться к парным пересадкам соседних ионов противоположного знака. При этом в присутствии внешнего электрического поля положительные ионы должны были бы перемещаться преимущественно в направлении этого поля, а отрицательные — в противоположном направлении, как показано на схеме рис. 37, представляющей один ряд ионов в три последовательных момента времени. Однако, подобные пересадки, нарушающие правильное чередование положительных и отрицательных ионов в решетке, ввиду большой величины связанной с ними энергии активации, можно считать практически исключенными.

При таких условиях преимущественное перемещение ионов какого-нибудь знака, например, положительных в направлении электрического поля, может осуществляться одним из двух других механизмов, рассмотренных в предыдущем параграфе: либо путем диссоциации их и движения по междоузлиям, либо же — при наличии дырок — путем «пересадки» с последними. В последнем случае удобнее говорить не о движении ионов (имеющем эстафетный характер), а о движении дырок. Так как эстафетному перемещению ионов в одном направлении соответствует перемещение дырки в противоположном направлении, то при прохождении электрического тока через кристалл, дырки, оставляемые положительными ионами, ведут себя, как отрицательные ионы, а дырки, оставленные отрицательными ионами — как положительные ионы.

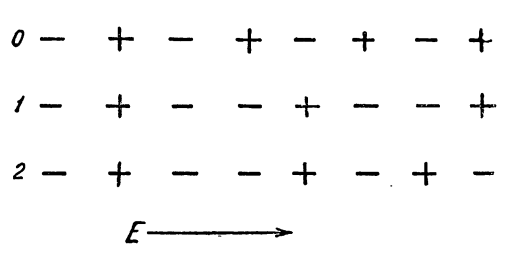


Рис. 37.

Таким образом, в бинарном ионном кристалле прохождение электрического тока осуществляется, вообще говоря, с помощью подвижных частиц, или, вернее, «центров» четырех разных сортов: диссоциированных положительных ионов и отрицательных дырок (т. е. дырок, образованных уходом отрицательных ионов), которые движутся в одном направлении (по полю), и отрицательных ионов и положительных дырок, которые движутся в противоположном направлении (против поля).[1]

Движение всех этих центров происходит и в отсутствие внешних сил. При этом, однако, оно имеет совершенно ненаправленный характер. В присутствии же внешнего электрического поля E центры с зарядом ε перемещаются преимущественно в направлении этого поля

[1] Идея о переносе электрического тока в ионном кристалле диссоциированными ионами была впервые высказана А. Ф. Иоффе в 1924 г., а затем (1926 г.) развита количественно мною, причем мной одновременно было введено представление о подвижных дырках как о переносчиках тока и посредниках при диффузии. В 1936 г. Шоттки предложил совершенно исключить из рассмотрения диссоциированные ионы (считая диссоциацию их практически невозможной) и оперировать только с дырками — положительными и отрицательными в равном числе.

(при $\varepsilon > 0$) или в противоположном направлении (при $\varepsilon < 0$) с средней скоростью

$$v = q\varepsilon E, \tag{3}$$

где подвижность q определяется через коэффициент диффузии (или «самодиффузии») по формуле Эйнштейна:

$$q = \frac{D}{kT} \tag{3a}$$

(см. гл. XII). Удельная электропроводность, сообщаемая кристаллу центрами рассматриваемого типа, выражается при этом формулой:

$$\sigma = \frac{n\varepsilon^2 D}{kT}, \tag{4}$$

где n — число центров в единице объема.

Полагая

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}},$$

где n_0 — общее число молекул в единице объема кристалла, а U — энергия образования соответствующих центров и

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{U'}{kT}},$$

где U' их энергия активации для диффузии, получаем:

$$\sigma = Ae^{-\frac{W}{kT}}, \tag{4a}$$

где

$$A = \frac{n_0 \varepsilon^2 \delta^2}{6\tau_0 kT} \quad \text{и} \quad W = U + U'. \tag{4b}$$

Из всех четырех возможных механизмов переноса тока один всегда подавляет остальные три, именно тот, для которого сумма $U + U'$ имеет наименьшее значение, так как коэффициент A при показательном множителе в (4a) представляет собой величину, почти не зависящую от природы центров.

Таким образом, электропроводность кристалла должна сводиться к одному члену вида (4a).

Этот вывод находится в хорошем согласии с опытными данными, когда температуры не слишком высоки. Более того, теоретическое значение (4) коэффициента A, равное при $n_0 \approx 10^{22}$, $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-10}$, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ и $T \approx 600$, примерно, 10^{14} или 100 *амп/см*^{2} вольт, довольно близко совпадает с экспериментальными значениями для различных кристаллов.

Однако, при высоких температурах согласие теории с опытом нарушается. Зависимость σ от T или, лучше, $\ln\sigma$ от $\frac{1}{T}$ выражается в широком интервале температур кривой вида рис. 38, слагающейся из двух прямолинейных отрезков AO и OB с разными наклонами.

Такого рода зависимость может быть представлена аналитически формулой вида

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{W_1}{kT}} + A_2 e^{-\frac{W_2}{kT}}, \tag{5}$$

причем в области низких температур, скажем до 600° (в случае NaCl), преобладает член с меньшими значениями W и A, а при высоких (выше 600° С) — с бо́льшими. Эту формулу обычно объясняют тем, что в электропроводности принимают участие два сорта носителей тока́ например, положительные и отрицательные диссоциированные ионы, или же дырки того и другого рода; с этой точки зрения, впрочем, к ней следовало бы прибавить еще два аналогичных экспоненциальных члена, которые можно было бы объяснить участием в электропроводности центров всех четырех видов, т. е. и ионов и дырок.

Подобное объяснение наталкивается, однако, на серьезные противоречия с изложенной выше теорией, которая требует, чтобы коэффициенты A_1 и A_2 (а также A_3 и A_4) имели одинаковый порядок величины. В действительности же оказывается, что лишь один из них, а именно тот A_1, который соответствует низкотемпературной области, т. е. наименьшему значению энергии $W = W_1$, имеет теоретический порядок величины (100 амп/$см^2$ вольт), тогда как у второ́го члена, примерно, при втрое большем значении энергии $W = W_2$ коэффициент A_2 в сотни тысяч, миллионы и даже миллиарды раз больше чем A_1.

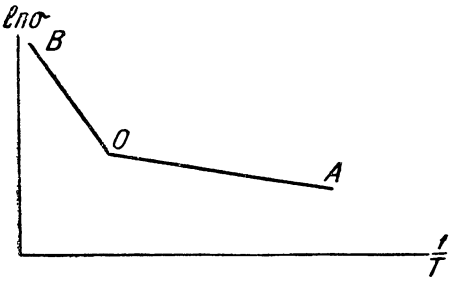


Рис. 38.

Это соотношение между коэффициентами A и энергиями W непосредственно вытекает из условия приблизительного равенства обоих членов формулы (5) при «переломной» температуре T_0. Столь большие значения коэффициента A_2 не могут быть, однако, согласованы ни с какими теоретическими соображениями.

Аномальное поведение ионных кристаллов при высоких температурах объясняется, повидимому, совершенно другим обстоятельством, а именно тем, что, при сохранении подавляющего влияния на электропроводность кристалла за центрами одного вполне определенного типа, оказывается необходимым видоизменить формулу (4а), выражающую зависимость этой электропроводности от температуры, трактуя энергию W не как постоянную величину, а как функцию температуры, медленно убывающую при возрастании T начиная с T_0. Экспериментальный материал хорошо укладывается в одночленную формулу (4а), если положить, например, $W = W_0$ при $T < T_0$ и

$$W = W_0 - c(T - T_0) \text{ при } T > T_0, \tag{5а}$$

не изменяя при этом коэффициента A.

Мы получаем в этом случае, при $T > T_0$,

$$\sigma = Ae^{\frac{c}{k} - \frac{W_0 + cT_0}{kT}},$$

т. е.

$$\sigma = A' e^{-\frac{W'}{kT}},$$

где

$$A' = Ae^{\frac{c}{k}} \text{ и } W' = W_0 + cT_0 \tag{5b}$$

при небольших значениях постоянной c (сравнимых с k)

Зависимость энергии $W = U + U'$, которая в изложенной ранее теории считалась постоянной, от температуры представляется вполне естественной, если принять во внимание, что указанная теория основывалась на рассмотрении движения одной частицы в якобы неизменном внешнем силовом поле, создаваемом остальными частицами (метод «пробной частицы»).

В действительности, как уже, впрочем, было отмечено в § 1, путешествие какой-либо частицы кристалла с места на место (т. е. из узла решетки в дырку или из одного междоузлия в другое) происходит при участии — не только пассивном, но и активном — соседних частиц, облегчающих, а иногда даже вынуждающих это перемещение при более или менее значительном отклонении их от равновесных положений. Ясно, что это стимулирующее влияние колебательного движения частиц, окружающих данную, на перескок последней в одно из имеющихся по соседству вакантных мест (в узле решетки или междоузлии) должно проявляться в уменьшении энергии W с повышением температуры и связанным с этим расширением кристалла.

§ 3. Упорядоченное и беспорядочное распределение атомов в бинарных неионных кристаллах

Наряду с ионными кристаллами существуют бинарные кристаллы тех же самых типов, в которых роль противоположных ионов играют нейтральные атомы разного сорта A и B. Сюда относятся, в частности, различные «интерметаллические соединения», такие, например, как, 50-процентные сплавы меди и золота.

Правильное чередование атомов A и B в кристаллах подобного рода, так же как и в случае ионных кристаллов, обусловливается тем, что атомы разного сорта имеют большее сродство друг к другу, чем атомы одного и того же сорта. Однако увеличение энергии при пересадке двух соседних атомов A и B при нейтральности последних должно быть гораздо меньше, чем при наличии у них противоположных электрических зарядов. Потому в бинарных решетках рассматриваемого типа подобные пересадки должны происходить достаточно часто, в особенности при высоких температурах.

Таким образом, по мере повышения температуры, правильное чередование атомов A и B в соседних узлах кристаллической решетки должно все чаще и чаще нарушаться и, в конце концов, при достаточно высоких температурах оно может совершенно исчезнуть, сменившись беспорядочным распределением атомов A и B по узлам решетки.

Такого рода переходы от упорядоченного, или правильного, распределения атомов A и B к неправильному, или беспорядочному, на самом

деле наблюдаются в бинарных кристаллах рассматриваемого типа. Они могут быть обнаружены, во-первых, рентгенографическими методами, в связи с различной рассеивающей способностью атомов A и B по отношению к рентгеновым лучам. Однако всего непосредственнее они проявляются в связанных с ними аномалиях теплоемкости, имеющих некоторое сходство с теми аномалиями, которые характеризуют диссоциацию двухатомных газов (см. § 1, гл. XIV). При сравнительно низких температурах перемешивание атомов A и B почти не имеет места, и теплоемкость кристалла сохраняет нормальное значение порядка 6 кал на грамм-атом. С повышением температуры это перемешивание начинает, однако, происходить все более и более интенсивно, что приводит к аномальному повышению теплоемкости (ввиду прогрессирующего перехода атомов от распределения, соответствующего минимуму потенциальной энергии, к распределениям с повышенной энергией).

По мере приближения процесса перемешивания к своему завершению теплоемкость снова падает, приближаясь к исходному зна-

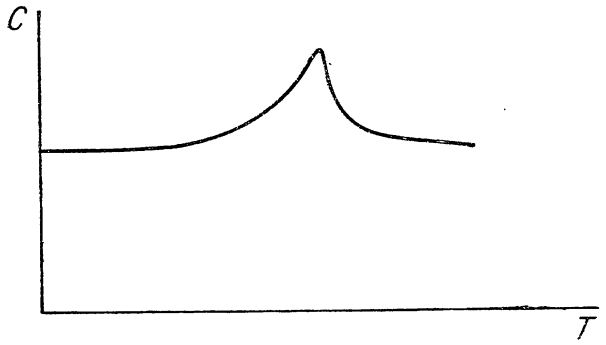


Рис. 39.

чению 6. При этом падение теплоемкости происходит гораздо стремительнее, чем ее возрастание, как это видно из рис. 39.

Переходя к определению зависимости «степени беспорядка» от температуры, мы должны, прежде всего, установить, что̀ именно мы будем понимать под этим термином.

Степень беспорядка в бинарном кристалле рассматриваемого типа может быть определена двумя принципиально различными способами, соответствующими учету порядка или правильности расположения разных атомов на малых и на больших расстояниях.

В первом случае мы будем говорить о «ближнем порядке», а во втором — о «дальнем порядке».

При наличии полного порядка на «малых расстояниях», т. е. в расположении ближайших соседей, мы должны иметь вместе с тем и полный порядок на больших расстояниях, т. е. правильное чередование атомов разного сорта в узлах кристаллической решетки, вплоть до самых ее границ.

Таким образом, в этом предельном случае оба понятия вполне эквивалентны друг другу.

Однако, эта эквивалентность исчезает при переходе к более или менее беспорядочному распределению атомов. В частности, при полном отсутствии дальнего порядка может иметь место значительная степень ближнего порядка, выражающаяся в преимущественном окружении

атомов A атомами B и, наоборот, — атомов B атомами A. Что же касается дальнего порядка, то отсутствие его должно выражаться в исчезновении корреляции между положением атомов A и B в отдаленных друг от друга узлах решетки.

После этих предварительных замечаний мы можем вернуться к вопросу о количественном определении степени порядка или беспорядка, как ближнего, так и дальнего.

Обозначим координационное число решетки, т. е. число соседей у каждого атома, через z.

При полном порядке соседями атома A являются исключительно атомы B, и наоборот. Неполный *ближний* порядок выражается в том, что среди соседей A встречаются, наряду с атомами B, также и атомы A. То же самое относится и к атомам B.

Обозначим среднее число «разноименных» соседей через p, а среднее число одноименных соседей, т. е. «порядконарушителей», — через q.

Число q или отношение $\frac{q}{z}$ может служить мерой беспорядка, а отношение $\frac{p}{z}$ — мерой порядка на «малых» расстояниях. Более целесообразным представляется, однако, оценка степени порядка дробью

$$\xi = \frac{p-q}{z} = \frac{p-q}{p+q}, \tag{6}$$

которая обращается в 1 при полном порядке ($p=z$) и в нуль — при полном отсутствии порядка $\left(p=q=\frac{z}{2}\right)$.

Для определения степени *дальнего* порядка мы будем исходить из вполне упорядоченной структуры. При этом узлы решетки, занимаемые атомами A, мы будем называть «четными», а занимаемые атомами B — «нечетными». Такое наименование вполне соответствует правильному чередованию атомов разного сорта при переходе из одного узла в соседний.

Общее число атомов A и равное ему число атомов B обозначим через N.

При не вполне упорядоченной структуре атомами A занята лишь часть четных узлов, число которых обозначим через N_1, остальные же $N-N_1=N_2$ четных узлов заняты атомами B. Вместе с тем из N нечетных узлов N_1 должны быть заняты своими атомами (B), а N_2 чужими (A). Величина

$$\eta = \frac{N_1-N_2}{N} = \frac{N_1-N_2}{N_1+N_2} \tag{6а}$$

может служить мерой «дальнего порядка»; при полном порядке в расположении атомов по узлам решетки она равна 1, а при полном беспорядке — 0. Напомним еще раз, что при $\eta=0$ величина ξ может оставаться отличной от нуля.

Определение степени порядка по формуле (6а) принадлежит Брэггу и Вилльямсу, а по формуле (6) — Борелиусу, Бете и др.[1]

Рассмотрим сначала вопрос о температурной зависимости величины ξ; при этом мы будем принимать во внимание лишь взаимодей-

[1] См. обзор Никса и Шокли, УФН, 20, 344, 1938.

ствие между соседними атомами. Учет взаимодействия между более отдаленными атомами (Бете, Пайерльс и др.) не дает ничего существенно нового.

Обозначим взаимную потенциальную энергию двух соседних атомов AA, AB и BB соответственно через U_{AA}, U_{AB} и U_{BB}. При этом мы можем предполагать, что энергия U_{AB} меньше, чем U_{AA} и U_{BB}, ибо в противном случае правильное чередование атомов разного сорта не соответствовало бы условию минимума энергии кристалла (при низких температурах).

Рассматривая взаимодействие какого-либо атома A с его ближайшими z соседями и пренебрегая взаимодействием последних друг с другом, мы можем вычислить отношение числа одноименных соседей q к числу разноименных соседей p по формуле Больцмана:

$$\frac{q}{p} = \frac{e^{-\frac{U_{AA}}{kT}}}{e^{-\frac{U_{AB}}{kT}}} = e^{-\frac{U_{AA}-U_{AB}}{kT}}.$$

Аналогичный расчет для атома B дает:

$$\frac{q}{p} = e^{-\frac{U_{BB}-U_{AB}}{kT}}.$$

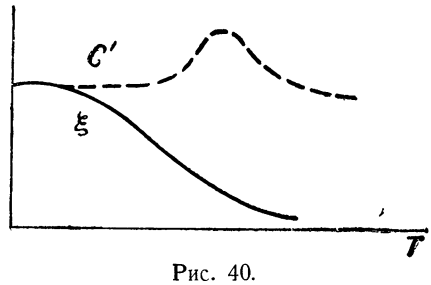


Рис. 40.

Эти выражения совпадают друг с другом лишь при условии $U_{AA}=U_{BB}$, которое, вообще говоря, не выполняется. Принимая во внимание приближенный характер нашего расчета, мы можем заменить его следующим:

$$\frac{q}{p} = e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{7}$$

где

$$U = \frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB}) - U_{AB} \tag{7a}$$

средний избыток энергии одноименных соседей над разноименными. Отсюда получаем:

$$\xi = \frac{1-\frac{q}{p}}{1+\frac{q}{p}} = \frac{1-e^{-\frac{U}{kT}}}{1+e^{-\frac{U}{kT}}} \tag{8}$$

или

$$\xi = \operatorname{tgh}\frac{U}{2kT}. \tag{8a}$$

Зависимость ξ от температуры, определяемая этой формулой, представлена графически на рис. 40.

Переходя к определению температурной зависимости величины η, характеризующей степень дальнего порядка, мы положим, следуя Брэггу и Вилльямсу:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{V}{kT}}, \tag{9}$$

где V обозначает некоторое среднее значение потенциальной энергии одного атома в неправильном положении равновесия (т. е. в нечетном узле в случае атома A или в четном узле в случае атома B) по отношению к энергии того же атома в правильном положении равновесия.[1] При вполне упорядоченном расположении всех атомов, кроме одного («пробного»), эта энергия равна в среднем (для атомов обоих сортов):

$$V_0 = zU. \tag{9a}$$

В случае же совершенно беспорядочного расположения — в смысле дальнего порядка, — т. е. при $\eta = 0$, она должна, очевидно, равняться нулю. Естественно (предположить, что с уменьшением η энергия V изменяется прямо пропорционально η, т. е., что

$$V(\eta) = V_0 \eta. \tag{9b}$$

Это предположение, делаемое Брэггом и Вилльямсом, является, во всяком случае, простейшим и приводит к результатам, которые, по крайней мере, качественно находятся в согласии с опытными данными.

Подставляя (9b) в (9), получаем

$$\eta = \frac{1 - \frac{N_2}{N_1}}{1 + \frac{N_2}{N_1}} = \frac{1 - e^{-\frac{V_0 \eta}{kT}}}{1 + e^{-\frac{V_0 \eta}{kT}}} \tag{10}$$

или

$$\eta = \operatorname{tgh} \frac{V_0 \eta}{2kT}. \tag{10a}$$

Предыдущие результаты могут быть выведены несколько более строгим образом из условия минимума термодинамического потенциала кристалла, как функции степени дальнего порядка η (при данной температуре):

$$\Phi = W - TS.$$

Оставляя в стороне энергию колебательного движения атомов (которая меняется весьма мало при переходе от упорядоченного расположения к беспорядочному), мы можем положить:

$$W = 2 \int V \, dN_2$$

или, согласно (9b) и (6a)

$$W = 2V_0 \left(N_2 - \frac{N_2^2}{N} \right). \tag{11}$$

Далее,

$$S = k \lg P,$$

где

$$P = \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right)^2$$

[1] Точнее, $2V$ представляет собой энергию, которую необходимо затратить для пересадки двух соседних атомов со своих мест на чужие.

число различных размещений атомов A и B по своим и чужим узлам. Считая числа N_1 и N_2 сравнимыми друг с другом и с N, имеем по формуле Стирлинга:

$$S = 2k[N \lg N - N_1 \lg N_1 - N_2 \lg N_2] \tag{11a}$$

и, следовательно,

$$\Phi = 2V_0\left(N_2 - \frac{N_2^2}{N}\right) + 2kT\,(N_1 \lg N_1 + N_2 \lg N_2) + \text{const}. \tag{11b}$$

Значения N_2 и N_1 определяются из условия минимума Φ при

$$N_1 + N_2 = N.$$

Мы получаем, таким образом,

$$2kT \lg N_1 + \lambda = 0,$$

$$2V_0\left(1 - \frac{2N_2}{N}\right) + 2kT \lg N_2 + \lambda = 0,$$

где λ — лагранжев неопределенный множитель, и, следовательно:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{V_0\left(1-\frac{2N_2}{N}\right)}{kT}}$$

в согласии с (9) и (9a), так как

$$1 - \frac{2N_2}{N} = \frac{N_1 - N_2}{N} = \eta.$$

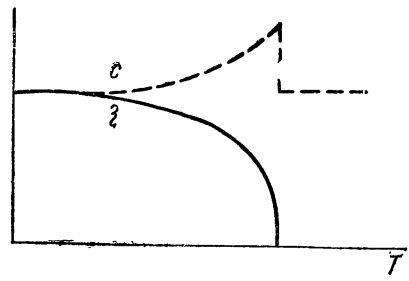


Рис. 41.

Зависимость η от T, определяемая формулой (10a), представлена графически сплошной кривой на рис. 41. Она характеризуется сначала медленным, затем все более и более быстрым уменьшением η и, наконец, обращением η в нуль при некоторой «критической» температуре T_0. Это лавинообразное уменьшение степени дальнего порядка с повышением температуры непосредственно вытекает из нашего предположения (9b) об уменьшении энергии, необходимой для перехода атома со своего на чужое место, по мере увеличения числа атомов, уже совершивших подобный переход.

Кривая рис. 41 может быть построена путем графического решения уравнения (10a). При этом значение η, соответствующее заданной температуре, может быть найдено как точка пересечения кривой $y = \operatorname{tgh} x$ с прямой $y = \frac{2kTx}{V_0}$. Так как тангенс наклона этой кривой монотонно уменьшается, начиная с максимального значения 1 при $x \to 0$, когда уравнение ее сводится практически к $y = x$, то подобное пересечение оказывается возможным лишь при $\frac{2kT}{V_0} \leqslant 1$. Таким образом, для «критической температуры» получается выражение:

$$T_0 = \frac{V_0}{2k}. \tag{12}$$

Как уже было отмечено выше, переход бинарной решетки из упорядоченного состояния в беспорядочное связан с аномальным изменением теплоемкости как функции температуры.

Это изменение представлено пунктирной кривой на рис. 41 и может быть вычислено из формулы (11) или (11а), в связи с (10а). Пользуясь формулой (11), имеем для дополнительной теплоемкости, обусловленной уменьшением дальнего порядка с возрастанием температуры, при $T < T_0$:

$$\Delta c = 2V_0 \left(1 - \frac{2N_2}{N}\right) \frac{dN_2}{dT} = 2V_0 \eta \frac{dN_2}{dT}$$

или, так как

$$\frac{2}{N}\frac{dN_2}{dT} = -\frac{d\eta}{dT},$$

$$\Delta c = -NV_0 \eta \frac{d\eta}{dT} = -\frac{NV_0}{2}\frac{d}{dT}(\eta)^2. \tag{13}$$

Эта формула позволяет легко построить кривую $(\Delta c, T)$, исходя из кривой (η, T) рис. 41. По мере того как с приближением T к критической температуре ликвидация дальнего порядка ускоряется, добавочная теплоемкость возрастает, при $T = T_0$ она достигает максимального значения $\Delta c_{\max}$, после чего сразу же падает до нуля. Для вычисления $\Delta c_{\max}$, дифференцируем равенство

$$\eta = \operatorname{tgh} a\eta,$$

где $a = \frac{V_0}{2kT}$ по a. При этом получаем:

$$\frac{d\eta}{da} = \frac{1}{\operatorname{ch}^2 a\eta}\left(a\frac{d\eta}{da} + \eta\right),$$

т. е.

$$\frac{d\eta}{da}\left(1 - \frac{a}{\operatorname{ch}^2 a\eta}\right) = \frac{\eta}{\operatorname{ch}^2 a\eta}.$$

Вблизи критического значения $a \to 1$, η близко к 0, так что можно положить

$$\operatorname{ch} a\eta = 1 + \frac{(a\eta)^2}{2}$$

и

$$\operatorname{ch}^2 a\eta = 1 + (a\eta)^2,$$

что дает:

$$\frac{d\eta}{da} a^2 \eta^2 = \frac{\eta}{1 + a^2\eta^2} \approx \eta,$$

откуда

$$\eta \frac{d\eta}{da} = \frac{1}{a^2} \quad \text{или} \quad \eta \frac{d\eta}{dT} = \frac{1}{a^2}\frac{da}{dT} = -\frac{d(a-1)}{dT} = -\frac{1}{T_0}.$$

Таким образом,

$$\Delta c_{\max} = \frac{NV_0}{T_0} = 2kN, \tag{13а}$$

что составляет 4 кал на грамм-молекулу AB. Любопытно, что этот результат не зависит от энергии V_0, которая влияет лишь на температуру исчезновения дальнего порядка T_0.

Необходимо отметить, что аномалия теплоемкости не исчерпывается рассмотренной выше частью, связанной с ликвидацией дальнего порядка в бинарной решетке.

Прогрессивное — хотя и не столь катастрофическое — уменьшение ближнего порядка (который не исчезает при температуре T_0 и выше) создает добавочную теплоемкость $\Delta c'$, которая также должна быть учтена при сравнении теории с опытными данными.

Возрастание потенциальной энергии, связанное с расстройством ближнего порядка, составляет $(U_{AA}-U_{AB})q$ на один атом A и $(U_{BB}-U_{AB})q$ на один атом B, т. е. в среднем:

$$\frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB}-2U_{AB})q=Uq$$

[см. формулу (7а)] на 1 «молекулу» AB или в целом для всего кристалла:

$$W=NUq. \tag{14}$$

При этом, согласно (7), в связи с $q+p=z$,

$$q=\frac{z}{e^{\frac{U}{kT}}+1}\cdot \tag{14a}$$

Отсюда находим

$$\Delta c'=\frac{dW}{dT}\cdot \tag{14b}$$

Зависимость $\Delta c'$ от температуры представлена пунктирной кривой на рис. 40. Она имеет максимальное значение в точке перегиба сплошной кривой, изображающей зависимость ближнего порядка от температуры, но сохраняет отличное от нуля значение для всех температур.

Изменение ближнего и дальнего порядка в бинарной решетке мы трактовали выше, как явления, принципиально совершенно независимые друг от друга. Подобная трактовка является неправильной по существу и недостаточно точной — по результатам. Поскольку силы взаимодействия между атомами быстро убывают с увеличением расстояния, так что при вычислении энергии кристалла можно ограничиться учетом взаимодействия между соседними атомами, относительное расположение этих атомов, определяющее ближний порядок, должно, вместе с тем, определять и дальний порядок. Связь между ними может быть установлена при помощи следующих соображений (принадлежащих Бете и Кирквуду).

Энергия кристалла выражается через параметр q, связанный со степенью ближнего порядка ξ соотношением $q=\frac{z}{2}(1-\xi)$, формулой (14). С другой стороны, для энтропии кристалла мы нашли выше выражение (11а), зависящее через параметры N_1, N_2 от степени дальнего порядка η. Таким образом, свободная энергия кристалла может быть выражена формулой

$$\Phi=-\frac{1}{2}NzU\xi+2kT(N_1\lg N_1+N_2\lg N_2)+\text{const}, \tag{15}$$

отличающейся от формулы (11b) введением выражения для энергии, не связанного с какими-либо гипотезами относительно зависимости ее от степени дальнего порядка и определяющего ее непосредственно как функцию ближнего порядка.

Полагая в (15) $N_1=\frac{1}{2}N(1+\eta)$ и $N_2=\frac{1}{2}N(1-\eta)$, мы можем рассматривать ближний порядок в состоянии равновесия как функцию дальнего, определяемую условием минимума Ф, т. е. уравнением

$$d\Phi=-\frac{1}{2}NzUd\xi+kTN(\lg N_1-\lg N_2)\,d\eta=0$$

или

$$\frac{d\xi}{d\eta}=\frac{2kT}{zU}\lg\frac{1+\eta}{1-\eta}. \tag{16}$$

С другой стороны, ξ может быть выражено приближенно через η следующим образом.

Если считать все расположения соседних атомов равновероятными, независимо от их энергии, то при заданном значении η, т. е. заданных значениях чисел N_1 и N_2, можно положить

$$\frac{p}{z}=\left(\frac{N_1}{N}\right)^2+\left(\frac{N_2}{N}\right)^2 \text{ и } \frac{q}{z}=2\frac{N_1N_2}{N^2}. \tag{17}$$

Первое из этих равенств выражает тот факт, что вероятность нахождения у данного атома одноименного соседа равна сумме вероятности того, что данный атом сидит на своем месте, так же как и его сосед, или же что оба они сидят на «чужих» местах; второе равенство имеет аналогичный смысл для одноименных соседей (если один из них сидит на своем месте, то соседний находится на «чужом», и наоборот).

Вычитая второе равенство из первого, получаем

$$\xi=1-\frac{4N_1N_2}{N^2}=1-(1+\eta)(1-\eta),$$

т. е.

$$\xi=\eta^2. \tag{17a}$$

Таким образом, соотношение (16) сводится к следующему уравнению для дальнего порядка η как функция температуры

$$\eta=\frac{kT}{zU}\lg\frac{1+\eta}{1-\eta}. \tag{17b}$$

Это уравнение, как легко убедиться, совпадает с уравнением (10a), если положить в нем $V_0=zU$, т. е. уравнением, вытекающим из гипотезы Брэгга — Вилльямса относительно линейной зависимости между V и η (формула 9b).

Приближенный характер этой зависимости явствует из того, что в действительности ближний порядок ξ остается отличным от нуля выше критической температуры, при которой дальний порядок η обращается в нуль, между тем как, согласно формуле (17), они должны были бы обращаться в нуль одновременно.

Мы предполагали до сих пор, что величина $U>0$, т. е. что разноименные атомы притягиваются сильнее, чем одноименные. Большой интерес представляет, однако, и противоположный случай $U<0$. В этом случае сплав при низких температурах стремится распасться

на (изоморфные) кристаллы обоих компонентов. При повышении температуры происходит постепенное перемешивание обоих компонентов.

При этом как ближний, так и дальний порядок остается все время равным нулю. Последнее обстоятельство непосредственно явствует из уравнения (17b), правая сторона которого оказывается отрицательной при $U<0$, обращаясь в нуль вместе с η.

§ 4. Ориентация магнитных и электрических диполей в кристаллах

Температурная зависимость дальнего порядка в бинарной решетке представляет тесную аналогию с температурной зависимостью спонтанного намагничивания в ферромагнитных телах, изученной в § 3 главы X на основании Вейссовской гипотезы «молекулярного» или «внутреннего», магнитного поля. При этом ориентировке молекулы или атома в направлении результирующей поляризации (намагничивания) соответствует «правильное», а в обратном направлении — «неправильное» расположение атома A или B в бинарной решетке.

Предположим для простоты, что магнитный момент каждого элементарного магнитика может принимать всего лишь два направления: совпадающее с направлением результирующего поля и противоположное ему.[1] При таких условиях намагничивание определяется формулой:

$$I=\mu(N_1-N_2),$$

где N_1 число магнитиков, ориентированных по полю, а N_2 — число магнитиков, ориентированных против поля. Мы имеем при этом

$$\frac{N_2}{N_1}=e^{-\frac{2\mu H}{kT}},$$

где H — напряженность результирующего поля. В отсутствии внешних магнитных сил это поле должно сводиться к внутреннему полю Вейсса, прямо пропорциональному намагничиванию

$$H=\gamma I.$$

Мы получаем, таким образом,

$$\frac{N_2}{N_1}=e^{-\frac{2\gamma\mu^2 N}{kT}\frac{N_1-N_2}{N_1+N_2}}$$

или

$$\eta=\operatorname{tgh}\frac{\gamma\mu^2 N}{kT}\eta,$$

где $\eta=\frac{N_1-N_2}{N_1+N_2}$. Эта формула в точности совпадает с (10a) при

$$V_0=2\gamma\mu^2 N.$$

Отсюда видно, что физической основой формального совпадения температурной зависимости дальнего порядка в бинарной решетке и темпера-

[1] Это предположение отвечает действительности в том случае, когда элементарными магнитиками являются «спины» (т. е. собственные магнитные моменты) отдельных электронов.

турной зависимости спонтанного намагничивания в ферромагнитном теле является аналогия между предположением Брэгга—Вилльямса (9) и гипотезой Вейсса относительно пропорциональности между внутренним полем и намагничиванием. Гипотеза «внутреннего поля» может быть фактически заменена представлением о взаимодействии между соседними атомами (магнитиками) ферромагнитного тела, если энергию этого взаимодействия определить таким образом, чтобы $V_0 = Uz = 2\gamma\mu^2 N$, где z — число соседей у каждого атома, а N общее число атомов в единице объема. При этом U обозначает увеличение энергии двух соседних магнитиков при переходе от одинаковой ориентации к противоположной. Таким образом, Вейссово «дальнедействие» между магнитиками, осуществляющееся при помощи «внутреннего» поля, заменяется близкодействием между соседними атомами, характеризуемым определенной энергией U. Это описание находится в полном соответствии с современной квантовой теорией ферромагнитных явлений, которая сводит тенденцию к одинаковой ориентации элементарных магнитиков к электрическому взаимодействию между электронами различных атомов При этом энергия U оказывается по существу не магнитной, а электрической и чрезвычайно быстро убывает с увеличением расстояния между атомами, что позволяет ограничиваться рассмотрением одних лишь соседних атомов.

Заметим, что элементарные магнитики с моментами, ориентированными по полю и против поля, играют роль не атомов разного рода, рассматриваемых в теории бинарных сплавов, а атомов одного и того же рода, сидящих соответственно на своих и на чужих местах. Таким образом, аналогия между намагничиванием ферромагнетиков и порядком в расположении атомов в бинарных сплавах имеет чисто формальный характер. Это не мешает тому, что зависимость спонтанного намагничивания от температуры имеет совершенно такой же вид, как и температурная зависимость степени дальнего порядка. С этим связан совершенно сходный характер аномалии теплоемкости ферромагнитных тел около точки Кюри с аномалией теплоемкости бинарных сплавов около критической температуры T_0.

В то время как относительное намагничивание $\frac{I}{I_0}$ играет роль степени дальнего порядка η, ближний порядок в ферромагнетике определяется совершенно таким же образом, как и в случае бинарного сплава, т. е. величиной $\xi = \frac{p-q}{z}$, где p и q обозначают среднее число соседей с соответственно одинаковой и противоположной ориентацией. При этом ξ выражается в первом приближении через $\frac{I}{I_0}$ формулой $\xi = \left|\frac{I}{I_0}\right|^2$, совершенно аналогичной (17а) и приводящей к квадратичной зависимости энергии ферромагнетика $W = \frac{1}{2} NUq = \frac{1}{2} NzU(1-\xi)$ от намагничивания. Полагая $W = \text{const} - \frac{1}{4} NzU \frac{I^2}{I_0^2}$ и вспоминая, что производная от энергии по намагничиванию может быть определена как некоторое эффективное магнитное поле H, мы приходим к формуле:

$$H = \frac{NzUI}{2I_0^2},$$

которая, по определению $zU\,(=2\gamma\mu^2 N)$ и $I_0\,(=\mu N)$, сводится к формуле Вейсса $H=\gamma I$.

Если энергия U имеет отрицательный знак, то вместо ферромагнетика мы получаем «антиферромагнитное» тело (ср. главу V § 3), в котором магнитные моменты у соседних атомов при абсолютном нуле температуры ориентированы противоположным образом, давая результирующий момент, равный нулю. В отсутствии внешнего магнитного поля он остается равным нулю при любых температурах; при этом, однако, соседние атомы могут иметь как противоположные, так и одинаково направленные магнитные моменты. Антиферромагнитное тело представляет собой, следовательно, полный аналог бинарного сплава, в котором роль атомов разного рода играют атомы с противоположно направленными моментами. Числа p и q в формуле $\xi=\frac{p-q}{z}$ для ближнего порядка равны при этом соответственно среднему числу антипараллельных и параллельных соседей. Степень дальнего порядка $\eta=\frac{N_1-N_2}{N_1+N_2}$ (где N_1 и N_2 — числа атомов с одинаково направленными моментами, находящимися соответственно на своих и чужих местах) может быть связана, так же как и в случае ферромагнетиков, с некоторым средним ориентирующим полем H, которое в «четных» и «нечетных» узлах решетки имеет противоположное направление (совпадающее с нормальным направлением находящихся в этих узлах магнитиков). Обозначая максимальное значение этого поля (при полном порядке) через H_0, мы можем определить степень дальнего порядка отношением $\frac{H}{H_0}$ $\left(\text{в случае ферромагнетиков последнее совпадает с отношением } \frac{I}{I_0}\right)$, т. е. следовательно положить

$$H=H_0\eta.$$

При этом величина H_0 может быть определена равенством

$$2\mu H_0=zU,$$

где $2\mu H_0$ — энергия, затраченная на переориентацию одного из магнитиков в поле H_0.

Полагая попрежнему $\xi=\eta^2$, мы приходим к той же зависимости η от температуры, как и в случае ферромагнитных тел.

Так как тепловые свойства подобных антиферромагнитных тел (к которым принадлежат многие металлы), до сих пор не подвергались экспериментальному исследованию, то мы не будем останавливаться на этих телах и перейдем к рассмотрению их электрического аналога.

Существует множество кристаллов, решетки которых образованы полярными молекулами, правильно расположенными и правильно ориентированными по отношению друг к другу (так называемые «молекулярные решетки»).

Правильность ориентации выражается при этом, вообще говоря, не в одинаковой ориентации всех молекул, но в правильном чередовании определенных ориентаций при переходе от одного узла решетки к соседнему. В простейшем случае мы имеем дело всего лишь с двумя противоположными ориентациями, соответствующими соседним молекулам. Такого рода кристаллы представляют полную аналогию с только

что рассмотренными антиферромагнитными телами, или с бинарными ионными кристаллами, причем роль противоположно заряженных ионов играют противоположно ориентированные молекулы. В более сложных случаях могут встречаться несколько различных ориентаций. Так, например, в модели кристалла HCl, рассчитанной Борном и Корнфельдом,[1] молекулы располагаются в вершинах простой кубической решетки, причем оси их (т. е. прямые, проведенные от Cl к H) ориентируются в 4 направлениях, соответствующих 4 диагоналям куба (рис. 42).

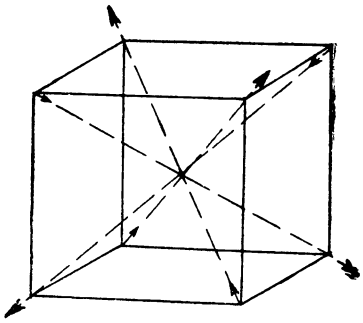


Рис. 42.

В результате каждая молекула, которую можно трактовать как электрический диполь с моментом μ, оказывается ориентированной в направлении результирующего электрического поля, обусловленного всеми остальными молекулами. Такого рода взаимная ориентация соответствует минимальной энергии системы в целом и потому должна осуществляться спонтанным образом при низких температурах.

Тем же самым принципом минимума взаимной потенциальной энергии определяется относительная ориентация молекул и в других более сложных случаях. Иллюстрацией этого принципа может служить ориентация дипольных молекул, расположенных в виде линейного ряда (цепочки). При этом оказываются возможными два различных типа ориентации: во-первых, одинаковая ориентация всех молекул в направлении длины цепочки (рис. 21, гл. X, § 3) и, во-вторых, противоположная ориентация соседних молекул в направлении, перпендикулярном к длине цепочки (рис. 43). Первый тип ориентации, характеризующийся наличием результирующего электрического момента, мы будем называть полярным, а второй, соответствующий его отсутствию, — неполярным.

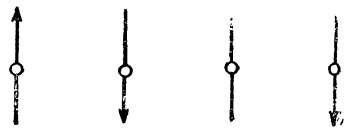


Рис. 43.

Ориентации обоих типов могут встречаться и в трехмерных кристаллических решетках, образованных дипольными молекулами. Рассмотренная выше модель кристалла HCl представляет собой пример неполярной структуры. Напротив, в случае льда, молекулы воды (также обладающие значительным электрическим моментом), расположенные в узлах тетраэдрической решетки типа алмаза (или, вернее, графита), ориентированы, согласно Берналю и Фаулеру, таким образом, что геометрическая сумма их моментов отлична от нуля.

Правильное чередование ориентации дипольных молекул в кристалле HCl или льда при переходе от одной молекулы к соседней (в одном и том же направлении), так же как и правильное чередование атомов в бинарной решетке, может иметь место, вообще говоря, лишь при не слишком высоких температурах. При этом каждая молекула не сохраняет все время одну и ту же ориентацию, но совершает вращательные качания малой амплитуды около соответствующей равновесной ориентации. Эти вращательные качания совершенно аналогичны транс-

[1] Born u. Kornfeld, Phys., Zs. 24, 121, 1923.

ляционным колебаниям молекулы, т. е. колебательному движению ее центра тяжести, причем энергия их, слагающаяся наполовину из кинетической и наполовину из потенциальной, так же как и энергия обычных трансляционных колебаний, составляет kT на одну степень свободы.

Это выражение относится, впрочем, лишь к вращательным качаниям малой амплитуды, которые можно считать строго гармоническими. С повышением температуры колебания должны утрачивать этот простой гармонический характер, и можно себе даже представить, что они, в конце концов, перейдут в свободное вращение. Это представление о возможности свободного вращения молекул в кристаллах было высказано впервые Паулингом и применено им к объяснению аномалий теплоемкости ряда кристаллических веществ, — аномалий, представляющих большую аналогию с рассмотренными выше аномалиями теплоемкости бинарных сплавов. Так, например, теплоемкость кристалла HCl вблизи температуры 95° K начинает быстро возрастать, стремясь практически к бесконечности, и затем резко падает до значения, несколько большего первоначального (рис. 44). Аналогичные аномалии наблюдаются у других галоидоводородных соединений (HBr, HI) в кристаллическом состоянии.

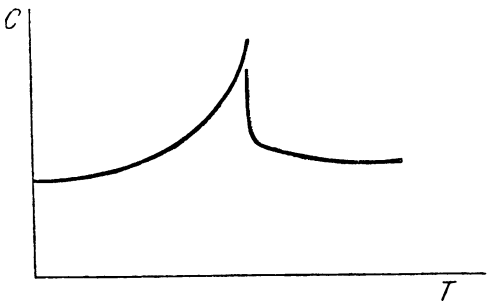


Рис. 44.

При этом, однако, они обнаруживают не одну, а две и даже три аномалии подобного рода. Это обстоятельство уже само по себе подрывает правильность интерпретации, предложенной Паулином, так как последняя способна объяснить только одну аномалию, соответствующую переходу от вращательных качаний к свободному вращению.

Заметим, что подобный переход был бы аналогичен испарению твердых тел — так как свободное вращение молекул является характерным именно для газообразного состояния. Возможно, что в некоторых случаях подобное «ориентационное испарение» и может иметь место. Как правило, однако, ему должно предшествовать менее радикальное преобразование в характере вращательного движения молекул, связанное с утратой «дальнего порядка» в распределении их равновесных ориентаций и до известной степени аналогичное обыкновенному плавлению (которое может быть охарактеризовано исчезновением дальнего порядка в расположении центров тяжести молекул или атомов; см. ниже).

Теория этого «ориентационного плавления» в кристаллической решетке типа HCl совершенно аналогична изложенной выше теории исчезновения дальнего порядка в бинарной решетке, если не с точки зрения кинетики процесса, то, во всяком случае, с точки зрения статистики.

Аналогия эта коренится в том, что ориентирующее поле E, действующее на данную молекулу кристалла и исходящее от других молекул, не имеет постоянной величины: оно уменьшается при отклонении ориентаций молекул от соответствующих нормальных (равновесных) направлений. Таким образом, при повышении температуры среднее отклонение каждой молекулы от равновесного направления увеличи-

вается не только вследствие увеличения кинетической энергии ее вращательных качаний, но и вследствие ослабления ориентирующего ее поля.

Часть результирующего поля, действующего на данную молекулу A, обусловленная молекулой B, очевидно должна быть пропорциональна проекции электрического момента B на соответствующее нормальное направление. Если среднее значение косинуса угла наклона обозначить через η, то среднее значение действующего на A результирующего электрического поля можно определить формулой:

$$E = E_0 \eta. \tag{15}$$

Здесь E_0 обозначает максимальное значение E, при правильной ориентации всех окружающих молекул.

С другой стороны, по формуле (16) главы VIII (заменяя I_0 через μ и I через $\mu\eta$), можно определить среднее значение проекции момента μ молекулы A на направление ориентирующего поля E. Таким путем получается следующее уравнение:

$$\eta = f(a_0 \eta), \tag{15a}$$

могущее служить для определения величины η (которую можно назвать «степенью ориентации» и которая играет роль степени дальнего порядка) как функции температуры.

Здесь f обозначает функцию Ланжевена $f(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}$ и

$$a_0 = \frac{\mu E_0}{kT}. \tag{15b}$$

Уравнение (15a) имет точно такой же вид, как и уравнение (18a) главы X, которое в теории Ланжевена-Вейсса определяет спонтанное намагничивание ферромагнитного тела (причем η нужно заменить отношением интенсивности намагничивания I к его значению при насыщении I_0). Это совпадение нужно рассматривать как вполне естественное, ибо единственная разница между обоими случаями состоит в том, что в случае ферромагнетизма все частицы имеют одну и ту же нормальную ориентацию, в то время как в нашем случае разные молекулы обладают различными равновесными ориентациями, определяемыми условием минимума взаимной потенциальной энергии.

Температура превращения (температура Кюри), при которой η становится равной нулю, оказывается при этом равной

$$T_c = \frac{\mu E_0}{3k} \tag{15c}$$

в полной аналогии с выражением (18) гл. X для температуры Кюри ферромагнитного тела.

Точно также и аномалия удельной теплоемкости вблизи температуры Кюри, по указанной теории, должна иметь такой же вид, как и аномалия удельной теплоемкости ферромагнетиков, рассмотренная выше.

В действительности же аномалия в первом случае выражена много резче: она ограничивается значительно более узким температурным интервалом и соответствует весьма большому (иногда бесконечному) максимальному значению теплоемкости.

Причины этого мы рассмотрим подробнее ниже.

Указанный простой метод для определения степени ориентации η молекул в дипольном кристалле, как функции температуры, является далеко не безупречным. Действительно, он основывается на больцмановском выражении для вероятности ориентации диполя во внешнем поле E постоянной величины и направления, тогда как «эффективное» поле $E = E_0 \eta$ представляет собою среднее значение некоторого быстро осциллирующего переменного поля.

Этот факт можно учесть способом, аналогичным тому, который применяется в теории трансляционных колебаний атомов твердого тела (кристалла). При этом необходимо — и в этом состоит существенный недостаток метода — ограничиться случаем колебаний малой амплитуды, т. е. случаем низких температур, для того чтобы взаимную потенциальную энергию молекул можно было представить в виде квадратичной функции их углов наклона θ_n к соответствующим нормальным направлениям. Мы приходим, таким путем, к описанию вращательной части теплового движения посредством суперпозиции ряда «вращательно-колебательных волн», которые совершенно аналогичны акустическим волнам теории Дебая, или, точнее, «оптическим» волнам теории Борна-Кармана для ионной решетки.

Ради простоты мы рассмотрим лишь случай одномерной неограниченной решетки, причем мы предположим, что нормальное направление всех диполей одно и то же, т. е. направление той линии x, на которой лежат их центры тяжести; при этом расстояние между соседними диполями обозначим через a.

Колебания всех диполей должно происходить в определенной плоскости.

Потенциальная энергия двух соседних диполей, как функция их углов наклона θ_1 и θ_2, выражается формулой:[1]

$$U_{12} = \frac{\mu^2}{a^3}(-2\cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2). \tag{16}$$

При достаточно малых значениях θ_1 и θ_2 ее можно заменить квадратичным выражением:

$$U_{12} = -\frac{2\mu^2}{a^3} + \frac{\mu^2}{a^3}(\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_1\theta_2). \tag{16а}$$

Колебания всех диполей, с учетом действия, которое каждый диполь испытывает со стороны своих обоих соседей, определяются следовательно системой уравнений:

$$I\frac{d^2\theta_n}{dt^2} = -\frac{\partial U_{n,\,n+1}}{\partial\theta_n} - \frac{\partial U_{n,\,n-1}}{\partial\theta_n},$$

т. е.

$$I\frac{d^2\theta_n}{dt^2} = -\frac{\mu^2}{a^3}(4\theta_n + \theta_{n+1} + \theta_{n-1}),$$

где I — момент инерции молекулы.

Полагая для краткости

$$\frac{4\mu^2}{a^3 I} = p^2,$$

[1] Наиболее просто эта формула получается посредством разложения электрического момента каждого диполя на две части — параллельную нормальной ориентации ($\mu\cos\theta$) и перпендикулярную к ней ($\mu\sin\theta$).

получаем

$$\frac{d^2\theta_n}{dt^2} = -p^2\left(\theta_n + \frac{\theta_{n+1}+\theta_{n-1}}{4}\right). \tag{17}$$

Мы решим эти уравнения посредством обычного предположения для бегущих волн:

$$\theta_n = Ae^{i(\alpha n-\omega t)}. \tag{18}$$

Подставляя (18) в (17) получаем:

$$+\omega^2 e^{i\alpha n} = p^2 e^{i\alpha n} + \frac{1}{4}\left(e^{i\alpha(n+1)} + e^{i\alpha(n-1)}\right)\Big],$$

т. е.

$$\omega^2 = p^2\left(1+\frac{1}{2}\cos\alpha\right). \tag{18a}$$

Это уравнение определяет круговую частоту колебаний как функцию «волнового числа» $k=\alpha/a=2\pi/\lambda$ (λ — длина волны). Максимальное значение $\omega\left(=\sqrt{\frac{3}{2}}\cdot p\right)$ соответствует случаю $\lambda=\infty$, минимальное значение $(=p/\sqrt{2})$ — случаю $\lambda=2a$; наименьшая длина волны равняется следовательно удвоенному расстоянию между центрами двух соседних диполей.

Формулы (18) и (18а) остаются верными также и в случае конечной дипольной цепочки, если представлять последнюю в виде замкнутого многоугольника (или «циклической» цепочки). Если число диполей равно g, то α может принимать значения

$$\alpha = \frac{2\pi r}{g},$$

где r целое число, лежащее между $g/2$ и $-g/2$ (это соответствует распространяющимся вправо и влево волнам с длинами $\lambda_r = ag/r$).

Значение θ_n можно при этом представить в виде

$$\theta_n = \sum_r A_r e^{i(\alpha_r n-\omega_r t)} \tag{19}$$

(причем, разумеется, надо принимать в расчет лишь вещественную часть выражения, стоящего справа).

Потенциальная энергия всей решетки (цепочки) выражается, согласно (16а), формулой (постоянные члены опущены)

$$U = \frac{\mu^2}{a^3}\left[\sum_n 2\theta_n^2 + \frac{1}{2}\sum_n \theta_n(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})\right]. \tag{20}$$

Для определения ее временнóго среднего значения нужно, согласно (19), произведение $\theta_n\theta_n$ и $\theta_n(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})$ заменить через $\theta_n^*\theta_n$ и $\theta_n^*(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})$ и разделить пополам (θ_n^* — величина комплексно-сопряженная с θ_n).

После простых вычислений получается:

$$\overline{U} = \frac{\mu^2 g}{a^3}\sum_r A_r^* A_r\left(1+\frac{1}{2}\cos\alpha_r\right). \tag{20a}$$

Это выражение составляется аддитивно из членов, соответствующих отдельным нормальным колебаниям всей цепочки.

Удвоенное значение каждого из членов представляет собой полную (потенциальную и кинетическую) энергию соответствующего нормального колебания. Так как среднее значение этой энергии при тепловом равновесии должно быть равно kT (T — абсолютная температура), то при переходе к статистическим средним значениям получается:

$$\frac{2\mu^2}{a^3} g |\bar{A}_2|^2 (1 + \frac{1}{2}\cos\alpha_r) = kT. \tag{21}$$

Отсюда можно легко рассчитать статистическое среднее величины $\overline{\theta_n^2}$. А именно, по (18), имеем:

$$\overline{\theta_n^2} = \frac{1}{2}\overline{\theta_n^* \theta_n} = \frac{1}{2}\sum_r \overline{A_r^* A_r}, \text{ т. е. } \overline{\theta_n^2} = \frac{a^3}{2\mu^2}\frac{kT}{g}\sum_r \frac{1}{2+\cos\alpha_r}. \tag{21а}$$

Сравним эту формулу с той, которая получается из изложенной выше теории для случая низких температур. В этом случае (т. е. при $a_0\eta \gg 1$):

$$f(a) \approx 1 - \frac{1}{a}, \quad (a = a_0\eta)$$

и, следовательно, по формуле (15а)

$$\eta = 1 - \frac{kT}{\mu E_0 \eta}.$$

Если положить здесь

$$\eta = \overline{\cos\theta} \approx 1 - \frac{\overline{\theta^2}}{2},$$

то получается:

$$\frac{1}{2}\overline{\theta^2} = \frac{kT}{\mu E_0\left(1 - \frac{\overline{\theta^2}}{2}\right)}, \text{ т. е. } \overline{\theta^2} = \frac{2kT}{\mu E_0\left(1 - \frac{kT}{\mu E_0}\right)},$$

или (если отбросить члены второго порядка относительно $\frac{kT}{\mu E_0}$):

$$\overline{\theta^2} = \frac{2kT}{\mu E_0}. \tag{22}$$

Далее, учитывая лишь действие со стороны ближайших молекул, нужно положить:

$$E_0 = \frac{4\mu}{a^3}.$$

Мы получаем, таким образом,

$$\overline{\theta^2} = \frac{a^3}{2\mu^2} kT.$$

Этот результат отличается от (21а) множителем

$$\frac{1}{g}\cdot\sum_r \frac{1}{2+\cos\alpha_r},$$

который лишь немногим меньше единицы.

Следовательно, практически, между методом ориентации *отдельных* диполей в «эффективном» поле $E = E_0\eta$ и строгим (но пригодным лишь для низких температур) методом дипольных вращательно-колебательных волн имеет место полное совпадение.

Приближенная теория, основывающаяся на формулах (15) и (15а), может быть проконтролирована точной теорией лишь в случае низких температур, т. е. практически при почти полной ориентации.

Поскольку эта приближенная теория не принимает в расчет кинетической энергии вращательного движения, вопрос о том, можно или нельзя говорить о свободном вращении молекул, в духе представления Паулинга, при исчезновении правильной ориентации, т. е. при температурах выше точки превращения, остается открытым.

Существуют, однако, весьма веские возражения косвенного характера против этого представления.

Прежде всего, исчезновение *среднего значения* ориентирующего поля для всего кристалла означает лишь исчезновение дальнего порядка в ориентации молекул, другими словами, правильного чередования их ориентаций на больших расстояниях. Мы знаем, однако, из теории бинарных решеток, что изчезновение дальнего порядка может происходить при сохранении значительной степени *ближнего порядка.* В рассматриваемом случае этот ближний порядок должен выражаться в том, что молекулы, окружающие данную молекулу, имеют по отношению к ней *преимущественно* те же самые ориентации, как и при наличии полного порядка.

Мы приходим, таким образом, к заключению, что при «дезориентации» дипольных молекул в кристалле типа HCl они, вообще говоря, не переходят к свободному вращению, но, как правило, продолжают совершать вращательные качания около равновесных направлений, распределенных по узлам решетки беспорядочным образом, но так, что равновесная ориентация каждой молекулы определяется результирующим электрическим полем F окружающих ее молекул. Заметим, что это неправильно распределенное ориентирующее поле может сохранить такой же порядок величины, как и ориентирующее поле E в совершенно упорядоченной решетке.

Правильность изложенной точки зрения подтверждается тем, что аномалия теплоемкости, связанная с дезориентацией молекул, сопровождается в случае HCl, а также ряда других веществ, *повышением* теплоемкости над первоначальным уровнем а не ее понижением. Между тем, согласно паулинговской теории ориентационного испарения, теплоемкость должна была бы резко уменьшиться (на 2 кал. на грамм-молекулу), вследствие исчезновения потенциальной энергии, связанной с вращательными качаниями молекул в упорядоченной решетке. Тот факт, что теплоемкость после превращения не только не убывает, но даже иногда оказывается несколько повышенной, свидетельствует о том, что характер теплового движения молекул не меняется. Что касается повышения теплоемкости, то оно объясняется прогрессирующим уменьшением ближнего порядка, который начинает нарушаться лишь вблизи температуры перехода (дипольные решетки в этом отношении сходны скорее с ионными решетками, чем с бинарными решетками нейтральных атомов; изменение ориентировки одной из молекул связано в них с значительным повышением потенциальной энергии и потому осуществляется лишь в незначительной степени до тех пор, пока в решетке сохраняется дальний порядок).

Основное отличие рассматриваемого процесса превращения от обыкновенного плавления заключается в том, что оно происходит не при вполне определенной температуре, а в некотором интервале температур, иногда, впрочем, чрезвычайно узком (несколько сотых долей градуса), соответственно чему изменение энергии тела проявляется не в форме скрытой теплоты перехода, а в форме резкого максимума теплоемкости. При этом площадь аномалии на кривой теплоемкости $\left(\int \Delta C\, dT\right)$ соответствует скрытой теплоте превращения.

Под температурой превращения, или «λ-точкой», подразумевается обычно температура, для которой теплоемкость достигает максимального значения. В некоторых случаях последняя возрастает при этом до бесконечности по закону

$$\Delta C \sim \frac{1}{\sqrt{T_0 - T}},$$

который был выведен термодинамически из весьма общих соображений Л. Д. Ландау.[1] Это возрастание теплоемкости, как показывают последние экспериментальные исследования, связано с аномальным возрастанием коэффициента теплового расширения кристалла при приближении к λ-точке (что̀ косвенным образом обусловливается уменьшением сил сцепления вследствие быстрого возрастания дезориентации молекул). Согласно общей теории переходов второго рода (гл. VII, § 6), коэффициент теплового расширения и коэффициент сжимаемости кристалла должны изменяться вблизи λ-точки по закону того же типа, как и теплоемкость.

Заметим, что аномалия теплоемкости сглаживается, если к кристаллу примешать небольшое количество постороннего вещества. Так, например, в случае метана (CH_4) она становится почти незаметной при примеси 14% аргона. Интересно также отметить, что температура превращения T_0 зависит от внешнего давления примерно таким же образом, как и в случае обыкновенного плавления.

§ 5. Поляризация дипольных кристаллов и жидкостей во внешнем электрическом поле

Выше было сказано, что тепловое вращательное движение в дезориентированном кристалле HCl сохраняет тот же характер вращательных качаний около некоторых равновесных ориентаций, как и в совершенно упорядоченном кристалле. Однако эти неправильно распределенные равновесные ориентации не остаются неизменными, так же как не остаются неизменными положения равновесия, около которых совершают свои трансляционные колебания атомы жидкостей, а до некоторой степени и твердых тел. Поколебавшись некоторое время τ' около одной и той же ориентации, данная молекула может совершить резкий поворот и перейти к колебаниям около некоторой новой ориентации, от которой исходная ориентация отделяется более или менее сильно выраженным максимумом потенциальной энергии. Такого рода переходы осуществляются различными молекулами, вообще говоря, не вполне независимо друг от друга. Так же, однако, как и в случае трансляционного движения, мы можем трактовать их как «индивиду-

[1] L. Landau, Sow. Phys. 11, 26, 1937.

альные» повороты и определить среднюю длительность колебаний молекулы около одной и той же ориентации формулой (1):

$$\tau' = \tau'_0 e^{\frac{U'}{kT}}, \tag{23}$$

где τ'_0 — обозначает период колебаний, а U' — некоторую «энергию активации», аналогичную диффузионной энергии в случае поступательного движения.

Между обоими случаями имеется, однако, весьма существенное различие. Оно заключается в том, что элементарные угловые перемещения молекул, в противоположность элементарным трансляционным перемещениям атомов при диффузии, отнюдь *нельзя считать малыми.* Наоборот, вполне естественно думать, что ось молекулы может резко менять свое направление, поворачиваясь сразу на 90° или даже на 180°. Поэтому в случае вращательного движения молекул в кристаллах выше температуры «ориентационного плавления» (а равным образом и в жидкостях) *не имеет смысла говорить о диффузии.*

Коэффициент вращательной диффузии мог бы быть определен по формуле:

$$D' = \frac{\overline{\delta'^2}}{4\tau'}, \tag{23a}$$

где δ'^2 обозначает среднее значение квадрата угла поворота, а множитель 4 в знаменателе соответствует двухмерному характеру вращательного движения оси молекулы, которое можно изобразить движением точки пересечения этой оси со сферой единичного радиуса по поверхности этой сферы. С помощью этого представления можно было бы свести вращательную или ориентационную диффузию к поступательной или трансляционной, если бы понятие диффузии вообще имело смысл применительно к вращательному движению. Этот смысл оно несомненно имеет в случае *частиц коллоидных растворов,* к которым эйнштейновская теория вращательной диффузии была с успехом применена Перреном с целью определения больцмановой постоянной k. При этом момент силы M, испытываемый подобными частицами со стороны жидкости, в которой они вращаются с угловой скоростью ω, может быть определен по формуле Стокса:

$$M = 8\pi a^3 \eta\omega, \tag{24}$$

где a обозначает радиус частицы, а η коэффициент вязкости жидкости.

Отношение

$$\frac{\omega}{M} = \frac{1}{8\pi a^3 \eta} = q'$$

играет роль коэффициента подвижности для поступательного диффузионного движения и должно быть связано с вращательным коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$q' = \frac{D'}{kT}. \tag{24a}$$

Это соотношение было экспериментально проверено Перреном и привело к тому же самому значению постоянной k, как и аналогичное соотношение для поступательного движения коллоидных частиц.

В 1912 г. Дебай попытался применить те же самые «полумакроскопические» представления о вращательной диффузии к дипольным жидкостям, трактуя молекулы последних как коллоидные шарики перреновских эмульсий.[1] При этом, в случае внешнего электрического поля неизменной величины и направления (E) для поляризации жидкости, т. е. электрического момента единицы объема J, получается обычное ланжевеновское соотношение

$$J = J_0 f\left(\frac{\mu E}{kT}\right), \quad (J_0 = \mu N), \tag{25}$$

сводящееся при $\mu E \ll kT$ к формуле:

$$J = \frac{N\mu^2 E}{3kT}. \tag{25a}$$

Применение диффузионного метода позволило, однако, Дебаю обобщить это соотношение на случай *гармонически колеблющегося электрического поля.* Представляя последнее в комплексной форме $E = E_0 e^{i\omega t}$, Дебай получил с точностью до величин первого порядка относительно E:

$$J = \frac{N\mu^2}{3kT} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau'}, \tag{26}$$

где τ' обозначает «время релаксации», определяемое формулой:

$$\tau' = \frac{1}{2kTa'} = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT} \tag{26a}$$

или, согласно (24a),

$$\tau' = \frac{1}{2D'}. \tag{26b}$$

Дебаевское «время релаксации» совпадает с тем, которое определяется через коэффициент вращательной диффузии по формуле (23a), если положить

$$\overline{\delta'^2} = 2,$$

что соответствует элементарному повороту молекул на угол порядка 90°.

Этот результат свидетельствует о внутренней противоречивости теории Дебая в применении к жидкостям, точнее, о неприменимости в этом случае представления о вращательной диффузии. Мы должны себе представить, что в жидкостях, так же как и в кристаллах дипольных веществ выше температуры ориентационного плавления, молекулы совершают вращательные качания около некоторых равновесных ориентаций, которые скачкообразно изменяются столь резко, что о диффузии не может быть и речи. Вместе с тем отпадает и возможность описывать силу, испытываемую при вращении какой-либо молекулой жидкости со стороны окружающих, как силу трения, пропорциональную угловой скорости. Сила эта в каждый момент времени сводится к *внутреннему ориентирующему электрическому* полю F, направление которого беспорядочно распределено в пространстве и скачкообразно изменяется во времени, сохраняя неизменное направление в среднем в течение времени τ'.

[1] Дебай и Зак. Теория электрических свойств молекул. ОНТИ, 1936.

В 1935 году Дебай перестроил теорию поляризации дипольных жидкостей на основе последнего представления.[1] При этом в случае слабого постоянного внешнего поля E он получил вместо прежней формулы (25а) формулу:

$$J = \frac{N\mu^2}{3kT} E \cdot R\left(\frac{\mu F}{kT}\right), \tag{27}$$

где R представляет собой «редукционный множитель»

$$R(x) = 1 - f^2(x), \tag{27а}$$

а $f(x)$ обозначает ланжевеновскую функцию $\operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}$.

Эта новая теория Дебая устранила существенное противоречие между значением дипольного момента молекул μ, определенного для одного и того же вещества в газообразном состоянии с помощью той же самой формулы (25а) (с учетом различия в числе частиц N в единице объема и в напряженности «эффективного» внешнего поля **E**, которое равно сумме среднего поля E и лорентцова поля $\frac{4\pi}{3} J$). Значение μ, определяемое по формуле (25а), для жидкостей всегда оказывалось значительно меньшим, чем для тех же веществ в газообразном состоянии. С точки зрения новой теории Дебая дело объясняется тем, что в случае жидкостей мы получаем в формуле (25а) не величину μ^2, а *произведение ее на редукционный множитель*:

$$R\left(\frac{\mu F}{kT}\right).$$

Таким образом, оказывается возможным определить значение отношения $\frac{\mu F}{kT}$, т. е., следовательно, величину внутреннего ориентирующего поля F. Для последнего получаются при этом очень большие значения порядка 100 мл. *V/см*, что соответствует, примерно, напряженности электрического поля дипольной молекулы с моментом $\mu \approx 10^{-18}$ на расстоянии порядка 10^{-8} *см* (расстояние между соседними молекулами в жидкости).

Далее, новая теория Дебая позволяет объяснить расхождение между значениями дипольного момента μ, которые получались из приближенной формулы (25а), представляющей собой первый член в разложении функции (25) в ряд по степеням $\frac{\mu F}{kT}$, и из следующего члена этого разложения (пропорционального E^3), без учета внутреннего поля.

Сущность новой теории Дебая сводится к определению того смещения, которое обусловливается присоединением к внутреннему полю **F** внешнего поля **E**. При этом непостоянство во времени направления **F** для каждой данной молекулы никакой роли не играет: формулу (27а), например, можно вывести, исходя из предположения, что поле **F** остается неизменным по величине и направлению для каждой молекулы и неправильно меняется не во времени, а в пространстве, при переходе от одной молекулы к другой. Внешнее поле **E** вместе с внутренним полем **F**, действующим на данную молекулу, складывается в резуль-

[1] **P. Debye**, Phys. Zs. **36**, 100, 1935.

тирующее поле $\mathbf{F}'=\mathbf{F}+\mathbf{E}$. Равновесная ориентация образует при этом с F угол φ, который определяется из условия:

$$F\mu\sin\varphi = E\mu\sin\theta',$$

где $\theta'=\theta-\varphi$ есть угол между $\mathbf{F}'$ и $\mathbf{E}$ (рис. 45). Поскольку $F\gg E$, θ' в этом уравнении можно отождествить с θ, а изменение электрического момента можно представить посредством дополнительного момента величины

$$\mu\sin\varphi = \mu\frac{E}{F}\sin\theta,$$

перпендикулярного к $\mathbf{E}$. Так как при усреднении по всем направлениям $\mathbf{F}$ остается лишь слагающая этого дополнительного момента в направлении $\mathbf{E}$, то для получения среднего значения электрического момента в направлении $\mathbf{E}$ нужно предыдущее выражение умножить еще раз на $\sin\theta$ и множитель $\sin^2\theta$ заменить его (пространственным) средним значением. Таким образом мы получим для поляризации выражение

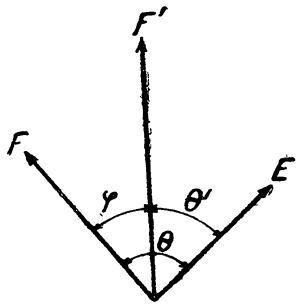


Рис. 45

$$J=\frac{2}{3}N\mu\frac{E}{F}, \qquad (28)$$

которое совпадает с дебаевским выражением (27) в случае (имеющем место для воды) $\mu F\gg kT$; при этом $R\left(\frac{\mu F}{kT}\right)$ можно заменить через $\frac{2}{\left(\frac{\mu F}{kT}\right)}$, и формула (27) сводится к простому виду (28).

Этот результат показывает, что новая теория Дебая учитывает лишь чисто статический эффект внутренних сил, никак не принимая в расчет характерного для жидкостей изменения равновесных ориентаций во времени.

Мы видим, далее, что при $E\ll F$ и $\mu F\gg kT$ тепловое движение для рассматриваемой части поляризации совсем несущественно.

Для получения температурного эффекта мы рассмотрим вышеприведенные соотношения несколько точнее. Обозначим угол между вектором $\mathbf{F}'$ и моментом μ (колеблющегося) диполя через δ. Слагающая μ по направлению $\mathbf{F}$, следовательно, равна $\mu\cos(\theta'-\delta)$.

Статистическое среднее $\sin\delta$ равно нулю, в то время как для малых амплитуд колебаний (не слишком высокие температуры) $\overline{\cos\delta}=1-\frac{\overline{\delta^2}}{2}$. Так как

$$\mu F'(1-\cos\delta)\approx\mu F'\frac{\delta^2}{2}$$

представляет соответствующую потенциальную энергию и так как ее статистическое среднее для двухмерного осциллятора равно kT, то, пренебрегая разницей между F' и F, мы получаем:

$$\frac{\overline{\delta^2}}{2}=\frac{kT}{\mu F}.$$

Далее, мы имеем

$$\cos\theta' = \cos(\theta - \varphi) = \cos\theta\cos\varphi + \sin\theta\sin\varphi$$

или, так как в первом приближении $\sin\varphi = \sin\theta \cdot \frac{E}{F}$,

$$\overline{\cos\theta'} = \overline{\sin^2\theta} \cdot \frac{E}{F} = \frac{2E}{3F},$$

причем имеется в виду среднее значение $\cos\theta'$ в предположении равной вероятности всех направлений **F**.

Следовательно,

$$\mu_E = \mu\,\overline{\cos\theta'}\,\overline{\cos\delta} = \frac{2}{3}\,\mu\frac{E}{F}\left(1 - \frac{kT}{\mu F}\right),$$

т. е.

$$J = \frac{2}{3}N\mu\frac{E}{F}\left(1 - \frac{kT}{\mu F}\right), \tag{28a}$$

что представляет собой аппроксимацию дебаевской формулы (27) для высоких температур.

При расчете поляризации дипольных веществ как в жидком, так и в твердом состоянии, согласно новой теории Дебая, помимо статистического эффекта, рассмотренного выше, необходимо было бы также учесть и «кинетический» эффект, т. е. спорадическое скачкообразное изменение равновесной ориентации молекул с течением времени. При малости этих изменений получается результат, аналогичный движению ионов в жидком или твердом электролите, т. е. преимущественное перемещение равновесных ориентаций в сторону внешнего поля (совершенно независимо от поля внутреннего).

Поскольку, однако, в действительности элементарные повороты молекулярных осей велики, этот эффект не играет никакой роли, по крайней мере в случае *постоянного* внешнего поля.

В случае переменного поля $E = E_0 e^{i\omega t}$ он проявляется в виде спорадического срыва колебательного режима, создаваемого этим полем при исходном направлении внутреннего поля; после резкого изменения последнего вращательные качания молекулы начинаются снова, чтобы вновь оборваться при следующем изменении направления поля F.

Совершенно аналогичные условия имеют место при раскачивании электронных колебаний в атомах и молекулах газа. При этом столкновения между молекулами играют ту же роль, как и резкие изменения равновесной ориентации в рассматриваемом случае. Аналогия эта дополняется тем обстоятельством, что распределение нарушений колебательного движения во времени следует в обоих случаях одному и тому же закону: при средней длительности свободного пробега молекул в газе τ', вероятность того, что молекула не испытает столкновения за время, равное или большее t', выражается формулой

$$e^{-\frac{t'}{\tau'}}, \tag{29}$$

непосредственно вытекающей из формулы Клаузиуса § 2 главы X для распределения длин свободных пробегов.

Этим же самым выражением определяется распределение длительностей колебаний молекул жидкости (или кристалла выше температуры

ориентационного плавления) около тех или иных равновесных ориентаций, при средней длительности τ' одной из них.

Лоренц показал, что столкновения между молекулами оказываются эквивалентными в среднем *непрерывно действующей* силе трения $-\frac{1}{q'}v$, где v — скорость колеблющейся частицы (электрона), причем «коэффициент трения» $\frac{1}{q'}$ равен $\frac{2m}{\tau}$ (m — масса электрона). Этот результат может быть установлен следующим образом.

Ради простоты мы будем трактовать молекулы как *изотропные гармонические осцилляторы* с собственной частотой колебаний $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$.

Уравнение движения подобного осциллятора при отсутствии сил трения имеет вид:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}$$

(e — заряд электрона). В промежутке времени между двумя последовательными столкновениями (добавочный) электрический момент осциллятора $p = ex$ можно, следовательно, представить как функцию времени формулой

$$p = \alpha e^{i\omega t} + \alpha' e^{i\omega_0 t} + \alpha'' e^{-i\omega_0 t}, \tag{30}$$

где для сокращения положено

$$\alpha = \frac{e^2 E^0}{(\omega_0^2 - \omega^2) m}. \tag{30a}$$

Что касается коэффициентов α', α'', то мы выберем их таким образом, чтобы в «начальный» момент времени $t_0 < t$, p и $\frac{dp}{dt}$ обращались в нуль. Этот момент времени соответствует предшествующему столкновению, при котором осциллятор был приведен в состояние покоя. Следовательно, имеем:

$$\alpha e^{i\omega t_0} + \alpha' e^{i\omega_0 t_0} + \alpha'' e^{-i\omega_0 t_0} = 0,$$

и

$$\frac{\omega}{\omega_0} \alpha e^{i\omega t_0} + \alpha' e^{i\omega_0 t_0} + \alpha'' e^{-i\omega_0 t_0} = 0$$

откуда

$$\alpha' = -\frac{\alpha}{2}\left(1 + \frac{\omega}{\omega_0}\right) e^{i(\omega - \omega_0) t_0},$$

$$\alpha'' = -\frac{\alpha}{2}\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right) e^{i(\omega + \omega_0) t_0},$$

Положив $t - t_0 = t'$ получаем, согласно (30),

$$p = \alpha e^{i\omega t}\left[1 - \frac{\omega_0 + \omega}{2\omega_0} e^{i(\omega_0 - \omega) t'} - \frac{\omega_0 - \omega}{2\omega_0} e^{-i(\omega_0 + \omega) t'}\right]. \tag{31}$$

Представляемые этой формулой колебания можно трактовать как наложение трех колебаний с *одинаковой* частотой $\frac{\omega}{2\pi}$, амплитуды которых не являются постоянными, а колеблются с частотами

$$0, \quad \frac{\omega_0 - \omega}{2\pi}, \quad \frac{\omega_0 + \omega}{2\pi}.$$

Чтобы лучше уяснить себе характер этого процесса, рассмотрим частный случай $t_0 = 0$. Переходя к вещественным значениям, получаем

$$p = \alpha(\cos\omega t - \cos\omega_0 t) = 2\alpha \sin\frac{\omega_0 - \omega}{2} t \sin\frac{\omega_0 + \omega}{2} t. \tag{31a}$$

Формула (31a) определяет *биения*, которые можно рассматривать как гармонические колебания с частотой $\frac{\omega_0 + \omega}{4\pi}$, амплитуда которых, в свою очередь, колеблется с относительно малой — особенно вблизи резонанса — частотой $\frac{\omega_0 - \omega}{4\pi}$ (рис. 46).

Заметим, что амплитуда, возрастая от своей первоначальной величины, равной нулю, достигает максимального значения 2α за промежуток времени $T = \frac{2\pi}{(\omega_0 - \omega)}$, затем опять падает до нуля, и т. д. В случае резонанса ($\omega = \omega_0$) $T = \infty$, т. е. амплитуда должна непрерывно

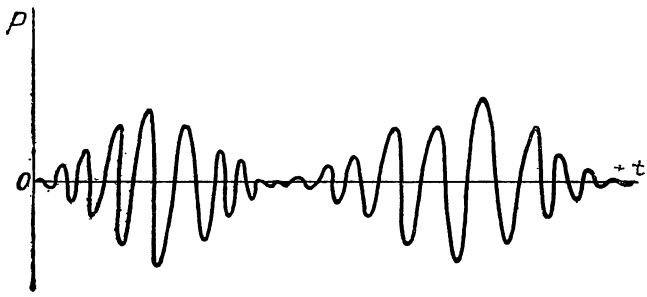


Рис. 46.

возрастать, а именно, как легко видеть, пропорционально времени.

В самом деле, в этом случае из (31a) получаем:

$$p = \lim_{\omega\to\omega_0} \frac{2e^2 E_0 \sin\frac{\omega_0 - \omega}{2} t \sin\frac{\omega_0 + \omega}{2} t}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{e^2 E_0}{m\omega_0} \sin\omega_0 t \lim \left(\frac{\sin\frac{\omega_0 - \omega}{2} t}{\omega_0 - \omega} \right),$$

т. е.

$$p = \frac{e^2 E_0}{2m\omega_0} t \sin\omega_0 t. \tag{31b}$$

Механизм затухания вследствие столкновений состоит в торможении или уничтожении, после каждого столкновения, биений описанного типа. Вблизи резонансной частоты эти биения «умертвляются» уже в своей начальной стадии. Чтобы определить среднее значение электрического момента большого количества молекул для одного и того же момента времени t, необходимо вычислить среднее значение выражения (31) для различных значений времени t', протекшего с момента последнего столкновения. Вероятность того, что последнее столкновение имело место в промежуток времени между t' и $t' + dt'$, равна, согласно (29a),

$$\left| de^{-\frac{t'}{\tau'}} \right| = e^{-\frac{t'}{\tau'}} \frac{dt'}{\tau'}.$$

Мы должны умножить (31) на это выражение и проинтегрировать по t' от 0 до ∞. При этом, согласно известной формуле

$$\int_0^\infty e^{-(x+iy)t}\,dt = \frac{1}{x+iy}, \quad (x>0),$$

получаем:

$$p = \frac{e^2}{m}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2-\omega^2}\left[1 - \frac{\omega_0+\omega}{2\omega_0}\frac{1}{1-i(\omega_0-\omega)\tau'} - \frac{\omega_0-\omega}{2\omega_0}\frac{1}{1+i(\omega_0+\omega)\tau'}\right]$$

или, окончательно, после элементарных вычислений:

$$\overline{p} = \frac{e^2}{m}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{\left(\omega_0^2+\frac{1}{\tau'^2}\right)-\omega^2+2i\frac{\omega}{\tau'}}. \tag{32}$$

Это выражение совпадает с тем, которое получается для вынужденных колебаний гармонического осциллятора при наличии непрерывно действующей силы трения $-\frac{2m}{\tau'}\frac{dx}{dt}$. В самом деле, мы имеем при этом:

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\omega_0^2 x+\frac{2}{\tau'}\frac{dx}{dt} = \frac{e}{m}E_0 e^{i\omega t}$$

или, полагая $x = x_0 e^{i\omega t}$ и $ex = p$, получаем:

$$p = \frac{e^2}{m}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2-\omega^2+2i\frac{\omega}{\tau'}}.$$

Единственное отличие этого выражения от предыдущего заключается в замене $\omega_0^2+\frac{1}{\tau^2}$ на ω_0^2. Оно не имеет практического значения, так как время τ' очень велико по сравнению с периодом собственных колебаний $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0} = \frac{2\pi}{\omega_0}$.

Полагая $\frac{1}{\tau'} = \omega'$, можно переписать формулу (32) в виде:

$$p = \beta\frac{E}{1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}+2i\frac{\omega\omega'}{\omega_0^2}}, \tag{32a}$$

где коэффициент

$$\beta = \frac{e^2}{m\omega_0^2}$$

определяет (добавочный) электрический момент, создаваемый постоянным полем ($\omega = 0$).

Отсюда следует, что зависимость поляризации от частоты колебаний внешнего поля определяется множителем

$$\frac{1}{1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}+2i\frac{\omega\omega'}{\omega_0^2}}.$$

Так как этот результат не зависит от специальных свойств осциллятора, мы можем применить его к вынужденным колебаниям тех гармонических осцилляторов, которыми являются молекулы дипольной жидкости.

Мы получаем при этом для поляризации единицы объема жидкости вместо формулы (28) следующее выражение:

$$J=\frac{2}{3}\frac{N\mu}{F}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}+2i\frac{\omega\omega'}{\omega_0^2}}. \tag{33}$$

При $\omega_0 \gg \omega' \gg \omega$ оно сводится к выражению:

$$J=\frac{2}{3}\frac{N\mu}{F}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{1+2i\frac{\omega\omega'}{\omega_0^2}}, \tag{33a}$$

совпадающему в отношении зависимости от частоты колебаний ω с формулой (26) старой дебаевской теории.

Отметим, что частота собственных колебаний может быть выражена через F и момент инерции молекулы A по формуле

$$\omega_0=\sqrt{\frac{\mu F}{A}},$$

так что выражение (33) можно переписать в виде:

$$J=\frac{2}{3}\frac{N\mu^2}{A}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2-\omega^2+2i\omega\omega'}, \tag{33b}$$

При выводе этой формулы мы предполагали, что внутреннее поле F, а следовательно и частота собственных колебаний ω_0 имеют одинаковое значение для всех молекул. Это предположение не может, конечно, соответствовать действительности, так как при каждом изменении равновесной ориентации, т. е. направления поля F, должна, вообще говоря, меняться и величина поля. Не останавливаясь на количественном учете этого обстоятельства, заметим лишь, что оно имеет существенное значение для определения диэлектрической постоянной дипольных веществ в переменном электрическом поле и, в особенности, *диэлектрических потерь*, характеризуемых мнимой частью этой диэлектрической постоянной.

Изложенные результаты применимы не только к дипольным жидкостям, но, как уже неоднократно указывалось выше, и к твердым телам выше температуры ориентационного плавления. Они могут быть распространены, впрочем, и на случай кристаллов со строго упорядоченным распределением молекулярных ориентаций. При этом, однако, величина ω', характеризующая затухание колебаний, резко уменьшается, так как причиной этого затухания является не изменение равновесной ориентации молекул, а связь их вращательных качаний с трансляционными колебаниями; кроме того, рассматриваемый переход («ориентационная кристаллизация») должен сопровождаться возрастанием величины внутреннего поля, т. е., следовательно, резким уменьшением поляризуемости (или диэлектрической постоянной).

Эти результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными данными (которым они, однако, резко не соответствуют

в отношении порядка величины диэлектрических потерь при высоких частотах). Так, например, диэлектрическая постоянная кристаллов HCl уменьшается с 14 до 2,5 при переходе через «λ-точку» от более высоких температур к менее высоким. Аналогичная картина наблюдается при замерзании многих полярных жидкостей, например, воды. Следует, однако, подчеркнуть, что при замерзании воды диэлектрическая постоянная ее не сразу уменьшается от значения 81 до значения 3, обычно приписываемого льду, но сначала даже несколько возрастает (примерно до 150), достигая нормального значения лишь при температуре — 20° С.[1]

§ 6. Строение жидкостей и теория плавления

Типичным — точнее, термодинамически равновесным — состоянием твердых тел является состояние *кристаллическое*, характеризуемое правильным расположением частиц. Эта правильность, как мы видели выше, нарушается лишь в незначительной степени при приближении к точке плавления вследствие образования дырок, или диссоциированных атомов. В случае относительно простых тел, к которым относились соображения предыдущих параграфов, аморфное твердое состояние до сих пор не удавалось осуществить. При постепенном охлаждении соответствующих жидкостей последние — иногда после довольно значительного переохлаждения — обязательно закристаллизовываются.

Прерывный характер процесса кристаллизации связывался до последнего времени с представлением о том, что жидкости, даже в непосредственной близости к температуре кристаллизации, совершенно лишены какой-либо правильности в своей структуре, т. е. в смысле расположения своих частиц (атомов, ионов, молекул) столь же аморфны, как и газы.

Это представление подкреплялось тем сближением между жидким и газообразным состоянием, которое было осуществлено теорией Ван-дер-Ваальса и которое прочно укоренилось в физике за последние десятилетия.

Но если верно то, что, *с точки зрения теплового движения*, жидкости при понижении температуры (или уменьшении объема) постепенно переходят из чисто газообразного состояния в состояние все более и более «твердообразное», то представление о том, что в отношении своей *структуры* они при этом остаются совершенно аморфными, т. е. абсолютно «газоподобными», становится более чем сомнительным.

Поскольку от совершенно свободного, кочевого движения при высоких температурах и больших объемах частицы жидкости переходят к все более оседлому образу жизни, сводящемуся к колебаниям около все реже и реже меняющихся положений равновесия, эти положения равновесия должны постепенно приобретать все большую и большую правильность, приближающуюся к той правильности, которая характеризует расположение частиц — или, вернее, их положений равновесия — в идеальных кристаллических телах.

Таким образом, мы, естественно, приходим к мысли, что *представление о полной аморфности жидкостей является лишь идеализацией*, относящейся к предельному случаю очень высоких температур (близких к критической) и больших объемов, и что — при понижении

[1] Настоящий параграф был написан еще в 1937 г. Новейшее развитие вопроса о поляризации дипольных тел изложено в статье автора и А. И. Губанова, УФН, **24**, 68, 1940.

температуры или при уменьшении объема — жидкости из газоподобных постепенно становятся «твердоподобными» не только в отношении характера своего теплового движения, но и в отношении возрастающей правильности своей структуры.

Это представление получило за последние два десятилетия непосредственное подтверждение в рентгенограммах, даваемых различными жидкостями, — как сложными (Стюарт), так и простыми (Кэзом, Дебай и Мекке, Берналь и Фаулер).[1] Так, например, исследование рентгенограмм жидкой ртути показывает, что атомы ее располагаются *приблизительно* таким же образом, как дробинки, насыпанные в стакан и прижимаемые друг к другу силой тяжести и давлением стенок. При этом, как известно, получается плотно упакованная структура, в которой каждая дробинка окружена 12 правильно расположенными соседями. Если бы относительное расположение атомов в жидкой ртути в точности совпадало с расположением дробинок в стакане, то по своей структуре жидкая ртуть ничем не отличалась бы от идеального кристаллического тела с соответствующей гексагональной решеткой.

В действительности, однако, рентгенограмма ртути (так же, как и всех других жидкостей) состоит не из отдельных пятен, соответствующих определенно ориентированным кристаллическим плоскостям, но из нескольких кругов, напоминая в этом отношении рентгенограммы кристаллических порошков или микрокристаллических тел, состоящих из большого числа мелких кристалликов со всевозможными ориентациями. Как известно, в последнем случае по ширине дифракционных кругов на рентгенограмме можно судить о размерах кристалликов. В случае рентгенограмм жидкостей эти круги оказываются более широкими, чем те, которые получились бы от совокупности кристалликов наименьших мыслимых размеров (например, состоящих из групп по 13 атомов — центрального и 12 соседей). Далее, ширина этих кругов увеличивается с увеличением угла рассеивания так, как если бы размеры кристалликов при этом сокращались.

Отсюда ясно, что жидкость не представляет собой ни монокристалла, ни агрегата мелких кристалликов определенной величины. Структура ее не является ни монокристаллической, ни микрокристаллической. Но, вместе с тем, она не является и чисто аморфной. *В последнем случае все положения атомов вокруг одного из них были бы равновероятными.* Анализ же рентгенограмм простых жидкостей и, в частности, ртути показывает, что первые несколько слоев атомов, окружающих какой-либо произвольно взятый атом, располагаются вокруг него *преимущественно* на тех же расстояниях, как и в монокристаллах, но с значительным *разбросом* (т. е. частью несколько ближе, частью несколько дальше, чем следовало бы).

Как показал Кратки, разброс этот быстро возрастает с увеличением расстояния, в соответствии с законом сложения случайных смещений, т. е. так, что среднее смещение атомов от тех положений, которые они должны были бы занимать по отношению к исходному в правильно построенной кристаллической решетке, возрастает пропорционально квадратному корню из расстояния, причем, согласно Принсу[2], распределение смещений около этого среднего или наиболее вероятного положения определяется гауссовым законом случайных ошибок.

---

[1] См.: В. И. Данилов. Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях. ОНТИ, 1935.

[2] Prins u. Zernicke, Zs. f. Phys. **41**, 148, 1927; Prins u. Petersen, Physica **3**, 147, 1936.

Такого рода структуру мы будем называть «псевдокристаллической» или «кристаллообразной».

Заметим, что степень кристаллообразности, определяемая средним значением «разброса» ближайших соседей исходного атома, уменьшается с понижением температуры, так что с приближением температуры к температуре кристаллизации жидкость становится все более и более кристаллообразной.

Сравнение кристаллообразной структуры жидкостей с кристаллической — точнее, с монокристаллической — структурой твердых тел можно провести с двух точек зрения, в зависимости от того, обращаем ли мы внимание на расположение атомов, далеких от исходного («дальний порядок») или близких к нему (ближний порядок). С первой точки зрения между структурами обоих типов существует качественное различие. В самом деле, в монокристалле правильность расположения сохраняется на сколь угодно больших расстояниях: при удалении от исходного атома вдоль любой прямой линии мы получаем ряд равноотстоящих друг от друга положений равновесия с одной и той же периодичностью на сколь угодно больших расстояниях. В кристаллообразной же структуре правильность расположения по отношению к исходному атому быстро исчезает по мере удаления от последнего, так что система кристаллических осей, проведенных от одного атома к трем из его соседей, по мере удаления от исходного атома не только деформируется неправильно, но и неправильно поворачивается (вот почему рентгенограммы жидкостей до некоторой степени похожи на рентгенограммы монокристаллических твердых тел).

Вопрос о порядке в расположении атомов простых тел в твердом (кристаллическом) и жидком состояниях представляет полную аналогию с вопросом о распределении ориентаций молекул в кристаллах ниже и выше температуры «ориентационного плавления». При обычном плавлении, так же как и при ориентационном, исчезает дальний порядок в расположении атомов, между тем как ближний порядок, частично нарушаемый еще до температуры плавления, вследствие диссоциации атомов и образования дырок, резко уменьшается, оставаясь, однако, еще весьма далеким от нулевого значения, к которому приближается лишь постепенно, по мере дальнейшего повышения температуры жидкости.

Этим постепенным и притом (как показывают рентгенограммы жидкостей) весьма быстрым возрастанием степени аморфизации жидкости с повышением температуры объясняется то обстоятельство (уже отмеченное выше), что *теплоемкость* жидкостей при температурах не слишком далеких от температуры кристаллизации (и при постоянном давлении) всегда бывает *больше* теплоемкости соответствующих твердых тел (у ртути, например, на несколько процентов, у олова — на 13, у свинца — на 25, а у воды — на 100%). Эта дополнительная теплоемкость соответствует прогрессирующей «аморфизации» кристаллообразной структуры жидкости, аморфизации, которая лишь *начинается при плавлении* (а не завершается им, как это принято думать обычно). Повышенная теплоемкость жидкостей соответствует энергии аморфизации, бо́льшая часть которой обнаруживается в виде скрытой теплоты плавления.

Другой характерной особенностью жидкостей, связанной с относительной рыхлостью их структуры, является, как показал Бриджмен, их аномально высокая сжимаемость: при обычных давлениях она превосходит сжимаемость твердых тел в несколько (до 15) раз. Эта повы-

шенная сжимаемость исчезает при давлениях, превышающих 2000 *ат*. Было бы интересно проследить, каким образом меняется при этом рентгенограмма жидкостей.

Необходимо отметить еще одно существенное обстоятельство. Кристаллообразная структура жидкостей не всегда совпадает по своему типу с кристаллической структурой соответствующих твердых тел. Так, например, ртуть в твердом состоянии кристаллизуется в виде ромбоэдрической решетки, а не в гексагональной решетке плотно упакованного типа, которая характеризует строение жидкой ртути.

Точно так же жидкая вода обладает структурой, аналогичной структуре кварца, тогда как льду присуща решетка тридимитного типа. Таким образом, плавление твердых тел бывает связано не только с аморфизацией исходной кристаллической решетки, но в ряде случаев и с изменением *типа* решетки, аналогичным аллотропическим модификациям в твердой фазе.

К вопросу о механизме плавления твердых тел или кристаллизации жидких тел можно подойти двояким образом.

Во-первых, можно использовать аналогию обычного плавления с ориентационным плавлением, рассмотренным в § 4, или с переходами бинарных сплавов из упорядоченного состояния в беспорядочное. Разница сводится к тому, что при обычном плавлении дальний порядок в расположении атомов исчезает почти внезапно, а не постепенно. Это различие не имеет, однако, принципиального значения, особенно в связи с существованием явлений «предплавления», о которых уже упоминалось выше (в § 7 главы IX), а также тем обстоятельством, что ширина температурного интервала, в котором наблюдается аномальное изменение теплоемкости, а также величина этого изменения колеблются в очень широких пределах для различных переходов, связанных с ликвидацией дальнего порядка того или иного рода.

Теория плавления может быть построена в форме, наиболее близкой к теории «разупорядочения» бинарных сплавов, если наряду с узлами кристаллической решетки принять во внимание «междоузлия», рассматривая их как «дырки», в которые могут перейти атомы. С этой точки зрения[1] кристалл одноатомного вещества можно рассматривать как бинарный сплав из атомов и дырок. Расстройство порядка осуществляется путем перестановки тех и других. При этом степень порядка, как ближнего, так и дальнего, может быть определена в зависимости от температуры совершенно таким же образом, как и в случае обыкновенных бинарных сплавов.

Вместо того, чтобы вводить в рассмотрение фиктивные дырки, образованные междоузлиями, можно использовать для построения теории плавления те реальные дырки, которые возникают в кристалле с повышением температуры благодаря частичной диссоциации решетки (см. § 2).[2] Явление плавления с этой точки зрения можно свести в основном к резкому возрастанию числа подобных дырок; с этим возрастанием связана скрытая теплота плавления и соответствующее увеличение объема тела.[3]

---

[1] Которая была развита Ленард-Джонсом (Proc. Roy. Soc. **169**, 317, 1939).

[2] В случае кристаллов с компактной структурой возможность перехода атомов в междоузлия представляется вообще сомнительной, так что нарушение правильности структуры может быть отнесено, главным образом, за счет образования дырок.

[3] Эта точка зрения была высказана автором в 1932 г. в одном неопубликованном докладе.

Для того чтобы объяснить *резкость* перехода, необходимо ввести предположение о том, что энергия «дыркообразования» V уменьшается с увеличением числа дырок N', подобно тому как уменьшается энергия нарушения порядка в бинарном сплаве с уменьшением степени дальнего порядка.

В рассматриваемом случае степень дальнего порядка может быть определена формулой

$$\eta = 1 - \frac{N'}{N},$$

где N — число атомов, $N + N'$ — общее число мест, как заполненных, так и пустых.

Считая энергию V линейной функцией η, т. е. полагая

$$V = V_0 \eta$$

и учитывая, что энтропия тела, содержащего N' дырок на N занятых мест, равна

$$S = k \lg \frac{(N + N')!}{N!\, N'!},$$

нетрудно притти к зависимости η от T такого же типа, как и в случае разупорядочения бинарных сплавов или ликвидации ферромагнетизма.

Для получения более резкой зависимости η от T можно воспользоваться несколько отличной схемой, основанной на рассмотрении не дальнего, а ближнего порядка.[1]

Мы будем исходить из рассмотрения кристалла, в котором каждый атом имеет z соседей. С повышением температуры часть этих соседей может заменяться дырками. Практически можно ограничиться учетом одной лишь дырки (наличие двух или более дырок вокруг одного и того же атома очень мало вероятно). Так как последняя может занимать любое из z мест, окружающих данный атом, то вероятность состояния, при котором в окружении последнего имеется одна дырка, выражается формулой:

$$P = \frac{ze^{-\frac{V_0}{kT}}}{1 + ze^{-\frac{V_0}{kT}}} \quad \text{или} \quad P = \frac{1}{1 + \frac{1}{z} e^{\frac{V_0}{kT}}}. \tag{34}$$

Величина

$$\xi = 1 - P = \frac{1}{1 + ze^{\frac{V_0}{kT}}}, \tag{34а}$$

представляющая собой вероятность отсутствия дырки, может при этом рассматриваться как мера ближнего порядка.

Если допустить, что

$$V = V_0 - V_1 P = (V_0 + V_1) - V_1 \xi,$$

где $V_1 > 0$, то уравнение (34) или (34а) позволяет определить P (или ξ) как функцию T. При этом получается кривая с резко выраженным

[1] Излагаемая ниже трактовка принадлежит С. Е. Бреслеру (ЖЭТФ, **9**, 711, 1939).

гистерезисом в определенном температурном интервале (T_1, T_2), соответствующем возможности переохлажденного состояния жидкости или перегретого состояния кристалла. Термодинамически же равновесный переход из одной фазы в другую, т. е. с одной из двух ветвей, образующих гистерезисную петлю, на другую, происходит скачкообразно, с резким изменением степени порядка ξ.

Недостатком этой теории является ничем не оправданное предположение о зависимости (34а) между V и ξ.

Полная теория плавления должна учитывать два основных момента, характеризующих этот процесс: 1) исчезновение дальнего порядка в расположении частиц и 2) прерывность этого исчезновения и связанного с ним изменения объема.

Изложенные выше теории рассматривают, главным образом, первый момент, отодвигая второй на задний план.

Оказывается возможным, однако, построить такую теорию плавления, в которой уменьшение дальнего порядка с повышением температуры (или увеличением объема при постоянной температуре) рассматривается как второстепенное обстоятельство, а на первый план выступает неустойчивость промежуточных состояний, — неустойчивость, связанная с «размягчением» кристаллической решетки, при сохранении ее правильности, и приводящая к прерывному характеру фактического процесса плавления.

Теория плавления и кристаллизации, построенная в этом духе и представляющая собой аналогию с ван-дер-ваальсовой теорией конденсации пара или кипения жидкости, была предложена автором в 1935 г.[1]

До тех пор, пока жидкое состояние считалось качественно отличным от твердого, пока оно в отношении характера теплового движения и структуры считалось «газоподобным» (отличаясь от газообразного лишь большей плотностью), а не «твердообразным», эта дискретность перехода из твердого состояния в жидкое представлялась вполне естественной.

Мы видели, однако, что в действительности различие между твердым и жидким состоянием имеет скорее количественный, а не качественный характер, так же как и различие между жидкостями и газами.

Последнее обстоятельство не мешает, однако, как мы знаем, дискретности процессов испарения (кипения) жидкости и конденсации пара. Согласно теории Ван-дер-Ваальса, жидкое и газообразное состояния являются предельными формами некоторого, качественно единого, *абсолютно аморфного* «жидко-газообразного» состояния, плотность или объем которого при заданной температуре может принимать все промежуточные значения между теми, которые соответствуют обеим предельным формам.

При этом, однако, изменение объема связано с весьма своеобразным изменением внешнего давления, которое показано сплошной кривой на рис. 19 и которое характеризуется наличием промежуточной области AB, где *возрастание объема происходит не при уменьшении давления, а, наоборот, при его увеличении. Эта область состояний является механически неустойчивой*, так как ей соответствует отрицательный коэффициент сжимаемости.

---

[1] Сходная по сути теория, страдающая, однако, одним принципиальным дефектом, была разработана Борном (M. Born, Journ. Chem. Phys. **7**, 591, 1939).

В результате, при изотермическом увеличении объема «жидко-газообразное» тело расщепляется на жидкость с удельным объемом, V_a и на газ с удельным объемом V_b, соответствующим точкам a, b, в которых кривая Ван-дер-Ваальса пересекается прямой, параллельной оси абсцисс и отсекающей от нее сверху и снизу равные площади aAc и cBb. Увеличение объема сопровождается при этом постепенным увеличением количества газовой фазы за счет жидкой фазы, пока, наконец, вся жидкость не превратится в пар.

Если, таким образом, принципиальная непрерывность между газообразным и (идеализированным) жидким состоянием, в связи с неустойчивостью промежуточных состояний «жидко-газообразного» тела, приводит фактически к разрывному процессу испарения жидкости или конденсации пара, то возникает вопрос, нельзя ли аналогичным образом объяснить наблюдаемую на опыте прерывность перехода из жидкого состояния в твердое, учитывая тот факт, что жидкость при охлаждении или сжатии постепенно утрачивает сходство с газом и становится все более и более «твердообразной».

Для того чтобы оформить эту идею, необходимо прежде всего исследовать свойства твердого или жидкого тела не в зависимости от температуры, как мы это делали выше, а в зависимости от *объема при постоянной температуре*. Далее, необходимо *постулировать* — подобно тому как это делается в теории Ван-дер-Ваальса — *существование непрерывного ряда состояний, промежуточных между твердым и жидким* не только в отношении плотности (или объема), но также и в отношении характера теплового движения и дальнейшего упорядочения кристаллообразной структуры, которая наблюдается у жидкостей вблизи температуры кристаллизации.

Наконец, необходимо показать, что при постепенном увеличении объема подобного «твердо-жидкого» тела внешнее давление (при постоянной температуре) изменяется по кривой, аналогичной кривой Ван-дер-Ваальса, переходя сначала через минимум, а затем через максимум, как показано на рис. 25.

Если мы будем постепенно растягивать кристалл равномерно по всем направлениям, то, согласно обычным представлениям, он, в конце концов, должен будет разорваться Однако еще задолго до этого разрыва, требующего теоретически увеличения объема, примерно, на 15%, кристалл начинает утрачивать свою правильную структуру, если только его температура выше абсолютного нуля. В самом деле, при увеличении междуатомных расстояний уменьшается энергия, которую нужно затратить для диссоциации кристалла, в частности, для образования в нем дырок или диссоциированных атомов: по мере расширения междоузлий в них оказывается все больше и больше места для диссоциированных атомов. Мы видим, следовательно, что при изотермическом расширении кристалла степень его аморфизации должна возрастать так же, как и при повышении температуры; другими словами, он должен при этом постепенно приближаться к жидкости.

Если бы давление, производимое кристаллом при данном его объеме, с увеличением объема монотонно убывало, мы имели бы непрерывный переход из твердого состояния с малым объемом и большой правильностью структуры в жидкое состояние с большим объемом и малой правильностью структуры. При этом дальний порядок должен был бы исчезнуть более или менее резким образом, подобно исчезновению дальнего порядка в ориентации молекул кристалла при

ориентационном плавлении, тогда как ближний порядок должен был бы сокращаться постепенно, сохраняясь и за пределами того объема V_0, при котором исчезает дальний порядок.

Легко, однако, показать, что тепловые колебания атомов около положений равновесия, определяемых их средними расстояниями друг от друга, приводят к тому, что при не слишком низких температурах давление кристалла с увеличением его объема сначала уменьшается до некоторого минимума, после чего начинает возрастать и лишь после прохождения через максимальное значение монотонно спадает.

Этот результат непосредственно вытекает из теории теплового движения в твердых телах, изложенной в предыдущей главе.

Как было показано выше, при нелинейности (ангармоничности) междуатомных сил к (отрицательному) упругому давлению, обусловленному всесторонним растяжением тела, прибавляется (положительное) тепловое давление

$$p_T = -3RT\frac{\partial \lg \nu}{\partial V} \tag{35}$$

[ср. формулу (21) главы XV], прямо пропорциональное температуре и тем большее, чем быстрее частота колебанй ν спадает с возрастанием объема. Точная зависимость ν от V покамест еще не выяснена. *Если не учитывать аморфизации кристалла при его растяжении*, то, как легко убедиться, тепловое давление p_T должно возрастать до бесконечности при растяжении кристалла до объема V_1, соответствующего пределу его прочности, т. е. максимальному значению «упругого давления» $p_{\text{упр}} = -\frac{\partial U}{\partial V}$.

В самом деле, этот максимум определяется из условия $\left(\frac{\partial p_{\text{упр}}}{\partial V}\right)_{V=V_1} = 0$, т. е. $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V=V_1} = 0$. С другой стороны, квадрат частоты колебаний ν пропорционален второй производной от потенциальной энергии U по смещению атомов или, в частном случае смещений, сводящихся к всестороннему расширению, второй производной U по объему V. Мы получаем, таким образом, $p_T = \infty$ при $V = V_1$.

Ясно, что в действительности тепловое давление остается конечным, стремясь, по мере аморфизации тела и приближения его к газообразному состоянию, к значению $\frac{RT}{V}$, соответствующему идеальному газу.

Это возрастание теплового давления, накладываясь на монотонное увеличение отрицательного упругого давления, при всестороннем расширении тела может вызвать, если только температура T не слишком низка, т. е. тепловое давление не слишком мало, образование аномалии в форме изотермы $p = p_{\text{упр.}} + p_T$ такого же типа, как и в случае изотерм теории Ван-дер-Ваальса (рис. 47) для жидко-газообразного тела.

Вследствие этого в первом случае, так же как и во втором, переход из одного состояния в другое фактически осуществляется прерывным путем при вполне определенном давлении, соответствующем пунктирной горизонтальной линии на рис. 25. При этом постепенно увеличивающаяся часть тела переходит от почти правильного кристаллического строения с меньшим удельным объемом к «кристаллообразному» строению с большим объемом.

Разница между изложенной теорией плавления и кристаллизации и Ван-дер-Ваальсовской теорией испарения жидкости и конденсации пара заключается лишь в следующем. Согласно теории Ван-дер-Ваальса, выше определенной температуры, называемой критической, колебание изотерм (давление — объем) исчезает. При этом исчезает различие между газообразным и жидким состояниями, они сливаются в единое «жидко-газообразное» состояние, устойчивое при всех промежуточных объемах. В нашем же случае это колебание изотерм, поскольку оно непосредственно вызывается тепловым давлением, исчезает *не выше, а ниже определенной температуры*. Таким образом, ниже этой температуры, которую можно назвать «критической температурой плавления или кристаллизации», переход тела из кристаллического состояния в аморфное (которое в зависимости от температуры может быть жидким и твердым) должен осуществляться *непрерывно*. Обе критические температуры не имеют, вообще говоря, ничего общего друг с другом. Отсюда понятно, что всякое тело может быть получено в твердом кристаллическом состоянии при температуре выше критической температуры в обычном смысле слова (т. е. в смысле теории Ван-дер-Ваальса), если только его подвергнуть достаточно большому давлению. Это было проверено на опыте Симоном в случае водорода и неона.

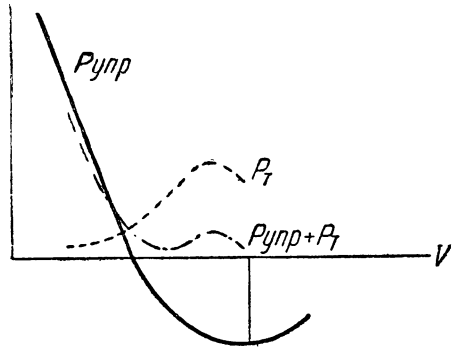


Рис. 47.

Мы видим, таким образом, что жидкое состояние представляет собой промежуточное звено между твердым кристаллическим и газообразным состояниями. В принципе переход между всеми тремя состояниями путем изменения объема при постоянной температуре является непрерывным. Практически мы наблюдаем в нем один или два разрыва благодаря неустойчивости промежуточных состояний, связанных с уменьшением давления при сжатии. Существуют вещества, у которых изотерма (кривая давление — объем) в определенных границах температуры дает не два, а большее число колебаний; такие вещества, наряду с обычными тремя агрегатными состояниями, встречаются в состояниях промежуточного характера, например, в форме «жидких кристаллов» (или «анизотропной жидкости»).

Надо полагать, что жидко-кристаллическая фаза может быть связана с твердой кристаллической и с обычной жидкой фазой непрерывным рядом промежуточных состояний неустойчивого типа таким же образом, как жидкая фаза связывает друг с другом твердую и газообразную.

Заметим, что анизотропную жидкость можно трактовать как тело, которое, будучи жидким в смысле отсутствия дальнего порядка в расположении центров тяжести его молекул, является кристаллическим в смысле наличия дальнего порядка в их ориентации. У большинства тел, образующих в твердом состоянии молекулярные кристаллические решетки, наблюдается либо обратное явление, т. е. ориентационное плавление происходит при сохранении правильного расположения центров тяжести молекул, либо дальний порядок в ориентации моле-

кул утрачивается одновременно с дальним порядком в расположении их центров тяжести.

§ 7. Основы точной статистической теории твердых и жидких тел

Изложенные выше соображения имеют скорее качественный, чем количественный характер. В частности, они не позволяют вычислить температуру плавления того или иного вещества в зависимости от давления или, наоборот, давление плавления — в зависимости от температуры. Более того, они не обеспечивают возможности дать достаточно точное описание строения этого вещества в жидком состоянии и охарактеризовать, количественным образом, изменение этого строения при изменении температуры и давления.

Принс, Цернике, Дебай и другие ученые, занимавшиеся вопросом о строении жидкостей, давно уже ввели для характеристики этого строения «бинарную функцию распределения» $f(r)$, произведение которой на $4\pi r^2 dr$ представляет собой вероятность нахождения двух частиц жидкости на расстоянии между r и $r+dr$ друг от друга.[1] В случае кристаллических тел эта функция имеет разрывный характер (если отвлечься от тепловых колебаний атомов и рассматривать лишь их положения равновесия, т. е. узлы решетки), тогда как в случае жидкостей она изменяется примерно так, как показано на рис. 48, т. е. остается (практически) равной нулю при $r<r_0$, где r_0 — минимальное расстояние между центрами двух атомов (соответствующее их соприкосновению друг с другом, если трактовать их как несжимаемые шарики), а при $r>r_0$ обнаруживает несколько максимумов, характеризующих наиболее вероятные расстояния между ближайшими или более отдаленными соседями. С увеличением r колебания функции $f(r)$ быстро затухают, что связано с «накапливанием» беспорядка по мере перехода от исходного атома к более отдаленным.

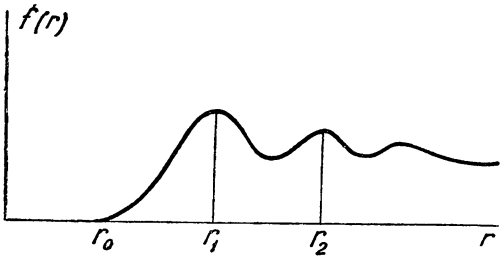


Рис. 48.

Вид функции распределения $f(r)$ может быть определен экспериментально, путем изучения рентгенограмм жидкостей. Что же касается теоретического определения этой функции, то до последнего времени для этого существовал лишь приближенный, полуэмпирический метод, предложенный Принсом и сводящийся к расширению максимумов разрывной функции распределения $f(r)$, относящейся к соответствующим кристаллическим телам, пропорционально $\sqrt{r_k}$ ($k=1,2\ldots$). Опыт подтверждает то обстоятельство, что отношения $r_1:r_2:\ldots$ — поскольку их можно проследить для жидкого состояния, — совпадают с соответствующими отношениями для кристаллического состояния. Это обстоя-

[1] Эта функция относится, конечно, лишь к *простейшим* одноатомным частицам, которые можно трактовать как точки или как шарики; при этом r обозначает расстояние между центрами последних.

тельство можно рассматривать как выражение принципа «кристаллообразности» жидкостей, т. е. наличия у них ближнего порядка в относительном расположении атомов того же типа, как и у соответствующих кристаллов.

Однако вопрос о *степени* этого порядка (т. е. о степени размытости максимумов функции $f(r)$ и обусловленном этой размытостью «затухании» колебаний $f(r)$ (с возрастанием r), оставался до последнего времени теоретически не разрешенным. Более того, не существовало рационального подхода к его строгому решению.

Следует, впрочем, отметить, что многие авторы указывали уже довольно давно на значение, которое «бинарная функция распределения» играет для целого ряда вопросов статистической физики, в частности для уравнения состояния реальных газов (см., например, вывод последнего с помощью теоремы вириала, гл. XI, § 4), для теории взаимодействия ионов в растворах сильных электролитов (гл. X, § 2) и др.

Наиболее близко подошли к общему решению вопроса о взаимодействии частиц в конденсированных системах Вигнер и в особенности Кирквуд.[1] Первый из них указал на то, что бинарная функция распределения $f(r)$ может быть получена из общего выражения теории Гиббса для вероятности произвольной конфигурации системы N одинаковых частиц

$$f_N(\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N) = Ae^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N)}{\theta}} \tag{36}$$

(где U — потенциальная энергия, соответствующая этой конфигурации, A — постоянная и $\theta/k = T$ — абсолютная температура), если это выражение проинтегрировать по координатам всех частиц, кроме каких-либо двух, например, первой и второй, и затем, перейдя от их абсолютных координат к относительным координатам $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{12}$ и координатам центра тяжести $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = \mathbf{r}_0$, проинтегрировать по последним для всего объема, занимаемого системой.

Пользуясь этим определением f, Вигнер вычислил конфигурационную часть свободной энергии для одного частного случая, не представляющего физического интереса, показав, таким образом, что знание бинарной функции распределения $f(\mathbf{r}_{12})$ практически эквивалентно знанию гиббсовой функции распределения для всех частиц f_N.

К аналогичному результату пришел, независимо от Вигнера, Кирквуд, который показал — довольно нестрогим, впрочем, образом, — что из общих принципов теории Гиббса для бинарной функции распределения может быть выведено интегральное уравнение и что решение этого уравнения *при больших плотностях* имеет строго периодический характер (соответствующий кристаллическому строению), а при меньших плотностях — вид, изображенный на рис. 48, соответствующий жидкому состоянию.

Однако лишь в 1946 году эти отрывочные попытки упростить теорию Гиббса путем сведения общей функции распределения $f_N(\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N)$ к ряду более простых функций — и в том числе бинарной функции $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — завершились успехом, который был достигнут Н. Н. Боголю-

[1] J. Kirkwood. Journ. Chem. Phys. 7, 919 (1939).

бовым в СССР[1] и независимо от него М. Борном в Англии.[2] При этом оказалось, что функция f_2 может заменить функцию f_N не точным, но лишь приближенным образом, достаточным, однако, для решения многих вопросов, относящихся к теории конденсированного состояния (в частности, например, для вычисления температуры плавления).

Рассмотрим, следуя Боголюбову, последовательность функций

$$f_1(\mathbf{r}_1),\quad f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),\quad f_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \ldots f_N(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N),$$

из коих последняя представляет собой функцию Гиббса (36), нормированную так, чтобы $\int f_N d\tau = 1$, где интегрирование распространяется по всему объему тела V, тогда как предыдущие функции определяются формулами

$$f_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_s) = \frac{1}{V^{N-s}} \int f_N(\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+2} \ldots d\mathbf{r}_N, \qquad (37)$$

где $d\mathbf{r}_k$ обозначает элемент объема для k-ой частицы $(dx_k dy_k dz_k)$. Множитель V^{N-s} в знаменателе обеспечивает одинаковую размерность всех функций f_s, в частности — нулевую размерность, если постоянную A в (36) представить в виде $\frac{C}{V^N}$, где C — безразмерная константа.

Дифференцируя функцию (35) по координатам одной из частиц α, имеем

$$\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_\alpha} = -\frac{f_N}{\theta} \frac{\partial U_N}{\partial \mathbf{r}_\alpha}, \qquad (38)$$

где $U_N = U(\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N)$ потенциальная энергия всей системы, а $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\alpha}$ — вектор градиента, взятый для частицы номер α.

Положим здесь $\alpha \leqslant s$, разделим на V^{N-s} и проинтегрируем по координатам всех частиц с номерами $> s$. Ввиду симметрии f_N по отношению ко всем частицам (поскольку последние считаются одинаковыми), мы получим при этом, согласно определения (37), в связи с тем, что энергия U_N представляет собой сумму членов вида $U_\alpha(\mathbf{r}_k)$ (характеризующих внешние силы) и $U_\alpha(|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|)$ (характеризующих силы взаимодействия между разными частицами):

$$\frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{r}_\alpha} = -\frac{f_s}{\theta} \frac{\partial U_s}{\partial \mathbf{r}_\alpha} - \frac{N-s}{\theta V} \int f_{s+1}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_{s+1}) \frac{\partial U(|r_\alpha - r_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_\alpha} d\mathbf{r}_{s+1}. \qquad (38a)$$

Интеграл в правой части этого выражения соответствует тем членам в потенциальной энергии U_N, которые зависят от взаимодействия частицы номер α с $N-s$ частицами, номера которых больше s. От нумерации этих частиц результат, конечно, не зависит, поскольку все частицы предполагаются тождественными, — чему соответствует симметрия функции f_s по отношению ко всем ее s — аргументам $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_\alpha, \ldots \mathbf{r}_s$.

---

[1] Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. Гостехиздат, 1946.

[2] М. Борн. Proc. Roy. Soc 1947.

Обозначим радиус-вектор $(s+1)$-ой частицы через $\mathbf{r}'$, а потенциальную энергию ее по отношению к частице номер α — через $\varphi(|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}'|)$ или $\varphi(R_\alpha)$, где $R_\alpha = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}'|$.

Считая число s малым в сравнении с общим числом частиц N и объем $v = \frac{V}{N}$, приходящийся на 1 частицу, не зависящим от N, можно записать предыдущее уравнение в следующем окончательном виде:

$$\frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{r}_\alpha} + \frac{f_s}{\theta}\frac{\partial U_s}{\partial \mathbf{r}_\alpha} = -\frac{1}{v\theta}\int f_{s+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_s, \mathbf{r}')\frac{\partial \varphi(|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}_\alpha}d\mathbf{r}'. \qquad (39)$$

Особенно простой вид оно приобретает в случае $s=1$, сводясь при этом к

$$\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{f_1}{\theta}\frac{\partial U_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{v\theta}\int f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\frac{\partial \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}}d\mathbf{r}' = 0. \qquad (39а)$$

Уравнение (39) показывает, что каждая из функций f_s может быть определена лишь в том случае, если известна функция следующего порядка f_{s+1}. Таким образом, точное решение задачи Боголюбова оказывается отнюдь не более легким, чем то, которое соответствует задаче Гиббса и которое сводится к интегрированию функций f_N по всем ее N аргументам.

Преимущество метода Боголюбова заключается, однако, в том, что он допускает сравнительно простые *приближенные* решения для функций наиболее низкого порядка — унарной $f_1(\mathbf{r})$ и бинарной $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Боголюбов получает эти приближения строгим образом, полагая, что он имеет дело с *газом*, т. е. с относительно большим объемом v (по сравнению с минимальным его значением $v_0 = \frac{4\pi}{3}r_0^3$). При таких условиях каждая из функций f_s может быть разложена в ряд

$$f_s = f_s^0 + \lambda f_s^{(1)} + \lambda^2 f_s^{(2)} + \ldots$$

по степеням малого параметра v_0/v. При этом для функции f_1^0 получается приближенное уравнение

$$\frac{\partial f_1^0}{\partial r_1} + \frac{f_1^0}{\theta}\frac{\partial U_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = 0.$$

В это уравнение входит лишь потенциальная энергия внешних сил, действующих на одну из частиц рассматриваемой системы. Поэтому решение его сводится к

$$f_1^0 = Ce^{-\frac{U_1}{\theta}},$$

т. е. к обычной формуле распределения Больцмана для частиц идеального газа, находящегося в заданном внешнем поле. При $U_1 = \text{const}$ это выражение, в связи с условиями нормировки $\int f_1 d\mathbf{r}_1 = 1$, сводится к $f_1^0 = \frac{1}{V}$. Аналогично получаем далее

$$\frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{f_1^{(1)}}{\theta}\frac{\partial U_1}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{1}{v\theta}\int f_2^0 \frac{\partial \varphi}{\partial R}d\mathbf{R}.$$

В случае $s>1$ имеем

$$\frac{\partial f_s^n}{\partial \mathbf{r}_\alpha}+\frac{f_s^n}{\theta}\frac{\partial U_s}{\partial \mathbf{r}_\alpha}=-\frac{1}{v\theta}\int f_{s+1}^{n-1}\varphi'(R_\alpha)\,d\mathbf{R}_\alpha$$

или при $s=2$ и $n=0$

$$\frac{\partial f_2^0}{\partial \mathbf{r}_\alpha}+\frac{f_2^0}{\theta}\frac{\partial U_2}{\partial \mathbf{r}_\alpha}=0,$$

т. е.

$$f_2^0=Ce^{-\frac{U_2}{\theta}},$$

и

$$\frac{\partial f_2^1}{\partial \mathbf{r}_\alpha}+\frac{f_2^1}{\theta}\frac{\partial U_2}{\partial \mathbf{r}_\alpha}=-\frac{1}{v\theta}\int f_3^0\varphi'(R)\,d\mathbf{R},$$

где $f_3^0=Ce^{-\frac{U_3}{\theta}}$, и т. д.

Применение изложенного метода приводит к уже известным нам результатам, относящимся к реальным газам. В случае жидкостей и твердых тел разложение функций f_s в ряд по степеням $\frac{v_0}{v}$ оказывается нецелесообразным. В этом случае для определения f_2 можно, однако, воспользоваться следующим методом.

Вернемся к точному уравнению (39а) и, ограничиваясь случаем отсутствия внешних сил ($U_1=0$), предположим, что фигурирующая в нем бинарная плотность f_2 может быть представлена достаточно точно в виде произведения

$$f_2(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')=f_1(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r}')\,g(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|), \tag{40}$$

где неизвестная функция от скалярного аргумента $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=R$ («радиальная функция распределения») удовлетворяет условиям $g(R)=1$ при $R\to\infty$, а $g(R)=0$ при $R\leqslant a$ (a — газокинетический «диаметр» частицы). При подстановке выражения (40) в уравнение (39а), последнее, в связи с условием $U_1=0$, принимает следующий вид:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}}+\frac{1}{\theta v}f_1\int\frac{\partial\varphi(R)}{\partial \mathbf{r}}\,g(R)f_1(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'=0.$$

Фигурирующий в этой формуле интеграл может быть переписан следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\int f_1(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'\int_8^R g(q)\frac{d\varphi(q)}{dq}\,dq=\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}U(\mathbf{r}).$$

Функция $\frac{U(\mathbf{r})}{v}$ играет по отношению к $f_1(\mathbf{r})$ такую же роль, как потенциальная энергия внешних сил $U_1(\mathbf{r})$. Мы имеем, следовательно, $f_1(\mathbf{r})=\frac{1}{\lambda}e^{-\frac{U}{v\theta}}$, где λ — нормировочный множитель, определяемый условием $\lim\limits_{V\to\infty}\frac{1}{V}\int f_1(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}=1$.

Таким образом, функция распределения $f_1(\mathbf{r})$, при отсутствии внешних сил, определяется следующим нелинейным интегральным уравнением

$$\lg[\lambda f_1(\mathbf{r})] = -\frac{1}{\theta}\int K(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) f_1(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}', \qquad (41)$$

которое было исследовано в 1947 г. сотрудником Боголюбова С. Тябликовым.[1] Это уравнение весьма сходно с уравнением, найденным в 1940 г. Вигнером, а также с интегральным уравнением Кирквуда, о котором упоминалось выше.

Кирквуд показал,[2] что его уравнение для частного случая системы частиц, которые можно трактовать как твердые шарики, дает решение $f_1 = \text{const}(=1)$, если объем v достаточно велик в сравнении с минимальным объемом v_0, занимаемым этими шариками при компактной упаковке, причем в этом случае функция $g(R)$ имеет вид затухающей кривой рис. 32; таким образом, этот случай соответствует аморфному (жидкому) состоянию. В противоположном случае функция $f_1(\mathbf{r})$ является строго периодической, соответствуя кристаллической структуре, которая, в свою очередь, соответствует вышеуказанной компактной упаковке шариков. Минимальное расширение тела, образованного из подобных шариков, необходимое для его плавления, составляет по Кирквуду около 8% (что̀ примерно соответствует увеличению объема металлических тел при нагревании от абсолютного нуля до температуры, слегка превышающей точку плавления).

Необходимо отметить, что Кирквуд в своей теории плавления рассматривал только изменение объема, оставляя температуру неопределенной. Тябликов, напротив того, при анализе уравнения (41) считал заданным объем v и попытался вычислить температуру плавления, т. е. температуру перехода от распределения $f_1 = 1$ к пространственно периодическому распределению вида $f_1 = 1 + ce^{i\vec{\alpha}\cdot\mathbf{r}}$, где c — малый параметр. Температура кристаллизации θ_0, при которой структура этого типа становится устойчивой, связана с параметром $\vec{\alpha}$ формулой

$$\theta_0 = -\frac{4\pi}{\alpha}\int K(r)\sin(\alpha r)\,dr\,.$$

Эта формула, как показал Тябликов, находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными о температурах плавления для аргона и ртути.

Теория Тябликова является неполной в том отношении, что она оставляет в стороне вопрос об объеме тела (и изменении этого объема при плавлении), подобно тому как теория Кирквуда оставляет в стороне вопрос о температуре.

Можно надеяться, однако, что эти дефекты новой теории конденсированных систем не вытекают из существа дела и объясняются лишь недостаточной ее математической разработкой.

В заключение этого параграфа отметим, что существование двух фаз — аморфной и кристаллической — и переход одной из них в другую возможен не только в случае трехмерных, но и в случае *двухмерных* систем, образуемых, например, плоскими атомными сетками сложных кристаллов (вроде графита) или адсорбированными моно-

[1] С. Тябликов, ЖЭТФ, **17**, 386, 1947.
[2] J. Kirkwood a. E. Monroe, Journ. Chem. Phys. 9, 514, 1941.

молекулярными слоями (в последнем случае существенную роль может играть структура адсорбента). Это обстоятельство непосредственно явствует из того, что связь между атомами в обоих случаях имеет *многосторонний* характер.

Иначе обстоит дело в случае *одномерной* системы, или цепочки атомов, в которой каждый атом связан лишь с двумя соседями — слева и справа. В этом случае расщепление цепочки на 2 фазы — кристаллическую и аморфную, — находящиеся в равновесии друг с другом и переходящие друг в друга при чрезмерном увеличении или уменьшении этой длины, оказывается, *строго говоря*, невозможным.

К этому выводу приводит рассмотрение вопроса с помощью метода, изложенного в § 2 гл. XV. При этом представляется более удобным характеризовать рассматриваемую цепочку не длиной ее, но внешней силой f, которая действует на ее свободный конец и которая играет роль, аналогичную внешнему давлению в случае трехмерной системы.

Если учитывать взаимодействие одних лишь *соседних* частиц и описывать его кривой $U(s)$ изображенного на рис. 24 (стр. 290) вида, то для термодинамического потенциала цепочки, состоящей из $N+1$ атомов (из коих начальный закреплен) получается выражение вида

$$\Phi = N\varphi,$$

где

$$\varphi = -kT \lg z$$

и

$$z = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\frac{U(s)+f\cdot s}{\theta}} ds .$$

Здесь φ представляет собой термодинамический потенциал *одного* атома, движущегося в поле соседнего — неподвижного — атома при наличии постоянной внешней силы f (которая считается положительной, если она стремится уменьшить расстояние неподвижного атома от подвижного).

Из этого обстоятельства непосредственно явствует без каких-либо дальнейших расчетов, что цепочка должна быть, в среднем, однородной по своей длине и, следовательно, не может состоять из участков различного типа — кристаллического (характеризующегося равноотстоящими средними положениями соседних атомов) и аморфного. Соответственно этому не может быть речи о прерывном переходе из одного состояния в другое — совершенно независимо от вида функции $U(s)$ — при условии, что последняя имеет вертикальную ассимптоту при $s=0$ и горизонтальную при $s=\infty$.

Таким образом, с последовательной термодинамической точки зрения оказывается, что одномерная система (цепочка) атомов может находиться только в *одном* состоянии, которое нельзя назвать ни кристаллическим, ни аморфным и которое не имеет аналога в равновесных состояниях трехмерных или двухмерных атомных систем.

Этот вывод находится в явном противоречии с экспериментальными фактами. В действительности существует большое количество веществ, молекулы которых представляют собой весьма длинные цепи, состоящие из совершенно одинаковых звеньев (так называемые линейные полимеры, вроде каучука, целлюлозы и многие др.). Эти молекулы, если отвлечься от возможности изгиба их (отсутствующего, впрочем,

в случае молекул, содержащих относительно небольшое — порядка нескольких десятков — число звеньев, представляют собой точный одномерный аналог кристаллических тел.

Каким же образом с термодинамической точки зрения объясняется их существование? Почему образующие их цепи не обнаруживают местных нарушений правильности, т. е. разрывов вдоль своей длины?

Ответ на эти вопросы заключается в следующем.

Термодинамически равновесные состояния осуществляются далеко не всегда. В действительности мы сплошь и рядом имеем дело с ложными равновесиями, т. е. метастабильными состояниями, сохраняющимися длительное время благодаря существованию высокого активационного барьера, препятствующего их ликвидации.

Разрыв связи между двумя звеньями высокополимерной молекулы требует чрезвычайно большой энергии W, порядка 100 000 малых калорий на моль. С другой стороны, величина $\theta = kT$ при комнатной температуре составляет всего лишь около 600 кал/моль. Вероятность разрыва молекулы, состоящей из N звеньев, на одном из них, отнесенная к единице времени, равна по порядку величины $N\nu_0 e^{-\frac{W}{\theta}}$, где $\nu_0 \simeq 10^{+13}$ сек.$^{-1}$ частота колебаний и, следовательно, составляет примерно $N \cdot 10^{13} e^{-200} = N \cdot 10^{13-81} = N\,10^{-70}$ сек, т. е. оказывается ничтожно малой даже при $N = 10^5$ (что соответствует максимальной степени полимеризации). При повышении температуры до 300° С эта вероятность возрастает до $N \cdot 10^{-20}$, т. е. остается все еще ничтожно малой.

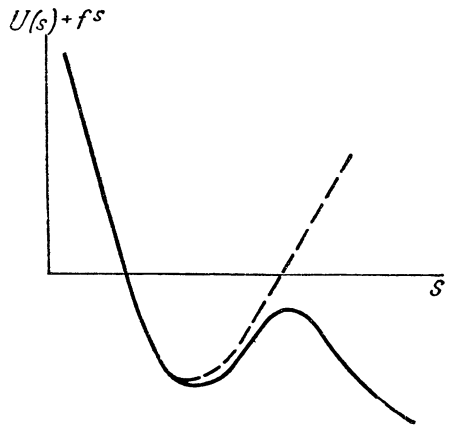


Рис. 49.

Таким образом — практически — высокополимерная молекула ведет себя, при не слишком высоких температурах, как одномерный кристалл. Потенциальная энергия $U(s)$ может быть при этом с достаточной точностью представлена в виде $U_0 + \frac{1}{2}\alpha(s - s_0)^2$, где s_0 — средняя или равновесная длина отдельных звеньев. Следует отметить, что это «кристаллическое» состояние полимерных молекул может сохраняться при наличии не только сдавливающих, но и *растягивающих* сил, тогда как с чисто термодинамической точки зрения равновесное состояние является в последнем случае принципиально невозможным, так как интеграл $\int e^{-\frac{U(s)+fs}{\theta}} ds$ при $f < 0$ расходится. Это соответствует ходу суммарной потенциальной энергии, изображенному на рис. 49 (ход ее при $f > 0$ изображен пунктиром). Энергия активации для разрыва W представляется при этом разностью между глубиной минимума кривой и следующего максимума, который и образует активационный барьер (не выраженный при $f = 0$).

Следует подчеркнуть, что в аналогичном — метастабильном — состоянии находится и трехмерное твердое тело — например, стержень, — находящееся под действием растягивающей силы или всестороннего отрицательного давления. Однако не только твердые тела, но, как мы

знаем, и жидкости могут существовать при этих условиях практически сколь угодно долгое время. Этот пример иллюстрирует ограниченный характер выводов, которые могут быть сделаны, исходя из принципа термодинамической устойчивости, при неучете роли, играемой разного рода активационными барьерами, и включении в рассмотрение, при вычислении термодинамического потенциала системы, всех ее мыслимых конфигураций. Мы часто получаем картину, более близкую к действительности, ограничиваясь заранее конфигурациями того или иного типа, например правильными (кристаллообразными) или неправильными (аморфными и газоподобными), тем самым вводя a priori представление о существовании различных фаз одного и того же вещества, независимо от того, оправдывается ли это обстоятельство более строгой, но практически неверной, термодинамической трактовкой, или нет.

§ 8. Рассеяние света твердыми и жидкими телами под влиянием теплового движения

В заключение этой главы мы рассмотрим вопрос о рассеянии света в материальных телах — в особенности твердых и жидких — под влиянием теплового движения образующих их частиц, так как экспериментальное изучение этого рассеяния является одним из средств для проверки общих выводов теории этого теплового движения.

Мы начнем с наиболее простого вопроса — о рассеянии света в газах.

Рассеяние света в газообразных телах было впервые объяснено Рэлеем исходя из представления о том, что причиной его являются флюктуации плотности этих тел, обусловленные беспорядочным тепловым движением молекул. Флюктуации эти можно рассматривать двояким образом: во времени и в пространстве. С первой точки зрения они сводятся к неправильному изменению числа частиц газа в данном элементе объема с течением времени. С второй точки зрения их можно описывать как неправильное изменение плотности газа в один и тот же момент времени при переходе от одного элемента объема к другим (хотя бы соседним). С этой — второй — точки зрения газ представляет собой в каждый момент времени оптически «мутную» среду, показатель преломления которой неправильно меняется около некоторого среднего значения при перемещении в пространстве, чем и вызывается рассеяние проходящего света. От обычных мутных сред с неизменным распределением коэффициента преломления эта среда отличается неправильным изменением этого коэффициента во времени в каждой точке (точнее, в каждом элементе объема).

Рэлеевская теория светорассеяния в газообразном теле может быть сведена к следующей схеме.

Под влиянием падающей («первичной») световой волны с амплитудой колебаний E_0, отдельные атомы или молекулы испускают вторичные световые волны с той же частотой колебаний. Амплитуду этих колебаний в некоторой точке P, весьма удаленной от местонахождения рассматриваемого атома Q, обозначим через E_1.

Примем во внимание элемент объема v, линейные размеры которого малы в сравнении с длиной волны света. Обозначим число молекул, находящихся в этом элементе объема в данный момент времени, через N, а среднее значение этого числа — через $\overline{N}=\overline{n}v$, где $\overline{n}$ — средняя концентрация частиц газа. Если бы фактическое число частиц всегда совпадало со средним, то, в предположении постоянства средней плот-

ности газа (т. е. однородности образуемой им среды) проходящие через него световые волны не рассеивались бы вовсе; складываясь друг с другом и с первичной волной, вторичные волны должны были бы сливаться в единую проходящую волну, скорость распространения которой определяется средним показателем преломления света в газе.

Если E_1 представляет собой амплитуду вторичных колебаний, создаваемых одним атомом, то суммарная амплитуда вторичных колебаний в точке P, создаваемая всеми N атомами в элементе объема v, ввиду практического совпадения их фаз, равна $E=NE_1$, а суммарная интенсивность — $N^2E_1^2$. Среднее значение этой интенсивности за некоторый промежуток времени, весьма большой в сравнении с периодом колебаний, равно $\overline{E_1^2}\,\overline{N^2}$. Если бы число N сохраняло неизменное (во времени) значение $\overline{N}$, то суммарная интенсивность вторичных колебаний, создаваемых элементом объема v, равнялась бы $\overline{E^2}=\overline{E_1^2}\,(\overline{N})^2$. Разность $E_1^2[\overline{N^2}-(\overline{N})^2]=\overline{E_1^2}\overline{(N-\overline{N})^2}$ представляет собой, очевидно, дополнительную интенсивность вторичных колебаний, не входящих в состав результирующей, правильно распространяющейся волны и образующих, следовательно, рассеянные световые волны.

Следуя Борну, можно сказать, что дополнительные колебания, связанные с флюктуациями числа N, имеют беспорядочно распределенные фазы (в частности, отрицательным значениям разности $N-\overline{N}$ соответствует фаза, противоположная той, которая соответствует положительным значениям ее); поэтому они являются *некогерентными*, т. е. неспособными к правильной интерференции как друг с другом, так и с первичными колебаниями (в смысле слияния в единую плоскую волну), и, следовательно, распространяются в виде сферических волн, как бы сохраняя свою индивидуальность. При этом энергия их отнимается от энергии правильно распространяющейся плоской результирующей волны, определяемой средней плотностью тела $(\overline{N})$, и рассеивается во все стороны.

В случае газообразных тел величина $\overline{(\Delta N)^2}$ равна, как известно, $\overline{N}$. Таким образом, интенсивность света, рассеиваемого газом, равна сумме частей, соответствующих отдельным частицам, — так, как если бы вынужденные колебания электронов во всех этих частицах являлись некогерентными.[1]

Отсюда, между прочим, явствует, что интенсивность света, рассеиваемого газом, не должна зависеть от температуры последнего. Это объясняется тем, что в своем тепловом движении частицы газа остаются независимыми друг от друга при сколь угодно низких температурах (поскольку газ не конденсируется).

В случае конденсированных (т. е. твердых или жидких) тел подобная независимость не имеет места, в соответствии с чем величина $\overline{(\Delta N)^2}$ уменьшается с понижением температуры. Хотя этот вопрос уже был рассмотрен нами (гл. IX) в связи с общей теорией флюктуаций, мы приведем здесь еще один, несколько упрощенный вывод выражения для $\overline{(\Delta N)^2}$ как функции температуры для аморфных тел, механические свойства которых полностью характеризуются модулем всестороннего сжатия K.

---

[1] Подобно тому, например, как это имеет место в случае рассеяния рентгеновых лучей, длина волны которых меньше средних расстояний между частицами газа.

Мы будем при этом исходить из рассмотрения флюктуаций объема, занимаемого данной совокупностью частиц тела N_0. Изотермическому изменению этого объема по отношению к нормальному значению V_0 на $\Delta V = \xi$ соответствует увеличение свободной энергии на $\frac{1}{2}\frac{K}{V_0}\xi^2$. Вероятность этого изменения, при данной температуре T, пропорциональна выражению $\exp\left(-\frac{K\xi^2}{2V_0 kT}\right)$. Отсюда следует $\overline{\xi^2} = \frac{V_0 kT}{K}$. Обозначая переменное число частиц в постоянном объеме V_0 через N и замечая, что $\frac{N}{N_0} = \frac{V_0}{V}$, т. е. $V_0 \Delta N + N_0 \Delta V = 0$, получаем

$$\left(\frac{\Delta N}{N_0}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2,$$

т. е.

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{N_0^2}{V_0}\frac{kT}{K},$$

или окончательно

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N}\,\overline{n}\,kT/K,$$

где $\overline{N} = N_0$ и $\overline{n} = \frac{\overline{N}}{V_0}$, — в согласии с результатом гл. IX. Отсюда видно, что в жидких и твердых телах величина $\overline{(\Delta N)^2}$ — а вместе с ней и интенсивность светорассеяния — растет прямо пропорционально температуре. Заметим, что величина nkT равна значению K для газа той же плотности; при $\overline{n} = 10^{22}$ и $T = 300°$ она близка к 10^{10}, тогда как значение K для жидких и твердых тел примерно в 100 раз больше. Таким образом, интенсивность света, рассеиваемого конденсированными телами при комнатной температуре в 100 раз меньше, чем в случае газообразных тел, если относить ее к одной и той же массе.

Отношение $\frac{n_0 kT}{K}$ могло бы обратиться в 1 лишь при температуре около 15 000, т. е. при температуре, при которой все вещества могут существовать, практически, лишь в газообразном состоянии.

Необходимо отметить, что вблизи критической температуры жидкости или газы обладают аномально большой сжимаемостью, т. е. аномально малым модулем упругости K. В самом деле, критическое состояние характеризуется, как известно, равенствами $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ и $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$. А так как, с другой стороны

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{K}{V},$$

то отсюда следует, что в этой точке модуль упругости обращается в нуль.

Это не значит, конечно, что флюктуации плотности в критическом состоянии или вблизи него становятся бесконечными, как того требуют предыдущие формулы. В самом деле, равенство

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_0 (V - V_0), \quad \text{где} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_0 = -\frac{K}{V_0},$$

представляет собой первый член разложения разности $p-p_0$ в ряд Тэйлора и утрачивает смысл при $\frac{\partial p}{\partial V}=0$. Принимая во внимание, что в критической точке исчезает не только первая, но и вторая производная давления по объему, мы должны довести разложение в этом случае до членов третьего порядка, т. е. положить:

$$p-p_0=\frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_0(V-V_0)^3=-L\xi^3,$$

и, следовательно,

$$U=-\int_{V_0}^{V}(p-p_0)\,dV=\frac{1}{4}L\xi^4.$$

Таким образом, среднее значение ξ^2 вблизи критической точки определяется формулой

$$\overline{(V-V_0)^2}=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\xi^4}\xi^2 d\xi:\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\xi^4}d\xi,$$

где

$$\beta=\frac{L}{4kT}.$$

Нетрудно показать, что по порядку величины $\overline{(V-V_0)^2}$ равно

$$\sqrt{\frac{kT}{L}}.$$

Не останавливаясь на деталях вычисления, заметим лишь, что оно приводит хотя и не к бесконечным, но к аномально большим значениям флюктуации плотности, гораздо бо́льшим, нежели те, которые получаются при более высоких температурах (не говоря уже о более низких). Указанными соображениями, которые были впервые развиты Смолуховским, объясняется явление критической опалесценции жидкостей, т. е. аномально большой интенсивности рассеиваемого ими света вблизи критической температуры.

Опытные данные находятся в полном согласии с изложенной выше теорией, показывая, что в твердых и жидких телах интенсивность рассеянного света возрастает прямо пропорционально абсолютной температуре (при не слишком низких температурах), а в газах оказывается независимой от температуры.

Что касается зависимости рассеяния от цветности или длины волны, то она сводится к соответствующей зависимости для амплитуды колебаний E, рассеиваемых отдельной частицей. Если пренебречь эффектами трения, то амплитуда электрического момента, индуцируемого в молекуле переме́нным электрическим полем $E=E_0e^{i\omega t}$, выражается формулой (32). Электрическое поле, создаваемое колеблющимся электрическим диполем, как известно, пропорционально второй производной его электрического момента по времени. В случае вынужденных гармонических колебаний с частотой ω

отношение амплитуды вторичных электрических колебаний E' к первичным E_0 оказывается, следовательно, пропорциональным множителю

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

При рассеянии видимого света обычно выполняется условие $\omega \ll \omega_0$ (так как собственная частота колебаний в случае прозрачных тел лежит в ультрафиолетовой области спектра). Таким образом, отношение $\frac{E'}{E_0}$ оказывается пропорциональным ω^2, а квадрат его, т. е. интенсивность рассеянного света I' — квадрату этой величины, т. е., другими словами, обратно пропорциональной *четвертой степени длины волны*. Таким образом, для фиолетовых лучей она оказывается примерно в 16 раз большей, чем для красных. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что при рассеянии белого — например солнечного — света рассеянные лучи имеют синий цвет как в случае атмосферного воздуха, так и в случае любых других прозрачных тел.

Если вместо белого света применять монохроматический свет, т. е. свет вполне определенной частоты колебаний, то и рассеянный свет является монохроматическим, и притом в точности того же цвета, как и падающий. Впрочем, в последнее время удалось установить, что в этом случае рассеянный свет содержит примесь нескольких монохроматических цветов (спектральных линий), слегка отличных от цвета падающих лучей и обычно смещенных в красную сторону спектра. Этот эффект, которому присвоено название эффекта Рамана (хотя он был обнаружен одновременно — в 1928 г. — Мандельштамом и Ландсбергом в Москве), или «комбинационного рассеяния», был предвиден еще лет 40 тому назад Рэлеем, которому принадлежат первые работы по теории рассеяния света. Мы разберем его вкратце ввиду его весьма простой и поучительной связи с тепловым движением.

Связь эта сводится к следующему. Если на *неподвижную* молекулу падает монохроматический свет данной частоты ν и постоянной интенсивности, то он вызывает в ней колебательное движение электронов с постоянной амплитудой A и с той же самой частотой ν; в свою очередь, это колебательное движение вызывает вторичные, или рассеянные, лучи постоянной интенсивности с той же частотой колебаний ν.

Представим себе теперь, что рассматриваемая молекула не остается неподвижной, а вращается, как целое, или же что образующие ее атомы колеблются с некоторой (относительно малой) частотой ν_1. Поскольку эта частота (имеющая обычно порядок 10^{13} сек$^{-1}$) очень мала по сравнению с частотой света ($\nu = 10^{15}$ сек$^{-1}$), световые колебания и вызываемые ими электронные колебания происходят в первом приближении таким же самым образом, как если бы молекула во время одного полного периода этих колебаний оставалась совершенно неподвижной. При этом, однако, амплитуда электронных колебаний A не остается постоянной, а в свою очередь колеблется с частотой ν_1 около некоторого среднего значения A_0 (это явление называется в радиотехнике «модулированием» амплитуды). Мы можем, следовательно, представить ее в виде

$$A = A_0 + A_1 \sin 2\pi\nu_1 t.$$

Умножая это выражение на периодический множитель $\sin(2\pi\nu t + \varphi)$, получаем для модулированных электронных колебаний, а следовательно

и для вызываемых ими вторичных световых колебаний, образующих рассеянные лучи, выражение

$$\psi = (A_0 + A_1 \sin 2\pi\nu_1 t) \sin(2\pi\nu t + \varphi),$$

которое можно переписать в виде:

$$\psi = A_0 \sin(2\pi\nu t + \varphi) + \frac{1}{2} A_1 \{\cos[2\pi(\nu - \nu_1)t + \varphi] - \cos[2\pi(\nu + \nu_1)t + \varphi]\}.$$

Отсюда следует, что в рассеянном свете, вместе с монохроматическими колебаниями исходной частоты ν, мы получаем совокупность двух монохроматических колебаний с частотами $\nu - \nu_1$ и $\nu + \nu_1$, т. е. частотами, сдвинутыми относительно первичной на *частоту колебаний самой молекулы*. Аналогичные результаты получаются, если молекулу заменить твердым или жидким телом (которое можно трактовать как одну гигантскую молекулу).

При этом флюктуации плотности тела, обусловленные суперпозицией продольных волн, с помощью которых описывается его тепловое движение, модулируют амплитуды рассеиваемых ими световых волн, создавая наряду с «рэлеевской линией» (т. е. колебаниями исходной частоты) смещенные рамановские линии с несколько отличными частотами, лежащими в сравнительно узком интервале около 10^{12} сек$^{-1}$ (что примерно в 1000 раз меньше частоты колебаний видимого света).

Как в случае твердых тел, так и в случае жидкостей, необходимо принимать во внимание наряду с продольными волнами, такие поперечные волны, которые вызывают флюктуации анизотропии тела и, следовательно, — рассеяние света, хотя и более слабое, нежели то, которое зависит от продольных волн.[1]

Количественная теория рассеяния света в прозрачной материальной среде может быть построена, следуя Эйнштейну, на основе максвелловских уравнений:

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0; \quad \operatorname{div}\mathbf{H} = 0$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0; \quad \operatorname{div}\mathbf{D} = 0,$$

где $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{H}$ обозначают, соответственно, напряженность электрического поля, электрическую индукцию и напряженность магнитного поля световых волн (магнитную индукцию можно практически отождествить с магнитной напряженностью). Дифференцируя уравнение

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0$$

по времени и заменяя $\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$ через $-c \operatorname{rot}\mathbf{E}$, мы получаем уравнение

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{E} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0, \tag{42}$$

---

[1] В случае жидкостей возможны лишь относительно короткие поперечные волны, период колебаний которых меньше времени релаксации жидкости, т. е. времени оседлой жизни ее частиц, при рассматриваемой температуре. Кроме продольных и поперечных волн, необходимо также учитывать в рамановском спектре рассеянного света эффекты вращательных качаний молекул и внутримолекулярных колебаний.

не содержащее магнитного поля. С помощью тождества

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{E}=\nabla\operatorname{div}\mathbf{E}-\nabla^2\mathbf{E}$$

это уравнение можно переписать в виде

$$\nabla\operatorname{div}\mathbf{E}-\nabla^2\mathbf{E}+\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{D}}{\partial t^2}=0. \tag{42a}$$

Вместе с уравнением

$$\operatorname{div}\mathbf{D}=0 \tag{43}$$

и соотношением между **D** и **E** это уравнение позволяет решить вопрос о распространении световых волн в данной среде и, в частности, о рассеянии, испытываемом ими вследствие флюктуаций плотности и анизотропии.

Соотношение между векторами **D** и **E** имеет в общем случае следующий вид:

$$D_i=\sum_k \varepsilon_{ik}E_k, \tag{44}$$

где $\varepsilon_{ik}=\varepsilon_{ki}$ — слагающие тензора диэлектрической проницаемости ε (в случае изотропных тел этот тензор сводится к скаляру). Флюктуации плотности и анизотропии среды влияют на распространение световых волн лишь постольку, поскольку они вызывают отклонения величин ε_{ik} от их средних значений $\bar{\varepsilon}_{ik}$.

Эти отклонения, которые мы будем обозначать через $\Delta\varepsilon_{ik}$, можно трактовать как некоторые функции координат и времени, определяемые характером теплового движения рассматриваемой среды.

Обозначим слагающие электрической напряженности и электрической индукции при отсутствии флюктуаций через $\overline{E}_i$, $\overline{D}_k$. Эти величины соответствуют распространению плоской синусоидальной световой волны в однородной среде с тензором диэлектрической поляризации $\bar{\varepsilon}_{ik}$; зависимость их от координат и времени может быть следовательно представлена в виде:

$$\overline{E}_i=\overline{E}_i^0\,e^{i\varphi},\quad \overline{D}_i=\overline{D}_i^0\,e^{i\varphi}, \tag{45}$$

где

$$\varphi=\mathbf{k}^*\mathbf{r}-\omega^* t \tag{45a}$$

обозначает фазу электромагнитных колебаний ($\mathbf{k}^*$ — волновой вектор, величина которого равна $\frac{2\pi}{\lambda^*}$; ω^* — частота, умноженная на 2π); $\overline{E}_i^0$ и $\overline{D}_i^0$ представляют собой амплитуды соответствующих колебаний. В случае однородной и изотропной среды $\bar{\varepsilon}_{ik}=\varepsilon$ при $i=k$ и 0 при $i\neq k$, т. е.

$$\overline{D}_i=\bar{\varepsilon}\,\overline{E}_i.$$

Равенство $\operatorname{div}\overline{D}=0$ сводится при этом к $\operatorname{div}E=0$.

При учете флюктуаций электрическое поле световых волн можно искать в виде

$$E_i=\overline{E}_i+\Delta E_i,\quad D_k=\overline{D}_k+\Delta D_k,$$

где ΔE_i и ΔD_k — поправки того же порядка малости, как и $\Delta\varepsilon_{ik}$. Пренебрегая членами второго порядка малости, можно положить, согласно (44),

$$\Delta D_i = \sum_k \Delta\varepsilon_{ik} \cdot \overline{E}_k + \sum_k \overline{\varepsilon}_{ik} \Delta E_k = \overline{\varepsilon} \Delta E_i + \sum_k \Delta\varepsilon_{ik} \overline{E}_k. \tag{46}$$

Так как поле $\overline{E}_i$, $\overline{D}_k$ удовлетворяет уравнениям

$$\nabla \operatorname{div} \overline{E} - \nabla^2 \overline{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \overline{D}}{\partial t^2} = 0, \quad \operatorname{div} \overline{D} = 0,$$

то, вычитая эти уравнения из соответствующих уравнений для **E** и **D**, имеем:

$$\nabla \operatorname{div} \Delta E - \nabla^2 \Delta E + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Delta D}{\partial t^2} = 0, \quad \operatorname{div} \Delta D = 0.$$

Подставляя в них выражения (46) для ΔD_i, получаем следующую систему неоднородных уравнений:

$$\nabla \operatorname{div} \Delta E - \nabla^2 \Delta E + \frac{\overline{\varepsilon}}{c^2} \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial t^2} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\Delta\varepsilon \overline{E})}{\partial t^2} \tag{47}$$

и

$$\varepsilon \operatorname{div} \Delta E = -\operatorname{div} (\Delta\varepsilon \cdot \overline{E}), \tag{47a}$$

где $\Delta\varepsilon \cdot \overline{E}$ обозначает вектор со слагающими $\sum_k \Delta\varepsilon_{ik} E$.

Правые стороны этих уравнений должны считаться известными функциями координат и времени, определяемыми формулами (42), (42а) и законами флюктуаций плотности и анизотропии в рассматриваемой среде. Связь между этими флюктуациями и флюктуациями тензора диэлектрической проницаемости может быть выражена (в случае среды, являющейся, в среднем, однородной и изотропной) формулой

$$\Delta\varepsilon_{ik} = \alpha (a_{11} + a_{22} + a_{33}) \delta_{ik} + \beta a_{ik}, \tag{48}$$

где

$$a_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right) \tag{48a}$$

слагающие тензора деформации в соответствующей точке, а $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}_2$, $\mathbf{u}_3$ слагающие смещения **u** точки среды, имеющей при нормальных условиях координаты x_1, x_2, x_3.

Сумма $a_{11} + a_{22} + a_{33} = \operatorname{div} \mathbf{u}$ представляет собой не что иное, как относительное изменение объема в рассматриваемой точке $\frac{\Delta V}{V}$ или относительное изменение плотности $\psi = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$ с обратным знаком. Коэффициенты пропорциональности α и β характеризуют связь упругих свойств рассматриваемого тела с электрическими.

Согласно § 6 главы XV, тепловое движение твердого тела может быть представлено как суперпозиция множества звуковых волн, причем каждому возможному значению волнового вектора **k** соответствует одна продольная волна с угловой частотой $\omega' = \pm kc'$ (c' — скорость распространения продольных волн) и две поперечных с взаимно пер-

пендикулярными направлениями колебаний и частотой $\omega'' = \pm kc''$ (c'' — скорость распространения поперечных волн).

Слагающие смещения $\mathbf{u}$ могут быть, следовательно, представлены в виде рядов:

$$u_i = \sum_k \left[\mathbf{A}_i' e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega' t)} + (\mathbf{A}_{i1}'' + \mathbf{A}_{i2}'') e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega'' t)}\right], \tag{49}$$

где $\mathbf{A}'$, $\mathbf{A}_{i1}''$, $\mathbf{A}_{i2}''$ — амплитуды соответствующих бегущих волн (которые могут быть соединены по 8 в стоячие волны). При этом вектор $\mathbf{A}''$ параллелен $\mathbf{k}$, а векторы $\mathbf{A}_1''$ и $\mathbf{A}_2''$ перпендикулярны к $\mathbf{k}$ и друг к другу. Правая часть уравнений (47) и (47а) для электрического поля рассеянных световых волн сводится к сумме выражений вида:

$$\text{const} \cdot e^{i[(\mathbf{k}+\mathbf{k}^*)\cdot\mathbf{r}-(\omega+\omega^*)t]}.$$

Отсюда следует, что поле $\Delta\mathbf{E}$ должно тоже сводиться к сумме членов такого вида, т. е. сумме плоских волн, волновые векторы и частоты которых отличаются от волнового вектора и частоты первичной волны на волновые векторы и соответственные частоты различных упругих волн, составляющих тепловое движение в рассматриваемом теле. Отсюда следует, что все эти волны *некогерентны* с первичными, чем и обусловливается их «анархичность», т. е. неспособность сливаться путем интерференции в волны, сходные с первичными. Представляясь плоскими внутри рассматриваемого тела, эти анархические волны, которые можно трактовать как результат модуляции первичных волн тепловым движением тела, на больших расстояниях представляются в виде расходящихся шаровых волн, имеющих частоту, слегка отличную от первичных (в диапазоне акустического спектра тела).

Не вдаваясь в более детальное математическое исследование приведенных выше уравнений, мы проиллюстрируем значение рассматриваемой теории рассеяния света в твердых телах при помощи следующих соображений (принадлежащих Л. Бриллюэну).

Представим себе, что тепловое движение в твердом теле сводится к одной лишь продольной стоячей волне с длиной λ и частотой колебаний ν. При этом, с точки зрения распределения плотности, твердое тело, независимо от своей истинной (атомной) структуры, становится подобным одномерной кристаллической решетке, составленной из плоских параллельных слоев различной плотности, причем расстояние между соседними слоями одинаковой плотности (например, пучностями или узлами) равно $\frac{\lambda}{2}$.

При падении плоской световой волны с длиной λ^* на подобное тело она оказывается в условиях, совершенно аналогичных условиям отражения рентгеновских лучей с длиной волны λ^* от кристаллической решетки с постоянной $\frac{\lambda}{2}$. Это отражение, как известно, обусловливается тем, чтобы разность хода лучей, отраженных от двух соседних кристаллических плоскостей (в данном случае, например, соседних узловых плоскостей), равнялась целому числу волн λ^*. В этом случае лучи, отраженные от всей системы равноотстоящих параллельных плоскостей, будут усиливать друг друга; в противном же случае они будут взаимно уничтожаться путем интерференции.

Рассматриваемое условие выполняется в том случае, если падающие и отраженные рентгеновские (скетовые) лучи образуют с кри-

сталлическими плоскостями (звуковыми волнами) угол θ (так называемый «угол скольжения»), определяемый формулой Брэгга

$$2d \sin\theta = n\lambda^*,$$

где d — расстояние между соседними плоскостями, т. е. $\frac{\lambda}{2}$, а n — целое число. Мы получаем, таким образом, равенство:

$$\lambda \sin\theta = n\lambda^*. \tag{50}$$

В случае гармонических звуковых волн число n в этой формуле, как показал еще Рэлей, может принимать лишь значение 1.

Если бы плотность тела не менялась с течением времени, то частота отраженных световых лучей совпадала бы с частотой падающих ν^*. Так как, однако, плотность тела при наличии звуковой волны колеблется с частотой $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (где c — скорость звука), создавая этим модуляцию в интенсивности рассеянного света, то в последнем, наряду с частотой ν^*, появляются две рамановские составляющие с частотами

$$\nu^{*\prime} = \nu^* \pm \nu = \nu^* \pm \frac{c\sin\theta}{\lambda^*}. \tag{51}$$

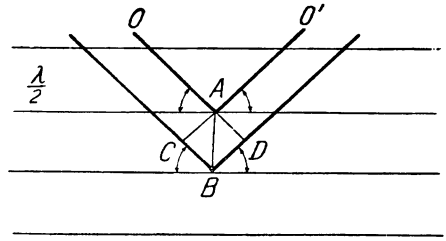


Рис. 50

В действительности, твердое (или жидкое) тело бороздят продольные волны разных длин и направлений, налагающиеся друг на друга. При изучении рассеяния света данным телом мы должны, согласно изложенным выше принципам, поступать следующим образом. Для каждого направления рассеянных лучей (AO' на рис. 50 при заданном направлении OA лучей падающих) мы должны найти систему плоских звуковых волн, по отношению к которым выполняется условие (50) (при $n = 1$). Поскольку в твердых и жидких телах могут распространяться звуковые волны, длина которых больше, чем длина световых волн, всегда существует хотя бы одна система звуковых волн, дающих максимальное отражение в рассматриваемом направлении (угол рассеяния 2θ). Рассеянные лучи оказываются при этом некогерентными с первичными вследствие изменения их частоты, согласно формуле (51). Этим, как уже указывалось выше, объясняется то обстоятельство, что они не складываются с первичными в плоскую волну, но обнаруживаются в виде «анархических» рассеянных волн.

Изложенные соображения приобретают особенное значение в случае очень малых углов рассеяния (2θ), а также низких температур; в последнем случае оказывается необходимым учитывать квантовые эффекты.

При вычислении интенсивности света рассеянного, при обычных температурах необходимо прежде всего усреднить все величины по времени и, далее, произвести статистическое усреднение с помощью закона Максвелла—Больцмана. Последнее сводится практически к тому, что каждой стоячей волне, на которые разлагается тепловое движение в твердом теле, соответствует, в среднем, энергия kT.

Мы проиллюстрируем это обстоятельство на примере флюктуаций плотности, связанных с продольными волнами.

Относительное изменение плотности $\psi = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$ в теле, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами a_1, a_2, a_3, может быть представлено при этом в виде суперпозиции стоячих волн вида

$$\psi = \sum_{n_1, n_2, n_3} \xi_{n_1 n_2 n_3} \sin \frac{\pi n_1 x_1}{a_1} \sin \frac{\pi n_2 x_2}{a_2} \sin \frac{\pi n_3 x_3}{a_3} \tag{52}$$

[ср. (47 *а*) главы XV], где $\xi_{n_1 n_2 n_3}$ — нормальные координаты. Среднее квадратичное значение флюктуаций плотности во времени и в пространстве (т. е. для всего тела) сводится к сумме средних квадратичных значений этих координат по формуле:

$$\overline{\overline{\psi^2}} = \frac{1}{V_0} \int \overline{\psi^2} dV = \frac{1}{8} \sum_{n_1 n_2 n_3} \overline{\xi^2}_{n_1 n_2 n_3}. \tag{52а}$$

Для нахождения этих значений рассмотрим потенциальную (упругую) энергию всего тела. В случае однородной деформации (всестороннего растяжения или сжатия) эта энергия равна

$$\frac{1}{2} \frac{K}{V_0} (V - V_0)^2 = \frac{1}{2} K V_0 \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 = \frac{1}{2} K \psi^2 V_0.$$

В общем случае неоднородной деформации имеем:

$$U = \frac{1}{2} K \int \psi^2 dV,$$

или, согласно (52),

$$U = \frac{K}{16} V_0 \sum_{n_1 n_2 n_3} \xi^2_{n_1 n_2 n_3},$$

где $V_0 = a_1 a_2 a_3$.

Но, согласно предыдущему, среднее по времени значение каждого квадратичного члена в выражении потенциальной энергии (соответствующего одной степени свободы) должно равняться $^1/_2\, kT$ (так же, как и среднее значение соответствующего члена в кинетической энергии). Отсюда следует:

$$\xi^2_{n_1 n_2 n_3} = \frac{8}{K V_0} kT$$

и далее, согласно (52а),

$$\overline{\overline{\psi^2}} = \frac{N kT}{K V_0},$$

где N — общее число атомов в объеме V_0.

Этот результат совпадает с формулой, полученной прежним методом. Рассеяние света, обусловленное тепловыми флюктуациями плотности, а отчасти и анизотропии, в жидких телах может быть трактовано практически так же, как и в случае твердых, за исключением того обстоятельства, что спектр поперечных колебаний должен быть ограничен частотой, обратной времени релаксации жидкостей.

Поверхность жидкостей представляется с макроскопической точки зрения идеально гладкой, ввиду чего вызываемое ею рассеяние света должно сводиться к правильному отражению.

В действительности, т. е. с микроскопической точки зрения, эта «гладкость» является лишь кажущейся, вследствие нашей неспособности заметить быстрые и неправильные колебания, поднятия и опускания поверхности в отдельных ее участках.

Эти колебания должны приводить к появлению, наряду с правильно отраженными световыми лучами, лучей, диффузно рассеянных по всем направлениям.

Изменения формы поверхности жидкого тела, т. е. отклонения ее от абсолютно ровной — скажем горизонтальной — плоскости, в какую бы сторону они не происходили, связаны всегда с некоторым увеличением поверхности, а следовательно и с увеличением поверхностной энергии.

Обозначая поверхностное натяжение жидкости через σ, а поверхность некоторого участка, соответствующего горизонтальной площадке s_0, через s, мы можем, следовательно, представить увеличение поверхностной энергии этого участка в виде произведения

$$U = \sigma (s - s_0).$$

Разность $(s - s_0)$ может быть выражена через величину вертикального смещения данного элемента или, вернее, через производные этого смещения по координатам x и y в плоскости $z = 0$ следующим образом.

Уравнение касательной плоскости к деформированной поверхности, проходящей через данную точку x, y, z, имеет вид

$$Z - z = \frac{\partial z}{\partial x}(X - x) + \frac{\partial z}{\partial y}(Y - y).$$

Косинус угла, образуемого нормалью к этой плоскости с осью z, равен следовательно:

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2}}.$$

Но так как, с другой стороны, этот косинус равен отношению $\frac{s_0}{s}$, то мы получаем

$$\frac{s}{s_0} = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2}$$

или приближенно, поскольку смещение z очень мало:

$$\frac{s}{s_0} = 1 + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2\right].$$

Таким образом,

$$s - s_0 = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2\right] s_0. \tag{53}$$

Общее увеличение поверхностной энергии, обусловленное тем или иным изменением формы свободной поверхности тела (жидкости), характеризуемым заданным видом функции $z(x, y, t)$, определяется, следовательно, интегралом

$$U = \frac{\sigma}{2} \int\int \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2\right] dx\, dy. \tag{54}$$

Если рассматриваемая поверхность имеет форму прямоугольника со сторонами a, b, параллельными осям x, y, и если, далее, считать, что на границах поверхности z обращается в нуль, то функция $z(x, y)$ может быть представлена в виде двойного ряда Фурье:

$$z = \sum_{m,n} \zeta_{mn} \sin \frac{\pi m x}{a} \sin \frac{\pi n y}{b}. \tag{55}$$

При подстановке этого выражения в (54) потенциальная энергия принимает вид:

$$U = \frac{\pi^2}{8} \sigma s_0 \sum \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right) \zeta_{mn}^2 \quad (s_0 = ab), \tag{56}$$

т. е. сводится к сумме квадратов.

Легко показать, что и связанная с рассматриваемым поверхностным движением кинетическая энергия также сводится к сумме членов, пропорциональных квадратам «скоростей» $\dot{\zeta}_{mn} = \frac{d}{dt} \zeta_{mn}$.

Отсюда следует, что величины ζ_{mn} можно трактовать как нормальные координаты поверхности и что зависимость их от времени выражается формулой:

$$\zeta_{mn} = c_{mn} \cos (2\pi \nu_{mn} t + \varphi_{mn}). \tag{57}$$

Таким образом, тепловые колебания поверхности жидкости можно рассматривать как результат суперпозиции множества синусоидальных *капиллярных волн*, играющих в этом отношении такую же роль, какую упругие — продольные или поперечные — волны играют для описания тепловых колебаний внутри рассматриваемого тела. Волновое число $\varkappa$ или длина λ этих «двухмерных» волн определяется формулой

$$\varkappa = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} = \frac{1}{\lambda} \tag{58}$$

так же, как и в трехмерном случае. Что касается частоты колебаний ν, то она может быть выражена через λ и скорость распространения v капиллярных волн обычным соотношением:

$$\nu = \frac{v}{\lambda}.$$

Впрочем, для нашей цели вопрос о частоте поверхностных колебаний не играет роли.

Существенное значение имеет, однако, то обстоятельство, что спектр этих колебаний ограничен, ввиду дискретной структуры тела, условием такого же рода, как и в случае трехмерных упругих волн, а именно: наиболее короткие капиллярные волны должны иметь длину порядка удвоенного междуатомного расстояния.

Точнее, число колебаний различного типа, характеризуемых различными значениями (положительных) чисел m, n, должно равняться числу степеней свободы поверхностных атомов по отношению к смещениям, перпендикулярным к поверхности, т. е., другими словами, числу N' атомов, образующих рассматриваемую поверхность.

Принимая во внимание, что на каждую степень свободы приходится в среднем потенциальная энергия $^1/_2\ kT$, мы получаем согласно (56):

$$\frac{\pi^2}{8}\sigma s_0\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)\overline{\zeta^2_{mn}}=\frac{1}{2}kT. \tag{59}$$

Пользуясь этим выражением, можно вычислить интенсивность диффузно рассеянного света, на чем, однако, мы не будем останавливаться.[1] Заметим лишь, что эта интенсивность оказывается прямо пропорциональной абсолютной температуре жидкости, причем отношение ее к интенсивности правильно отраженного света (т. е., следовательно, уменьшение интенсивности последнего) возрастает логарифмически с увеличением размеров отражающей поверхности.

---

[1] Теория этого явления была впервые разработана Л. И. Мандельштамом (Ann. d. Phys. **41**, 609, 1913).

ОТДЕЛ ТРЕТИЙ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И СТАТИСТИКА

ГЛАВА XVII

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЧАСТИЦЫ

§ 1. Теория световых квантов Планка

Классическая механика и основанная на ней статистическая теория не дают вполне удовлетворительного описания молекулярных явлений. Отступления от теории имеют не случайный, а систематический характер, увеличиваясь по мере понижения температуры. Они проявляются при этом, прежде всего, в уменьшении теплоемкости как твердых, так и газообразных тел. В первом случае теплоемкость стремится к нулю при $T \to 0$; во втором, — независимо от природы газа, т. е. от сложности его молекул, — к значению, соответствующему одноатомным газам (3 калории на 1 моль) при постоянном объеме. Создается такое впечатление, как если бы внутренние степени свободы молекул (или твердого тела) с понижением температуры «замерзали» и соответствующее им движение прекращалось.

Аналогичные явления наблюдаются в температурной зависимости *теплового излучения*, находящегося в статистическом равновесии с испускающими и поглощающими его телами. Анализ этого излучения и в особенности распределения его энергии по различным частотам колебаний и привел Планка в 1900 г. к открытию ключа, позволившего расшифровать сущность всех вышеупомянутых отступлений от законов «классической статистики», т. е. статистической теории, основанной на старой ньютоновской механике.

Виновной в этих отступлениях оказалась именно классическая механика, точнее, некритическое применение ее к описанию движения элементарных частиц материи — молекул, атомов, электронов — в той самой грубой форме, в которой она была установлена применительно к движению обыкновенных макроскопических тел.

Выяснение этого обстоятельства вначале несколько осложнялось тем, что вопрос о движении элементарных частиц материи рассматривался в связи *с явлениями электромагнитного излучения*. Рассматривая вопрос о классической механике и классической электродинамике в их взаимной связи, применительно к испусканию и поглощению световой энергии квази-упруго связанным электроном, Планк пришел к открытию той динамической прерывности, которая в известном смысле составляет сущность новой квантовой механики элементарных частиц и связанной с ней новой электродинамики. Впоследствии оказалось, что во многих случаях связь эта никакой роли не играет, и что наблюдаемые отступления в поведении материальных тел от классической статистики могут быть объяснены путем пересмотра законов движения

образующих их элементарных частиц в духе установленного Планком принципа динамической прерывности (это относится, в частности, к нейтральным частицам, неспособным испускать или поглощать электромагнитные волны).

Принцип, установленный Планком из анализа спектрального распределения теплового излучения, заключается в следующем. Гармонический осциллятор, образованный квази-упруго связанным электроном, может испускать или поглощать энергию световых колебаний своей собственной («резонансной») частоты ν_0 лишь в виде конечных порций или квантов энергии, равных $h\nu_0$, где $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ — постоянная, имеющая размерность механического действия (произведение энергии на время).

Этот принцип содержит в зачаточной форме все основные законы современной квантовой механики и электродинамики, законы, которые удалось выяснить лишь через четверть века после открытия Планка.

Принцип Планка, с одной стороны, характеризует материю (т. е. механику), с другой стороны — свет (т. е. электродинамику) и, кроме того, устанавливает своеобразную связь между ними (законы испускания и поглощения света электрически заряженными частицами).

В отношении материи он утверждает, что энергия гармонического осциллятора, т. е. квази-упруго связанной частицы, может принимать лишь ряд дискретных значений:

$$W = nh\nu_0 + \text{const} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots), \tag{1}$$

где ν_0 — частота собственных колебаний.

В отношении света он утверждает, что световые колебания с частотой ν могут распространяться лишь в виде конечных порций или квантов лучистой энергии величиной $h\nu$.

Наконец, согласно принципу Планка, испускание и поглощение света электроном следует представлять себе не как непрерывный процесс, а как ряд отдельных законченных актов, отделенных друг от друга промежутками, во время которых электрон движется как бы на «холостом ходу», без всякого взаимодействия с излучением.

Развитие теории Планка пошло в дальнейшем тремя различными путями, соответствующими указанным трем составным элементам ее основного принципа.

§ 2. Теория фотонов Эйнштейна

В 1905 г. Эйнштейн уточнил Планковскую концепцию квантов лучистой энергии, предложив трактовать их как своего рода частицы, в выбрасывании которых заключается испускание света, а в захвате — его поглощение. Что касается распространения света в пустоте, то оно сводится к движению этих частиц с постоянной скоростью.

Но, по Эйнштейну, согласно им же установленному, исходя из теории относительности, общему закону движения, масса частицы m зависит от скорости ее движения v по формуле

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{2}$$

где m_0 представляет собой так называемую «покоящуюся массу», т. е. значение массы при очень малых скоростях. Этой покоящейся массе соответствует «энергия покоя» $\varepsilon_0 = m_0 c^2$, которая в сумме с кинетической энергией дает полную энергию

$$\varepsilon = mc^2 \tag{3}$$

(закон эквивалентности энергии и массы).

Кинетическая энергия (равная работе $\int \mathbf{f} \cdot \mathbf{v}\, dt$ движущей силы $\mathbf{f}$ при переходе от покоя к движению со скоростью $\mathbf{v}$) выражается, следовательно, разностью:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = m_0 c^2 \left[\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} - 1\right], \tag{3a}$$

которая при $\frac{v}{c} \ll 1$ сводится к обычному «нерелятивистскому» выражению

$$\frac{1}{2} m_0 v^2.$$

Произведение массы m на скорость $\mathbf{v}$ представляет собой вектор количества движения

$$\mathbf{g} = m\mathbf{v} = \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{3b}$$

равный импульсу силы $\int f dt$ от начала движения до рассматриваемого момента.

Применяя эти формулы к своим «фотонам», т. е. световым частицам, движущимся, по определению, со скоростью света $v = c$, Эйнштейн был вынужден предположить, что покоящаяся масса этих частиц m_0 равна нулю; в противном случае энергия их не могла бы иметь конечного значения, связанного с частотой световых колебаний ν формулой Планка:

$$\varepsilon = h\nu. \tag{4}$$

Таким образом, согласно эйнштейновской теории света, фотон существует как частица лишь в течение того промежутка времени, пока он несется от испустившей его материальной частицы к частице, которая его поглотит. Испускание света представляет собой акт рождения фотона за счет избыточной энергии испускающей частицы, или, вернее, системы (осциллятора или атома). При своем поглощении фотон исчезает, сообщая поглотившей его системе свою энергию.

Кроме энергии, фотон должен иметь также количество движения, равное, согласно формулам (3b) и (3),

$$g = \frac{\varepsilon}{c},$$

или, согласно (4),

$$g = hk, \tag{4a}$$

где $k=\frac{\nu}{c}$ представляет собой «волновое число», т. е. число длин волн $\lambda=\frac{c}{\nu}$, укладывающееся в единице длины.

Характерной особенностью эйнштейновской теории света, отличающей ее от старой теории истечения, является, помимо учета релятивистской зависимости массы от скорости (приводящей к представлению об эфемерности фотонов как частиц), *своеобразная связь корпускулярных представлений с волновыми.*

Вводя представление о фотонах, Эйнштейн не отвергал и представление о световых волнах, но пытался сочетать оба представления в некотором символическом соответствии друг с другом, выражаемом соотношениями (4) и (4a). При этом электромагнитные волны, составляющие сущность света с точки зрения волновой теории, лишались им механических свойств — энергии и количества движения, — которые переходили полностью к световым частицам — фотонам. Связующим звеном между понятием световых волн и понятием световых частиц являются *световые лучи,* которые можно определить как линии распространения волн и, вместе с тем, как траектории частиц.

Эта связь может быть выражена равенством:

$$\mathbf{g}=h\mathbf{k}, \tag{4b}$$

которое получается из (4a), если определить «волновой вектор» $\mathbf{k}$ таким образом, чтобы он численно совпадал с волновым числом $k=\frac{1}{\lambda}$ и был направлен в сторону распространения волн.

Свет, как известно, производит давление на поглощающее или отражающее его тело. Это давление непосредственно получается из эйнштейновской теории, если приписывать фотонам количество движения (4b). Далее следует отметить, что согласно эйнштейновской теории не только поглощение или отражение (рассеяние) фотона должно сопровождаться механическим толчком, но равным образом и его *испускание.* Так, согласно закону сохранения количества движения, атом (или осциллятор), выбрасывая фотон в определенном направлении, должен испытывать толчок в противоположном направлении — совершенно подобный отдаче орудия при выстреле. Это представление находилось в особенно разительном противоречии с волновой теорией, согласно которой испускание света элементарной частицей осуществляется в форме шаровой волны, распространяющейся во все стороны. В эйнштейновской концепции связи между волнами и частицами это противоречие устранялось тем, что механические свойства — энергия и количество движения — отнимались у волн и передавались частицам. Волнам оставалось лишь определять возможные направления движения частицы (вдоль одного из лучей), а также *возможные положения* ее. При этом квадрат амплитуды волн утрачивал свое прежнее значение непосредственной меры интенсивности света в соответствующей точке и приобретал новый смысл — *меры вероятности* нахождения частицы (фотона) в этой точке или вблизи нее. К этому вопросу мы еще вернемся ниже, а сейчас заметим лишь, что в случае большого числа фотонов, с которыми приходится иметь дело при обычных условиях, и при справедливости закона больших чисел, согласно которому число фотонов в заданном элементе объема должно быть пропорционально вероятности нахождения одного из них в этом элементе, указанное выше соотношение

между квадратом амплитуды световых волн и вероятностью нахождения фотона в соответствующем месте приводит к тому, что средняя результирующая интенсивность света оказывается пропорциональной квадрату амплитуды волн, — так, как это требуется волновой теорией.

Эйнштейновская теория фотонов получила вскоре ряд блестящих экспериментальных подтверждений. Сам Эйнштейн применил ее в 1905 г. к объяснению и уточнению соотношений, характеризующих так называемый «фотоэлектрический эффект», т. е. вырывание электронов из металла под действием света с достаточно высокой частотой колебаний (лежащих обычно в ультрафиолетовой области спектра). Опыты свидетельствовали о том, что интенсивность света имеет при этом второстепенное значение. Если частота световых колебаний ν меньше некоторой величины ν_0 («порог фотоэлектрического эффекта»), то, как бы ни была велика интенсивность света, электроны им не вырываются. Если же $\nu > \nu_0$, то получается фотоэлектрический эффект, причем число электронов, вырываемых в единицу времени, прямо пропорционально интенсивности света. Это обстоятельство и навело Эйнштейна на мысль о том, что свет следует трактовать как поток снарядиков. Если энергия одного из этих снарядиков достаточна для того, чтобы произвести требуемое разрушение (вырвать электрон), то число разрушений будет прямо пропорционально интенсивности обстрела, т. е. интенсивности освещения. В противном случае, сколь бы ни была велика интенсивность обстрела, он никакого эффекта дать не сможет.

При освещении тела монохроматическим светом с частотой ν мы имеем дело со световыми снарядиками с энергией $\varepsilon = h\nu$. Если для извлечения электрона из металла требуется энергия $U = h\nu_0$, то электроны при вылете из металла будут иметь кинетическую энергию

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - U = h(\nu - \nu_0) \tag{5}$$

(если пренебречь зависимостью их массы от скорости). Эта формула, предложенная Эйнштейном, полностью подтвердилась на опыте, причем для постоянной h получилось то же самое значение $6{,}55 \cdot 10^{-27}$, которое было получено Планком в его теории теплового излучения.

Эйнштейновская теория фотоэлектрического эффекта была впоследствии проверена на рентгеновых лучах (после того, как научились измерять их длины волн по отражению от кристаллов), где мы имеем дело с частотами, примерно, в 10 000 раз большими тех, которые соответствуют видимому свету. В результате воздействия этих лучей электроны вырываются со значительно большими энергиями, для которых оказывается необходимым пользоваться релятивистским выражением (3а).

В этом виде, т. е. в виде

$$m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) = h\nu - U, \tag{5а}$$

формула Эйнштейна оправдывается для сколь угодно высоких частот ν.

В 1923 г. Комптон (и одновременно с ним Дебай) применили фотоновую теорию Эйнштейна к объяснению того факта, экспериментально установленного самим Комптоном, что при рассеянии рентгеновых лучей наблюдается понижение частоты, возрастающее с увеличением угла рассеяния. Этот эффект, получивший название эффекта Комптона, может быть объяснен во всех количественных деталях с точки зрения

фотоновой теории, если электроны рассеивающего тела считать практически свободными и (первоначально) неподвижными, т. е. пренебречь их первоначальной энергией по сравнению с энергией фотона. При таких условиях фотон не может быть нацело поглощен при столкновении с электроном, но может отдать последнему лишь часть своей энергии, тем большую, чем больше отклонение, которое он при этом испытывает.

Не останавливаясь на количественном оформлении этого результата, заметим, что так же оказывается возможным объяснить и эффект Допплера, т. е. изменение частоты (или длины волны) света при движении его источника. При этом фотоновая теория дает результат, в точности совпадающий с тем, который вытекает из волновой теории.

Предположим, например, что источником света является гармонический осциллятор с частотой ν_0. Оставаясь неподвижным, он может испустить фотон с энергией $h\nu_0$. Если до испускания осциллятор двигался со скоростью v в направлении испускания, то вследствие связанной с последним отдачи он должен будет испытать некоторое уменьшение скорости, а следовательно — и кинетической энергии. Таким образом, в энергию фотона «воплотится» не только внутренняя энергия $h\nu_0$, отданная осциллятором, но и часть его кинетической энергии $\frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}mv'^2$, где v' обозначает скорость осциллятора после испускания фотона. Обозначая энергию последнего через $h\nu$, мы имеем, следовательно,

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}mv'^2 \approx h\nu_0 + mv\Delta v,$$

где $\Delta v = v - v'$ — уменьшение скорости. С другой стороны, из закона сохранения количества движения следует $\left(\text{в связи с } k = \frac{\nu}{c}\right)$:

$$\frac{h\nu}{c} = m\Delta v.$$

Мы получаем, таким образом,

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{v}{c}h\nu \quad \text{или} \quad \nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v}{c}}, \tag{6}$$

в согласии с выводами волновой теории.

В общем случае, когда направление вылета фотона образует угол θ с направлением движения осциллятора, эта формула заменяется следующей:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v}{c}\cos\theta}. \tag{6а}$$

Формулы (6) и (6а) являются приближенными; они получаются в предположении, что

$$\Delta v \ll v.$$

§ 3. Квантовая теория Бора

В то время как Эйнштейн развивал идеи Планка о природе света, Бор занялся в 1913 г. развитием их применительно к вопросу о движении элементарных материальных частиц и систем — электронов, атомов и молекул, способных испускать или поглощать свет.

Из того факта, что атомы могут терять или поглощать лучистую энергию лишь в виде определенных конечных порций или квантов, Бор заключил, что процесс испускания и поглощения света является дискретным элементарным актом, который переводит атом из одного неизлучающего состояния в другое, также неизлучающее состояние. Далее Бор предположил, что в этих неизлучающих «квантованных» состояниях движение электронов происходит в *точном соответствии с обычными макроскопическими законами* движения в форме Ньютона (при малых скоростях) или Эйнштейна (при скоростях, близких к скорости света).

Таким образом, по мысли Бора, для объяснения квантовых эффектов нет надобности отказываться от обычной механики, но необходимо лишь частично отказаться от классической электродинамики, введя представление о дискретном ряде неизлучающих состояний, при которых движение электронов происходит как бы на «холостом ходу» (в смысле отсутствия связи с полем излучения).

Эти неизлучающие «стационарные» или «квантованные» состояния могут быть, следовательно, охарактеризованы определенными значениями их механической энергии $W = W_1, W_2, \ldots$, а также других постоянных (интегралов) движения, например, момента количества движения M в случае движения электрона в центральном силовом поле.

При переходе системы (атома, электрона) из n-го состояния в m-ое теряемая энергия $W_n - W_m$ испускается в виде монохроматического света с частотой колебаний

$$\nu_{n,m} = \frac{W_n - W_m}{h}. \tag{7}$$

Это «Боровское условие частоты» представляет собой непосредственное обобщение планковского условия для случая гармонического осциллятора с уровнями энергии, определяемыми формулой (1).

Непосредственным подтверждением его является возможность представить все частоты спектра атома водорода при помощи установленной эмпирически (Бальмером) формулы:

$$\nu_{n,m} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (n > m), \tag{7a}$$

где n и m — любые целые числа, а R — так называемая постоянная Ридберга.

Если ограничиваться рассмотрением круговых орбит электрона в атоме водорода и не учитывать подвижности ядра, то уравнение движения сводится к равенству между центробежной силой и силой притяжения:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \tag{8}$$

где r — радиус орбиты, m — масса электрона, $-e$ — его заряд, $+e$ — заряд ядра.

Отсюда следует

$$mv^2 = \frac{e^2}{r},$$

или, так как $-\frac{e^2}{r}$ представляет собой потенциальную энергию электрона,

$$W=\frac{1}{2}mv^2-\frac{e^2}{r}=-\frac{e^2}{2r}=-\frac{1}{2}mv^2. \tag{8a}$$

Сравнивая это выражение с (7a), мы видим, что спектр атома водорода может быть получен из боровского условия частоты, если положить

$$W=-\frac{e^2}{2r}=-\frac{Rh}{n^2}, \tag{9}$$

т. е.

$$r=\frac{e^2n^2}{2Rh}. \tag{9a}$$

При больших значениях h квантованные значения энергии, определяемые формулой (9), образуют практически непрерывную последовательность. Естественно ожидать, что в этом предельном случае частота излучения, испускаемого, согласно условию (7), при переходе электрона с n-ой орбиты на $(n-1)$-ую, должна совпадать с частотой обращения электрона на одной из этих орбит, в соответствии с законами классической электромагнитной теории света. Исходя из этого принципа, названного им «принципом соответствия», Бор нашел теоретическое выражение для постоянной Ридберга R, в точности согласующееся с экспериментальным.

Угловая скорость вращения электрона на данной круговой орбите равна $\omega=\frac{v}{r}$, т. е., согласно (8a), (9) и (9a), $\omega=\frac{(2Rh)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{m}e^2n^3}$. С другой стороны, при $n\to\infty$ частота $\nu_{n,n-1}$ равна, согласно (7) и (9), $\frac{2R}{n^3}$. Таким образом, полагая $\nu_{n,n-1}\cong\frac{\omega_n}{2\pi}$, мы видим, что число n сокращается и для R получается формула

$$R=\frac{2\pi^2me^4}{h^3}.$$

Подставляя эту формулу в выражение $mvr=\frac{\sqrt{m}e^2}{\sqrt{2Rh}}n$ для момента количества движения электрона на одной из квантованных орбит, мы получаем, далее, квантовое условие Бора в его первоначальной форме

$$M=mvr=\frac{h}{2\pi}n \qquad (n=1,2,3\ldots). \tag{9b}$$

Боровское квантовое условие (9b) было затем распространено на эллиптические орбиты электрона в атоме водорода путем сохранения соотношения (9) для энергии и соотношения (9b) для момента количества движения с заменой в последнем числа n числом k, принимающим значения от 1 до n, что соответствует значению $\frac{k}{n}$ отношения длины малой полуоси эллипса b к большой a. При этом существенную роль сыграло то обстоятельство, что при движении по эллиптической

орбите энергия электрона не зависит от малой оси, выражаясь через большую полуось совершенно так же, как и в случае круговой орбиты

$$(b = a = r).$$

Вводя полярные координаты электрона r (радиус-вектор относительно ядра) и φ (азимут) и соответствующие им «канонически сопряженные» импульсы $p_r = \frac{\partial K}{\partial \dot{r}}$ и $p_\varphi = \frac{\partial K}{\partial \dot{\varphi}}$, где $K = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2)$—кинетическая энергия электрона, можно, как показал Зоммерфельд, представить квантовые условия теории Бора для эллиптических орбит электрона в виде:

$$\oint p_\varphi d\varphi = n_1 h \quad \text{и} \quad \oint p_r dr = n_2 h, \tag{10}$$

где $n_1 = k$ (угловое квантовое число), и $n_2 = n - k$ (радиальное квантовое число). При этом интегралы берутся в пределах циклического изменения аргументов, т. е. от 0 до 2π для угла φ и от перигелия $r_{\min}$ до афелия $r_{\max}$ и обратно до перигелия (с учетом изменения знака p_r) для радиуса-вектора r.

Импульс $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$ представляет собой не что иное, как момент количества движения электрона M. Таким образом, первое из условий (10) сводится к обобщенной форме боровского условия (9а):

$$2\pi M = n_1 h.$$

Складывая оба условия (10) друг с другом, получаем:

$$\oint \left(p_\varphi \frac{d\varphi}{dt} + p_r \frac{dr}{dt}\right) dt = 2 \int_0^\tau K dt = 2\overline{K}\tau, \tag{10а}$$

где τ — период обращения электрона по орбите, а $\overline{K}$ — среднее значение его кинетической энергии. Согласно теореме вириала применительно к электрическим силам, $2\overline{K} = -\overline{U} = -2W$, где W — полная энергия (так же, как и в частном случае кругового движения). Мы получаем, таким образом, согласно (10):

$$W_n = -\frac{1}{2} h n \nu_n \quad (n = n_1 + n_2), \tag{11}$$

где $\nu_n = \frac{1}{\tau}$ — частота обращения. Пользуясь законом площадей, нетрудно проверить, что это условие приводит к прежней формуле (9) для энергии электрона при движении по эллипсу с большой полуосью $a = r$.

Заметим, что число n, определяющее энергию электрона, называется «главным квантовым числом», а число k, определяющее его угловой момент, — «угловым» или «азимутальным».

В применении к квази-упруго связанному электрону, т. е. к гармоническому осциллятору Планка, формулы (10) и (10а) дают:

$$W = nh\nu, \tag{11а}$$

где ν обозначает собственную частоту осциллятора, в согласии с формулой (1).

Квантовые условия (10) относятся к движению электрона в одной плоскости. В общем случае движения в трех измерениях под действием произвольного силового поля, удерживающего электрон в конечной области пространства, они могут быть заменены по Зоммерфельду следующими тремя условиями:

$$\oint p_1 dq_1 = n_1 h; \quad \oint p_2 dq_2 = n_2 h; \quad \oint p_3 dq_3 = n_3 h. \tag{12}$$

Здесь q_1, q_2, q_3 представляют собой обобщенные координаты электрона, выбранные таким образом, чтобы импульсы $p_i = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i}$ выражались как функции *одной* лишь соответствующей координаты. При этом предполагается, что функции $p_i(q_i)$ периодичны или имеют вещественные значения для значений аргумента, лежащих в ограниченных пределах. Интегрирование в формулах (12) производится по этим периодам или по колебаниям аргументов в соответствующих пределах.

В качестве примера мы рассмотрим движение электрона в прямоугольном ящике с ребрами a, b, c, параллельными координатным осям x, y, z, и с одной из вершин в начале координат.

Считая стенки этого ящика идеально отражающими, мы можем положить $q_1 = x$, $p_1 = mv_x$ и т. д. Интегрируя по x в пределах от 0 до a, мы должны при этом считать импульс p_1 положительным, а при интегрировании от a до 0 — отрицательным. Мы получаем, таким образом,

$$\oint p_1 dq_1 = 2m|v_x|a \text{ и т. д.}$$

и, следовательно,

$$|mv_x| = \frac{n_1 h}{2a}, \quad |mv_y| = \frac{n_2 h}{2b}, \quad |mv_z| = \frac{n_3 h}{2c}. \tag{12a}$$

Этим «квантованным» значениям слагающих количества движения электрона соответствуют квантованные значения энергии

$$W_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right). \tag{12b}$$

§ 4. Волновая механика де-Бройля и Шредингера

Физический смысл квантовых условий теории Бора оставался долгие годы (1913—1925) совершенно непонятным. Они обосновывались различными косвенными соображениями (например, адиабатическая инвариантность Эренфеста, принцип соответствия Бора — см. ниже), а главное — согласием между выводимыми из них значениями энергии в квантованных состояниях (а также частотами, испускаемыми при переходе с одного энергетического уровня на другой) и экспериментальными данными.

В 1925 г. французский физик Л. де-Бройль выступил с новой теорией, имевшей, казалось, весьма спекулятивный характер, но позволившей впервые дать если не вполне ясное, то, во всяком случае, наглядное толкование квантовым условиям Бора — Зоммерфельда.

Сущность теории де-Бройля заключается в перенесении на материю того корпускулярно-волнового дуализма, который был введен Эйнштей-

ном в учение о свете. С движением материальных частиц, и, прежде всего, простейших материальных частиц — электронов, де-Бройль связывает представление об особого рода волнах — «фазовых волнах» или «волнах материи», которые играют по отношению к электронам примерно такую же роль, как световые волны по отношению к фотонам в эйнштейновой теории. При этом траектория частицы трактуется как один из лучей соответствующей волновой системы, а энергия частицы ε (включая и энергию покоя $m_0 c^2$) и ее количество движения $\mathbf{g}$ связываются с частотой колебаний ν и с волновым вектором $\mathbf{k}$ теми же самыми корпускулярно-волновыми соотношениями (4b), которые были введены Эйнштейном для световых частиц и волн, *с тем же самым коэффициентом* h.

Если в исходном квантовом условии теории Бора (9b) положить $mv = hk = \frac{h}{\lambda}$, где λ — длина де-броглевской волны, сопровождающей или «направляющей» электрон, то оно сводится к виду:

$$r\frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} n \text{ или } 2\pi r = n\lambda. \tag{13}$$

Смысл его заключается, следовательно, в том, чтобы в *длине орбиты, описываемой электроном, заключалось целое число длин волн.*

Эта форма квантового условия, выделяющая устойчивые «неизлучающие» орбиты теории Бора из всей совокупности мыслимых, т. е. допускаемых законами механики, орбит, легко распространяется и на движения более сложного типа, чем равномерное движение по окружности.

Так, например, полагая в формуле (10a) $2K = mv^2$, мы можем объединить условия (10) в одно условие следующего вида:

$$\oint \frac{ds}{\lambda} = n, \tag{13a}$$

где $ds = vdt$ — элемент длины траектории электрона, а интеграл берется по всей длине описываемой им орбиты.

Смысл каждого из условий (10) или (12), взятого в отдельности, с точки зрения идеи де-Бройля не поддается, однако, простому толкованию.

Это толкование удалось найти Шредингеру путем абстрагирования от непосредственной связи де-броглевских волн с «ведомой» ими частицей и рассмотрения этих волн *во всем пространстве*, доступном движению частицы, а не только вдоль траектории последней (т. е. вдоль одного из лучей), как это делалось де-Бройлем.

С этой точки зрения движению частицы в прямоугольном ящике с абсолютно отражающими стенками следует сопоставить систему *стоячих де-броглевских волн*, образованных путем интерференции бегущих волн, отражаемых стенками ящика; при этом последние должны играть роль *узловых поверхностей* волновой системы. Такого рода систему волн мы уже рассматривали выше (гл. XV, § 6) при изучении колебаний плотности твердого тела, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами a, b, c. При этом колеблющаяся величина выражается формулой (47a) главы XV:

$$\psi = A \sin \frac{\pi m x}{a} \sin \frac{\pi n y}{b} \sin \frac{\pi p z}{c} \sin (2\pi \nu t + \varphi) \tag{14}$$

и может быть представлена как результат суперпозиции восьми бегущих волн с одинаковыми амплитудами $\left(\frac{A}{8}\right)$, частотами и длинами, но с разными направлениями распространения, получающимися друг из друга путем отражения от трех пар граней параллелепипеда. Волновые векторы всех этих восьми волн имеют прямоугольные составляющие с одинаковыми численными значениями:

$$|k_x| = \frac{m}{2a}, \quad |k_y| = \frac{n}{2b}, \quad |k_z| = \frac{p}{2c}, \tag{14a}$$

где m, n, p — произвольные целые положительные числа (из коих два могут одновременно обращаться в нуль).

Умножая эти формулы на постоянную Планка h и заменяя m, n, p через n_1, n_2, n_3, мы получаем справа те же самые значения, что и в квантовых условиях (12a) для движения частицы в прямоугольном ящике со сторонами a, b, c.

Эти квантовые условия могут быть, следовательно, выведены из «волновых условий» (14a), если положить, согласно де-Броглю,

$$mv_x = hk_x, \quad mv_y = hk_y, \quad mv_z = hk_z, \tag{14b}$$

т. е.

$$mv = hk.$$

Что касается волновых условий (14a), то физический смысл их сводится к тому, что стенки ящика представляют собой узловые поверхности соответствующей волновой системы, т. е. поверхности, на которых колеблющаяся величина ψ обращается в нуль. Мы видим, таким образом, что физический смысл квантовых условий (12) теории Бора сводится в рассматриваемом случае (движение свободной частицы в ящике с идеально отражающими стенками) к тому, чтобы *границы области, доступной движению частицы, являлись узловой поверхностью системы стоячих де-Броглевских волн, сопоставляемых с этим движением.*

Эта интерпретация легко распространяется и на общий случай движения частицы в ограниченной области пространства.

Если при этом границы области не образованы *бесконечно-высоким* барьером потенциальной энергии, то так же, как и в случае полного отражения звуковых и световых волн, оказывается необходимым себе представить, что колебательный процесс распространяется за пределы той поверхности S, на которой потенциальная энергия частицы $U(x, y, z)$ достигает значения полной энергии ее W, быстро затухая при проникновении в классически запретную область, где $U > W$, т. е. где кинетическая энергия частицы $K = \frac{1}{2} mv^2$ должна принимать отрицательные значения.

Исходя из аналогии между де-броглевскими волнами и волнами света или звука, Шредингер предложил для них уравнение того же

вида, как и то, которым описываются световые и звуковые волны. Это классическое волновое уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}-\frac{1}{w^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=0, \tag{15}$$

где ψ представляет колеблющуюся величину («волновая функция»), а w — скорость распространения волн; последняя может быть различной для разных точек пространства (в случае распространения волн в неоднородной среде).

Если рассматриваемые волны представляют собой *гармонические* колебания с частотой ν, т. е. если

$$\psi=\psi^0(x,\ y,\ z)\,e^{i2\pi\nu t}, \tag{15a}$$

то $\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=-4\pi^2\nu^2\psi$ и уравнение (15) сводится к следующему уравнению для амплитуды колебаний:

$$\frac{\partial^2\psi^0}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi^0}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi^0}{\partial z^2}+4\pi^2k^2\psi^0=0, \tag{15b}$$

где $k=\frac{\nu}{w}$ представляет собой волновое число, т. е. обратное значение длины волны в соответствующем месте.

Применение этих общих результатов волновой теории к де-бройлевским волнам основывается на соотношениях Планка — Эйнштейна — де-Бройля (4), (4а) между частотой колебаний ν и волновым числом k, с одной стороны, и энергией W и количеством движения g — с другой.

Гармоническому колебательному процессу, описываемому волновой функцией (15а), мы можем сопоставить движение материальной частицы с полной энергией

$$W=h\nu, \tag{16}$$

постоянство которой предполагает независимость потенциальной энергии U от времени. Зная зависимость U от координат, мы можем при этом определить количество движения частицы при любом ее положении в пространстве по формуле:

$$g^2=(mv)^2=2m\,[W-U(x,\ y,\ z)]. \tag{16a}$$

Отсюда с помощью соотношения Эйнштейна—де-Бройля $g=hk$ может быть определено волновое число k для соответствующей точки пространства:

$$k^2=\frac{2m}{h^2}\,[W-U(x,\ y,\ z)]. \tag{16b}$$

Подставляя это выражение в уравнение (15), мы приходим к уравнению Шредингера для де-бройлевских волн, соответствующих движению частицы с постоянной энергией:

$$\frac{\partial^2\psi^0}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi^0}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi^0}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}\,[W-U(x,\ y,\ z)]\,\psi^0=0. \tag{17}$$

В частном случае свободного движения частицы в прямоугольном ящике с идеально-отражающими стенками ($U=0$ внутри ящика и ∞

вне его) решение этого уравнения сводится к уже рассмотренной выше волновой функции (14), точнее, ее амплитуды:

$$\psi^0 = A \sin \frac{\pi n_1 x}{a} \sin \frac{\pi n_2 y}{b} \sin \frac{\pi n_3 z}{c},$$

причем для энергии частицы W получаются «квантованные» значения:

$$W = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right)$$

в согласии с (12b).

Шредингер прежде всего применил свое уравнение к частному случаю атома водорода, т. е. к движению электрона в силовом поле ядра с потенциальной энергией $U = -\frac{e^2}{r}$, где $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$. Если полную энергию электрона W (без энергии покоя m_0c^2) считать отрицательной, то с точки зрения классической механики расстояние электрона от ядра не должно превышать величины r_{max}, определяемой условием $U = W$, т. е. $r_{max} = -\frac{e^2}{W}$. Подобному «ограниченному» движению электрона должна соответствовать система стоячих де-бройлевских волн с частотой $\nu = \frac{W}{h}$ — или, точнее, $\frac{W + m_0c^2}{h}$ — и с амплитудой ψ^0, быстро стремящейся к нулю при проникновении за пределы шара с радиусом $-\frac{e^2}{W}$. При этом граничная узловая поверхность рассматриваемой волновой системы может быть отодвинута практически до бесконечности.

Можно показать, что при условии

$$\psi = 0 \quad \text{при} \quad r = \infty, \tag{17a}$$

уравнение Шредингера (17) имеет регулярные (т. е. конечные и однозначные) решения лишь в том случае, если энергия W принимает дискретные значения $W_n = -\frac{Rh}{n^2}$, совпадающие с теми, которые дают квантовые условия теории Бора. При этом главное квантовое число n определяет общее число узловых поверхностей волновой системы, т. е. поверхностей, на которых волновая функция ψ^0 обращается в нуль (включая и поверхность $r = \infty$). При всех других значениях W волновая функция ψ^0 при возрастании r стремится к бесконечности, а не к нулю. Заметим, что наименьшему значению $W = -Rh$, характеризующему нормальное состояние водородного атома, соответствует волновая функция

$$\psi^0 = \text{const} \cdot e^{-\frac{r}{a}},$$

где a совпадает с боровским радиусом одноквантовой круговой орбиты электрона в атоме водорода.

Аналогичные результаты получаются при применении уравнения Шредингера к случаю гармонического осциллятора, для которого потенциальная энергия выражается функцией вида $U = \frac{1}{2}\alpha r^2$. В простейшем случае одномерного или «линейного» осциллятора мы можем заменить r через x, а уравнение (17) — уравнением

$$\frac{\partial^2 \psi^0}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - U)\psi^0 = 0.$$

При $U=\frac{1}{2}\alpha x^2$ это уравнение имеет регулярные решения, обращающиеся в нуль на бесконечности лишь в том случае, если энергия W принимает квантованные значения, равные

$$W_n = h\nu_0\left(n+\frac{1}{2}\right),$$

где $\nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ — частота колебаний осциллятора. Этот результат согласуется с формулой Планка (1), несколько отличаясь, однако, от того, которое дает квантовое условие теории Бора $\oint pdq = nh$. Полагая здесь $q=x$ и $p=mv=\sqrt{2m(W-U)}$, мы получаем при $U=\frac{1}{2}\alpha x^2, W=$ $=h\nu_0 n$. Таким образом, волновая механика Шредингера приводит в случае гармонического осциллятора к значениям энергии, отличающимся на «полкванта» $\frac{h\nu_0}{2}$ от квантованных значений теории Бора.

В нормальном состоянии осциллятора его энергия сводится к этой «половине кванта». При этом волновая функция имеет вид:

$$\psi^0 = \text{const}\cdot e^{-\frac{a^2}{b^2}},$$

где b — длина порядка амплитуды колебаний с энергией $\frac{h\nu_0}{2}$.

§. 5. Физический смысл де-броглевских волн; соотношение неопределенности для свободной частицы

Реальность волн де-Бройля была доказана вскоре после опубликования его первой работы непосредственными опытами над диффракцией (или интерференцией) катодных лучей при отражении их от кристаллов (или при прохождении через последние). Однако природа этих волн и физический смысл волновой функции ψ оставались неясными как де-Бройлю, так и Шредингеру, и лишь в середине 1926 г. Борн решил этот вопрос в духе идей Эйнштейна о статистическом соотношении между световыми волнами и частицами. Согласно идее Борна, являющейся в настоящее время общепринятой, волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ определяет *вероятность* нахождения частицы, поведение которой ею описывается, в соответствующей точке пространства x, y, z в момент времени t. В частном случае движения с постоянной энергией, который мы рассматривали выше, эта вероятность может измеряться *квадратом амплитуды колебаний* ψ_0, если функция ψ_0 вещественна, или квадратом ее *модуля,* если она комплексна. Так как модуль комплексного множителя $e^{i2\pi\nu t}$, определяющего зависимость ψ от времени, равен 1, то модуль амплитуды ψ_0 можно заменить при вычислении вероятности модулем самой волновой функции ψ.

Величина

$$\rho = |\psi|^2 = \psi\psi^*, \tag{18}$$

где ψ^* обозначает функцию, комплексно сопряженную с ψ, представляет собой, собственно говоря, не вероятность, а «объемную плотность вероятности»; вероятность нахождения частицы в элементе объема

$dV = dx\,dy\,dz$, содержащем рассматриваемую точку, выражается произведением ρ на dV. При этом должно быть выполнено условие нормировки:

$$\int \rho dV = 1, \tag{18a}$$

выражающее тот факт, что вероятность нахождения частицы где-либо в пространстве равна 1. Это условие всегда может быть удовлетворено, так как ввиду линейности и однородности уравнения Шредингера (17), решение его определяется с точностью до произвольного постоянного множителя.

Борновское толкование волновой функции Шредингера означает, в сущности говоря, лишение де-броглевских волн непосредственного физического смысла и вместе с тем отказ от обычного понятия о движении частицы, как об однозначном и непрерывном изменении ее положения в пространстве с течением времени. Это обычное представление о движении, заимствованное из рассмотрения макроскопических объектов, утрачивает смысл в применении к элементарным частицам материи — электронам, атомам, молекулам. Говоря об этих частицах, мы должны заменить самое понятие «движения» более общим понятием «поведения» (которое включает в себя понятие движения в новом «волно-механическом» смысле этого слова) и раскрыть его содержание путем анализа законов распространения де-броглевских волн в связи с борновской статистической интерпретацией волновой функции ψ.

Мы не будем углубляться здесь в этот анализ и остановимся лишь на одном моменте, характеризующем взаимоотношение между классической механикой макроскопического движения и новой волновой механикой.

Как заметил еще де-Бройль в своей первой работе, путем суперпозиции (сложения) ряда синусоидальных волн с близкими значениями длин и направлений распространения можно образовать «волновой пакет», т. е. волновой процесс, имеющий более или менее резко выраженный максимум в некоторой точке пространства. Можно далее показать, что эта точка перемещается таким же точно образом, как перемещалась бы по классической механике частица с количеством движения $\mathbf{g} = \hbar\mathbf{k}_0$, где $\mathbf{k}_0$ — среднее значение волнового вектора для различных монохроматических составляющих пакета. На этом основании де-Бройль пытался избавиться от корпускулярно-волнового дуализма, трактуя материальную частицу как чисто волновое образование, т. е. как волновой пакет. Эта точка зрения, которую до 1927 г. защищал и Шредингер, опровергается, однако, *расплыванием* волнового пакета с течением времени, — расплыванием, несовместимым с неизменностью свойств и, в частности, размеров материальной частицы.

Заметим, что волновой пакет должен иметь конечную пространственную ширину Δx, — тем большую, чем меньше интервал длин волн, его образующих. Спектральная ширина пакета, измеренная в волновых числах Δk, связана с пространственной шириной его соотношением:

$$\Delta k \Delta x \approx 1, \tag{19}$$

которое имеет место для волн любой природы (в частности, для световых и звуковых).

Расплывание пакета заключается в постепенном возрастании его пространственной ширины и происходит тем быстрее, чем меньше послед-

няя, т. е. чем больше спектральная ширина пакета. Следует отметить, что это возрастание происходит, начиная от исходного момента времени t, не только при возрастании t, но и при убывании его, т. е. при углублении в прошлое.

Эти результаты находятся в полном соответствии с борновской трактовкой де-бройлевских волн как волн вероятности. Волновой пакет представляет собой с этой точки зрения не самую частицу, а лишь такое распространение вероятности ее локализации, в котором плотность вероятности $|\psi|^2$ имеет максимум в определенной, зависящей от времени точке пространства. Тот факт, что при отсутствии внешних сил ($U = \text{const}$) эта точка перемещается в пространстве прямолинейно и равномерно со скоростью $v = \frac{\hbar k_0}{m}$, т. е. так, как по классической механике должна была бы перемещаться материальная частица, свидетельствует о наличии тесного соответствия между механикой классической и механикой волновой.

Неполнота этого соответствия выражается в явлении *расплывания* волнового пакета. Это явление обусловлено тем обстоятельством, что конечная спектральная ширина пакета связана с некоторой неопределенностью в количестве движения g или скорости $v = \frac{g}{m}$ частицы, ассоциируемой с образующими его монохроматическими (синусоидальными) волнами. Согласно соотношению Эйнштейна—де-Бройля, спектральной ширине Δk около значения k_0 соответствует интервал скорости $\Delta v = \frac{\hbar}{m}\Delta k$ около среднего значения $v_0 = \frac{\hbar}{m}k_0$. Эта неопределенность в скорости частицы связана с неопределенностью в ее локализации, т. е. с пространственной шириной пакета, соотношением

$$\Delta v \Delta x \approx \frac{\hbar}{m}, \tag{19a}$$

непосредственно вытекающим из (19) и выражающим так называемый «принцип неопределенности» Гейзенберга.

Из неопределенности начальной скорости частицы непосредственно вытекает возрастание неопределенности ее положения по мере удаления от начального положения, как в будущее, так и в прошлое, на величину порядка $\Delta v\,|t|$. В этом и заключается статистическая интерпретация расплывания волнового пакета, описывающего движение частицы.

Из соотношения (19а) следует, что это расплывание происходит тем медленнее, чем больше масса частицы. В случае обычных макроскопических частиц и тел оно практически не имеет места. Поэтому движение подобных частиц может быть описано с достаточной степенью точности классической механикой без помощи понятия о вероятности. Таким образом, классическая механика оказывается предельной формой механики волновых пакетов для частиц с большой массой или, другими словами, для де-бройлевских волн исчезающе малой длины.

Наряду с волновыми пакетами, волновая теория рассматривает волновые системы более общего типа, не имеющие резко выраженных максимумов интенсивности. Простейшей формой такого рода волновых систем являются рассмотренные выше стоячие синусоидальные волны, соответствующие движению частицы с постоянной энергией в ограниченной области пространства. Существенной чертой такого

рода волн является независимость их амплитуды, т. е., следовательно, плотности вероятности $|\psi|^2$ от времени. Это обстоятельство означает, что при задании энергии частицы W вопрос о моменте времени, к которому относится то или иное положение ее в пространстве, остается совершенно неопределенным. Эта связь между энергией и временем представляет собой частный случай более общего соотношения неопределенности

$$\Delta W \Delta t \approx h, \tag{19b}$$

вытекающего из соотношения $\Delta\nu \cdot \Delta t \approx 1$ между спектральной шириной волнового пакета *в частотах колебания* и «хронологической» его шириной, т е. временем Δt прохождения через заданную точку.

При $\Delta W = 0$ мы получаем $\Delta t = \infty$. Точно также при $\Delta t = 0$ мы имели бы $\Delta W = \infty$; это означает, что при точном определении момента времени, к которому относится рассматриваемое положение частицы, ее энергия остается совершенно неопределенной.

§ 6. Суперпозиция квантованных состояний и волномеханическая теория излучения

В случае частицы, движущейся в ограниченной области пространства (такую частицу мы будем называть «связанной»), образование волнового пакета путем сложения, или «суперпозиции», волн бесконечно близких длин и частот является невозможным, ввиду дискретности («квантованности») значений этих частот. В этом случае можно, однако, добиться аналогичного эффекта путем суперпозиции дискретного ряда волновых функций ψ_1, ψ_2, ψ_3, ..., соответствующих различным стационарным или квантованным состояниям движения частицы.

Сложная волновая функция

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots, \tag{20}$$

где c_1, c_2 ... представляют собой произвольные постоянные коэффициенты (являющиеся, вообще говоря, комплексными числами), а функции ψ_n считаются нормированными согласно условию (18а) (т. е. так, что $\int |\psi_n|^2 dV = 1$), описывает движение частицы в том случае, когда вопрос о стационарном состоянии, в котором она находится, — и, в частности, вопрос об ее энергии — остается открытым. Коэффициенты c_n в выражении (20) должны при этом характеризовать вероятность нахождения частицы в соответствующем стационарном состоянии, независимо от того или иного положения ее в пространстве.

Заметим, что принцип суперпозиции волн, т. е. сложения волновых функций, соответствует обычному закону сложения вероятностей при определении вероятности сложного события, заключающегося в осуществлении одного из нескольких взаимно исключающихся или «альтернативных» событий. В волновой механике мы должны при этом складывать не самые вероятности, а волновые функции, которые в этом смысле часто, хотя и не очень удачно, называют «амплитудами вероятности».

Связь коэффициентов c_n с вероятностью соответствующих состояний может быть непосредственно выведена из выражения (18) для плотности вероятности.

Согласно (20), имеем

$$\psi\psi^* = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \psi_m^* \psi_n. \tag{20a}$$

Интегрируя по всему пространству, мы получим:

$$\int \psi\psi^* dV = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n \, dV. \tag{20b}$$

Легко показать, что

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dV = 0, \tag{21}$$

если две функции ψ_m и ψ_n не тождественны; в противном случае, согласно условию нормировки (18а), нуль нужно заменить единицей. Мы прежде всего докажем справедливость равенства (21) для простейшего случая частицы (электрона), заключенного в прямоугольном ящике (см. § 4).

Согласно формуле (14) § 4, имеем, заменяя $\sin(2\pi\nu t + \varphi)$ экспоненциальным множителем $e^{-i2\pi\nu t}$, а вещественную амплитуду A — комплексной, в соответствии с (15а),

$$\psi_n = A_n \sin\frac{\pi n_x x}{a} \sin\frac{\pi n_y y}{b} \sin\frac{\pi n_z z}{c} e^{-i2\pi\nu_n t},$$

где индекс n при A и ν для краткости обозначает три индекса: n_x, n_y, n_z.

Умножая это выражение на

$$\psi_m^* = A_m^* \sin\frac{\pi m_x x}{a} \sin\frac{\pi m_y y}{b} \sin\frac{\pi m_z z}{c} e^{+i2\pi\nu_m t}$$

и интегрируя по объему ящика $V = abc$, мы получим произведение величины $A_m^* A_n e^{i2\pi(\nu_m - \nu_n)t}$ на три интеграла вида

$$\int_0^a \sin\frac{\pi m_x x}{a} \sin\frac{\pi n_x x}{a} dx,$$

которые равны нулю, если не выполнено условие $m_x = n_x$, и равны $\frac{1}{2}a$ в противном случае. Таким образом, если только все три числа m не равны соответствующим числам n, интеграл $\int \psi_m^* \psi_n \, dV$ обращается в нуль.

Заметим, что в противном случае ($m = n$) мы имеем:

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dV = \frac{abc}{8} A_n A_m^*,$$

так что условие нормировки $\int \psi_n \psi_n^* = 1$ дает

$$|A_n|^2 = \frac{8}{V} (V = abc).$$

Общее доказательство формулы (21) может быть дано с помощью уравнения Шредингера:

$$\nabla^2 \psi_n + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(W_n - U)\psi_n = 0,$$

которым определяются функции ψ_n и уровни энергии W_n в случае потенциальной энергии $U(x, y, z)$ произвольного типа (совместимого со связанным состоянием движения).

Умножая это уравнение на ψ_m^* и вычитая результат из произведения

$$\psi_n\left[\nabla^2 \psi_m^* + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(W_m - U)\psi_m^*\right] = 0,$$

мы получим

$$\psi_n \nabla^2 \psi_m^* - \psi_m^* \nabla^2 \psi_n = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(W_n - W_m)\psi_m^* \psi_n.$$

Левая сторона этого уравнения может быть написана в форме

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\psi_n \frac{\partial \psi_m^*}{\partial x} - \psi_m^* \frac{\partial \psi_n}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\psi_n \frac{\partial \psi_m^*}{\partial y} - \psi_m^* \frac{\partial \psi_n}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\psi_n \frac{\partial \psi_m^*}{\partial z} - \psi_m^* \frac{\partial \psi_n}{\partial z}\right),$$

т. е. в форме расхождения (дивергенции) некоторого вектора, слагающие которого равны выражениям, заключенным в скобках. Если мы помножим это расхождение на dV и проинтегрируем по конечному объему V, то получим результат, который, согласно теореме Гаусса, можно выразить в форме интеграла, взятого по поверхности, ограничивающей этот объем, причем подинтегральным выражением является нормальная слагающая вышеупомянутого вектора. В пределе, когда объем, по которому интегрируют, простирается до бесконечности, поверхностный интеграл исчезает — вследствие быстрого спадания ψ_m^* и ψ_n, — так что мы получаем уравнение

$$(W_n - W_m)\int \psi_m^* \psi_n = dV = 0,$$

которое сводится к $\int \psi_m^* \psi_n dV = 0$, если $W_n \neq W_m$. Мы видим, таким образом, что соотношение (21) выполняется, если состояния m и n соответствуют двум *различным* значениям энергии. Во многих слунаях различные состояния, т. е. состояния, связанные с различными волновыми функциями, принадлежат к одинаковым значениям энергии. Для этих состояний соотношение (21), вообще говоря, не выполняется. Существование таких «*вырожденных*» состояний всегда, однако, связано с неоднозначностью в их определении, которая может быть выражена в общей форме следующим образом: *если две или несколько функций представляют стационарные состояния с одинаковой энергией, то любая линейная комбинация этих функций представляет также стационарное состояние с той же самой энергией.*

Этот результат, являющийся прямым следствием линейного характера уравнения Шредингера, может быть использован для определения стационарных состояний *вырожденной* группы таким образом, чтобы для них также выполнялось условие (21).

Возвращаясь к проинтегрированному уравнению (20b), мы видим, что оно сводится к сумме квадратов:

$$\int \psi\psi^* dV = \sum_n |c_n|^2. \tag{22}$$

Интеграл $\int \psi\psi^* dV$ должен, очевидно, интерпретироваться, как мера вероятности нахождения частицы в одном из альтернативных состояний, входящих в функцию ψ. С другой стороны, согласно (22), он представлен как сумма квадратов модулей коэффициентов c_n всех относящихся сюда альтернативных состояний. Этот результат находится в согласии с теоремой сложения классической теории вероятностей, если величины $|c_n|^2 = c_n c_n^*$ интерпретировать как *вероятности нахождения частицы в соответствующих альтернативных состояниях, независимо от положения в пространстве.* Их можно нормировать посредством соотношения

$$\sum_n |c_n|^2 = 1, \tag{22a}$$

что, согласно (22), соответствует введенной выше нормировке функций ψ. Соотношение (21) называется *соотношением ортогональности.* Ортогональность может рассматриваться как аналитическое выражение альтернативного характера соответствующих состояний.

Вышеприведенная интерпретация коэффициентов c_n была введена Борном на основании определения (18) плотности вероятности. Существует, однако, еще одно оправдание определения (18), которое (хотя и с принципиально отличной, но практически эквивалентной интерпретацией величины $\psi\psi^*$) было указано Шредингером в связи с трактовкой теории излучения на основе волновой механики.

Если мы не проинтегрируем равенства (20a), а подставим для функций ψ_n их выражения (15a), то это равенство примет вид:

$$\psi\psi^* = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \psi_m^{0*} \psi_n^0 e^{i2\pi(\nu_m - \nu_n)t}. \tag{23}$$

Оно, очевидно, противоречит классической теореме сложения вероятностей, согласно которой вероятность ρ должна была бы сводиться к сумме вероятностей $\rho_{mn} = |c_n|^2 |\psi_n^0|^2$, взятых для каждого из альтернативных состояний в отдельности. Однако, кроме этих постоянных членов, в правой части (23) имеются члены типа

$$\rho_{mn} = c_m^* c_n \psi_m^{0*} \psi_n^0 e^{i2\pi(\nu_m - \nu_n)t},$$

которые происходят вследствие своего рода интерференции между колебаниями различных частот и которые сами являются гармоническими функциями времени. Сумма ρ_{mn} и ρ_{nm} является, конечно, вещественной величиной, которая может быть представлена в виде

$$a_{mn} \cos 2\pi\nu_{mn} t + b_{mn} \sin 2\pi\nu_{mn} t$$

с вещественными коэффициентами

$$a_{mn} = c_m^* c_n \psi_m^{0*} \psi_n^0 + c_m c_n^* \psi_m^0 \psi_n^{0*}$$

и

$$b_{mn} = i(c_m^* c_n \psi_m^{0*} \psi_n^0 - c_m c_n^* \psi_m^0 \psi_n^{0*}),$$

где

$$\nu_{mn} = \nu_m - \nu_n. \tag{23a}$$

Последнее выражение представляет собой частоту колебаний (со знаком + или —) части вероятности, происходящей в результате интерференции двух альтернативных состояний m и n. Если положить в этой формуле

$$\nu_m = \frac{\varepsilon_m}{h} = \frac{W_m + m_0 c^2}{h} \quad \text{и} \quad \nu_n = \frac{\varepsilon_n}{h} = \frac{W_n + m_0 c^2}{h},$$

то мы получим

$$\nu_{mn} = -\nu_{nm} = \frac{W_m - W_n}{h}. \tag{23b}$$

Мы видим отсюда, что *интерференционные частоты, появляющиеся в (23), совпадают с «частотами переходов» в теории Бора*, т. е. с частотами света, который, согласно этой теории, излучается, когда частица (в частности электрон) переходит из более высокого состояния (с большей энергией) в более низкое, или с частотами света, который поглощается, вызывая переход в обратном направлении.

Этот замечательный результат является следствием того, что, во-первых, волновые функции ψ_n были определены как *комплексные величины*, содержащие время через экспоненциальный множитель $e^{-2\pi i \nu_n t}$, а не как вещественные величины, содержащие множители $\cos 2\pi\nu_n t$ и $\sin 2\pi\nu_n t$ в какой-либо иной комбинации, чем $\cos 2\pi\nu_n t \pm i \sin 2\pi\nu_n t$ и, во-вторых, того, что плотность вероятности была определена как произведение ψ на комплексно-сопряженную функцию ψ^*.

Если-бы, например, волновые функции были определены, как вещественные части вышеприведенных выражений ψ_n, а плотности вероятности просто, как квадраты соответствующих волновых функций, то плотность вероятности ρ для стационарного состояния ψ_n зависела бы от времени (т. е. колебалась бы с частотой $2\nu_n$), тогда как в общем случае суперпозиции некоторого числа таких состояний мы получили бы для ρ сумму членов, осциллирующих не только с частотами $\nu_m - \nu_n$ («разностные тона»), но также и с частотами $\nu_m + \nu_n$ («суммационные тона»), которые не имеют никакого физического смысла.

Тот факт, что определенная выше плотность ρ в случае стационарного состояния не содержит времени, тогда как в случае суперпозиции, например, двух различных стационарных расстояний, ρ содержит член, осциллирующий с «оптической» частотой, связанной с этими двумя состояниями, указывает на возможность замены боровских представлений об излучении, соответствующих квантовой теории света, обыкновенной волновой концепцией, соответствующей классической электродинамике.

Действительно, как было отмечено Шредингером, постулаты Бора: 1) стационарные (квантованные) состояния являются неизлучающими, и 2) оптические частоты, умноженные на h, равны разности энергий двух различных стационарных состояний — можно вывести из классической электродинамики, если предполагать при вычислении электромагнитного поля, создаваемого электроном, что заряд e послед-

него не *концентрирован в отдельной точке, а размазан по всему пространству с объемной плотностью* $e\rho$.

В самом деле, распределение заряда в таком «электронном облаке» или «электронной протоплазме», соответствующей стационарному состоянию, не зависит от времени и должно поэтому вызывать только электростатическое поле без всякого излучения энергии.

С другой стороны, если два или более амплитудных коэффициента, например c_n и c_m, отличны от нуля, тогда в пространственном распределении «электронной протоплазмы» появляются пульсации. Последние, согласно классической электродинамике, должны вызывать переменное электромагнитное поле, частота колебаний которого совпадает с частотой пульсаций ν_{mn}.

Согласно этому представлению, механизм возникновения световых колебаний аналогичен возникновению звуковых колебаний посредством *биений* между двумя электрическими, несколько расстроенными по отношению друг к другу, высокочастотными колебаниями (при нелинейном соотношении между силой тока и э. д. с.). Этот способ электрического возбуждения звука применяется для многих целей в радиотехнике. По вероятностной теории корпускулярно-волнового дуализма, величину $e\psi\psi^*$ не следует рассматривать как истинную плотность заряда облакообразного электрона (как вначале думал Шредингер), а только как «статистическую» или «вероятную» плотность, соответствующую точкообразному электрону, положение которого точно неизвестно. Эффекты, зависящие от его положения, в частности, создаваемое им электрическое поле, не могут быть определены точно, но если вероятность нахождения электрона в данном элементе объема dV равна $\psi\psi^* dV$, то вероятное значение этого поля будет такое же, как если бы заряд электрона был распределен с объемной плотностью $e\psi\psi^*$.

С этой точки зрения мы могли бы рассматривать шредингеровское электромагнитное поле как усредненное по времени «истинное» поле, вызываемое точкообразным электроном согласно законам классической электродинамики. Эта интерпретация, однако, представляется лишенной физического смысла, поскольку «истинное» положение электрона в действительности не может быть определено. С другой стороны, подразумеваемая в формуле $\psi = \sum c_n \psi_n$ суперпозиция различных стационарных состояний не должна интерпретироваться как *сосуществование* этих состояний, так как они являются «альтернативными», т. е. взаимно исключающими друг друга.

Мы приходим, таким образом, к выводу, что шредингеровская теория излучения света не может рассматриваться как «классическая», а только как «волномеханическая» теория, содержащая вероятностную концепцию, благодаря которой она может быть приведена в (символическое) соответствие с корпускулярной, или квантовой теорией излучения света, принадлежащей Эйнштейну и Бору. Обе теории излучения света не противоречат одна другой, а скорее соответствуют друг другу (в смысле корпускулярно-волнового дуализма). В настоящем случае, предусматривающем соотношение между светом и материей, этот дуализм сложнее, чем в случае одного лишь света (т. е. распространения, а не излучения света) или одной лишь материи, т. е. частиц, движущихся с постоянной энергией. Но его существенные черты остаются теми же самыми, что и в этих простых случаях. Существенный пункт заключается в том, чтобы не смешивать корпускулярные

концепции с волновыми, как это делалось в классических теориях материи и излучения. Если первая описывается в корпускулярных терминах, т. е. если электрон рассматривается, как точечный заряд, тогда и свет должен описываться в корпускулярных терминах, а излучение света должно рассматриваться, как испускание фотонов. Если, наоборот, мы желаем описывать излучение света, как распространение электромагнитных волн, вызванных движением электрона, то и электрон должен описываться подобным же образом, как волновая система.

В связи с излучением света обнаруживается новая черта корпускулярно-волнового дуализма. Это — соответствие между предполагаемыми теорией Бора *самопроизвольными переходами* от стационарных состояний с большей энергией в состояния с меньшей энергией и предполагаемой теорией Шредингера *интерференцией* между де-бройлевскими волнами, связанными с этими состояниями.

Соответствие между волнами и частицами определенного вида характеризуется двумя типами соотношений: *соотношениями качества* $\varepsilon = h\nu$, $g = hk$ и *соотношениями количества* (которые служат для определения вероятности *локализации* частицы в данной точке посредством $\psi\psi^*$).

Точно так же, соответствие между волновой и корпускулярной теориями испускания света может быть характеризовано соотношениями этих двух типов. *Соотношение качества* дает боровское условие частоты: $h\nu = W_m - W_n$, к которому можно добавить аналогичное соотношение между импульсом излученного светового кванта и отдачей (т. е. изменением количества движения), испытываемой излучающей системой. Что касается *соотношения количества*, то оно должно, очевидно, связывать *вероятность перехода* $m \to n$ (заменяющую в данном случае вероятность локализации) с некоторой величиной, квадратичной относительно ψ, которая определяет *интенсивность света*, излученного благодаря «интерференции» состояний ψ_m и ψ_n, между которыми совершается рассматриваемый переход.

Согласно классической электродинамике, электромагнитная энергия, излучаемая колеблющимся электроном за единицу времени, равна $\frac{2}{3c^3} e^2 w^2$, где w — ускорение электрона. Если предположить, что электрон колеблется параллельно оси x, то $w = \frac{d^2x}{dt^2}$. В случае гармонических колебаний частоты ν мы имеем

$$x = a \cos 2\pi\nu t + b \sin 2\pi\nu t$$

и

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2\nu^2 x,$$

так что *интенсивность* излучения, т. е. среднее значение энергии, излучаемой за единицу времени, равно:

$$I = \frac{2e^2}{3c^3} (2\pi\nu)^4 \overline{x^2} = \frac{e^2}{3c^3} (2\pi\nu)^4 (a^2 + b^2). \tag{24}$$

Предыдущие результаты можно легко модифицировать таким образом, чтобы они охватывали и «волно-механическую» электродинамику Шредингера. Существенная разница между ней и классической теорией заключается в том, что координата x электрона не может рассматриваться как заданная функция времени, а должна оцениваться

на основе вероятности локализации $\psi\psi^*$. Таким образом, представляется естественным заменить координату ее средним или *вероятным* значением

$$\bar{x} = \int x\psi\psi^* \, dV \tag{25}$$

и применять к этому значению классическую электродинамику так, как если бы оно было действительным значением координаты электрона.

Если ψ описывает стационарное состояние $\psi = \psi_n$, то $\bar{x}$ постоянно, $\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = 0$ и, следовательно, излучение отсутствует. Если же ψ описывает суперпозицию двух таких состояний

$$\psi = c_m \psi_m + c_n \psi_n,$$

тогда

$$\bar{x} = c_m c_m^* x_{mm} + c_m^* c_n x_{mn} + c_m c_n^* x_{nm} + c_n c_n^* x_{nn},$$

где

$$x_{mm} = \int x\psi_m \psi_m^* \, dV = \text{const}$$

$$x_{mn} = \int x\psi_m^* \psi_n \, dV = \int x\psi_m^{0*} \psi_n^0 dV \cdot e^{i2\pi(\nu_m - \nu_n)t} = x_{mn}^0 \, e^{i2\pi\nu_{mn}t}$$

$$x_{nm} = \int x\psi_m \psi_n^* \, dV = \int x\psi_m^0 \, \psi_n^{0*} \, dV \cdot e^{-i2\pi(\nu_m - \nu_n)t} = x_{nm}^0 \, e^{i2\pi\nu_{nm}t}$$

$$x_{nn} = \int x\psi_n \psi_n^* \, dV = \text{const},$$

так что

$$\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -(2\pi\nu_{mn})^2 (c_m c_n^* x_{nm} + c_m^* c_n x_{mn}) =$$

$$= -(2\pi\nu_{mn})^2 \, 2\left[R\,(c_m^* c_n x_{mn}^0) \cos 2\pi\nu_{mn} t + I\,(c_m^* c_n x_{mn}^0) \sin 2\pi\nu_{nm} t\right],$$

где $R(f)$ обозначает вещественную а $I(f)$ мнимую часть f. Последнее равенство вытекает из того факта, что величины x_{mn} и x_{nm} являются, согласно их определению, комплексно-сопряженными ($x_{mn}^* = x_{nm}$), так же как и величины $c_m^* c_n$ и $c_m c_n^*$.

Предыдущее выражение для $\frac{d^2\bar{x}}{dt^2}$ совпадает с классическим, если положить $\nu = \nu_{mn}$, $a = 2R(c_m^* c_n x_{mn}^0)$ и $b = 2I(c_m^* c_n x_{mn}^0)$.

Таким образом мы приходим к замене классического выражения для интенсивности излучения следующим волномеханическим выражением:

$$I = \frac{4e^2(2\pi\nu_{mn})^4}{3c^3} |c_m|^2 |c_n|^2 |x_{mn}^0|^2. \tag{26}$$

Если мы теперь рассмотрим процесс излучения света с корпускулярной точки зрения, то интенсивность излучения должна быть определена как произведение кванта энергии $h\nu$, излучаемого при самопроизвольном переходе из верхнего состояния — скажем, из состояния m, — в нижнее n, на вероятность того, что такой переход в действительности произойдет в течение единицы времени. Эта вероятность должна, очевидно, равняться произведению вероятности того, что электрон сначала находится в верхнем состоянии $|c_m|^2$, на вероятность A_{mn} того, что при этом условии он в течение единицы времени перескочит

в нижнее состояние n. Коэффициент A_{mn}, обычно, называется *вероятностью перехода* $m \to n$. Он был впервые введен Эйнштейном в 1917 г. Итак, согласно корпускулярной картине, мы имеем:

$$I = h\nu_{mn} |c_m|^2 A_{mn}. \tag{26a}$$

Это выражение отличается от выражения (26) в том существенном отношении, что оно не содержит множителя $|c_n|^2$, определяющего вероятность конечного состояния. Появление этого множителя в (26) исключает возможность корпускулярной (вероятностной) интерпретации этого выражения, поскольку мы не можем допустить, чтобы вероятность перехода $m \to n$ была пропорциональна не только вероятности начального (верхнего) состояния, но также и вероятности конечного (нижнего). Тот факт, что подобное допущение не имеет никакого физического смысла, становится особенно очевидным, если заменить один светоиспускающий атом большим числом N таких атомов. В этом случае произведения $N|c_m|^2$ и $N|c_n|^2$ можно интерпретировать как числа атомов в соответствующих состояниях. Число атомов, перескакивающих из состояния m в любое другое, должно быть равно определенной доле A_{mn} числа $N|c_m|^2$, не зависящей от числа атомов, находящихся в других состояниях, и, следовательно, энергия, излученная в единицу времени при перескоке $m \to n$, должна быть равна

$$h\nu_{mn} N |c_m|^2 A_{mn}.$$

Отсюда мы видим, что выведенное с помощью волновой механики выражение (26) может быть согласовано с корпускулярным выражением (26а) только в том случае, если положить $|c_n|^2 = 1$.

Это означает, что волномеханическая теория излучения, очерченная выше, требует дальнейшей модификации. Какова бы эта модификация ни была, естественно предположить, что она не изменит, в основном, выражения (26), а заменит его аналогичным выражением, не содержащим $|c_n|^2$ и тождественным с (26) при $|c_n|^2 = 1$.

Полагая, соответственно этому,

$$h\nu_{mn} |c_m|^2 A_{mn} = \frac{4e^2 (2\pi\nu_{mn})^4}{3c^3} |c_m|^2 |x^0_{mn}|^2,$$

мы приходим к следующему выражению для эйнштейновского коэффициента вероятности излучения:

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4 e^2}{3c^3} \frac{\nu^3_{mn}}{h} |x^0_{mn}|^2. \tag{27}$$

При выводе этого результата мы принимали во внимание только слагающую движения электрона по оси x. Учитывая две другие слагающие, мы получим подобным же образом:

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4 e^2}{3c^3} \frac{\nu^3_{mn}}{h} (|x^0_{mn}|^2 + |y^0_{mn}|^2 + |z^0_{mn}|^2), \tag{27a}$$

где y_{mn} и z_{mn} — гармонически осциллирующие величины, аналогичные x_{mn}, а y^0_{mn} и z^0_{mn} — их амплитуды, аналогичные x^0_{mn}.

Величины типа x_{mn}, которые для любой функции могут быть определены формулой:

$$f_{mn} = \int f \psi_m^* \psi_n \, dV, \tag{28}$$

называются *матричными элементами* этой функции. Это наименование происходит от того, что они образуют упорядоченную двухмерную схему или матрицу:

$$\begin{matrix} f_{11} f_{12} f_{13} \cdot \cdot \cdot \\ f_{21} f_{22} f_{23} \cdot \cdot \cdot \\ f_{31} f_{32} f_{33} \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{matrix}$$

Диагональные элементы этой матрицы относятся к определенным стационарным состояниям. Они являются постоянными, которые можно определить как *средние значения* величины f для соответствующих состояний; недиагональные элементы являются гармоническими функциями времени

$$f_{mn} = f_{mn}^0 e^{i 2\pi \nu_{mn} t}, \tag{28a}$$

амплитуды которых определяются формулой:

$$f_{mn}^0 = \int f \psi_m^{0*} \psi_n^0 \, dV \tag{28b}$$

(для случая $m = n$ они совпадают с самими матричными элементами). С корпускулярной точки зрения их можно интерпретировать как величины, определяющие вероятности переходов между соответствующими состояниями под влиянием возмущающих сил, определяемых функцией $f(x, y, z)$.

Заметим, что матричные элементы вещественной величины $f(x, y, z)$ удовлетворяют так называемым соотношениям Эрмита:

$$f_{mn}^* = f_{nm}. \tag{29}$$

Квадрат модуля f_{mn} можно написать, следовательно, в форме

$$|f_{mn}|^2 = f_{mn} f_{mn}^* = f_{mn} f_{nm} = |f_{nm}|^2. \tag{29a}$$

Мы увидим в следующем параграфе, что эту симметрию можно рассматривать как общее выражение *закона обратимости, т. е. равенства вероятностей прямых и обратных переходов.*

§ 7. Волномеханическая теория переходных процессов

Волномеханическая интерпретация самопроизвольных переходов, данная в предыдущем параграфе, в действительности является не теорией таких переходов, а скорее косвенным выводом из исследования электромагнитного поля, которое создается системой (атом, связанный электрон), находящейся в состоянии движения, описываемом волновой функцией $\psi = \sum c_n \psi_n$. Вспоминая смысл коэффициентов c_n, мы можем заключить, что переходы из одного состояния в другое, скажем из m в n, должны быть связаны с изменением соответствующих

коэффициентов c_m и c_n или, вернее, квадратов их модулей, измеряющих вероятности этих состояний (а именно, с таким уменьшением $|c_m|^2$ и увеличением $|c_n|^2$, чтобы сумма их оставалась постоянной). Адэкватная волномеханическая теория должна поэтому относиться непосредственно к амплитудным коэффициентам и давать систему уравнений, определяющих их изменение со временем t.

Переходы, рассмотренные в предыдущем параграфе, называются *самопроизвольными* потому, что они не вызываются никакими внешними силами, помимо тех сил, которые определяют стационарные состояния ψ_n, и выражают поэтому естественную тенденцию системы (атома) опуститься от более высокого значения энергии к более низкому, испуская при этом излишек энергии в форме электромагнитного излучения. Эта тенденция имеется также и в классической электродинамической теории, в которой она проявляется в *непрерывном* уменьшении механической энергии связанного электрона, порождающего своим движением распространение электромагнитных волн, при чем энергия последних $\left(\text{распределенная в пространстве с объемной плотностью } \frac{E^2+H^2}{8\pi}\right)$ равна механической энергии, потерянной электроном. Классическая электродинамика дает удовлетворительное объяснение этой тенденции, сводя ее к действию некоторой добавочной силы, не учитываемой при вычислении потенциальной энергии электрона U и вызываемой самим *электроном* посредством своего собственного поля излучения. Таким образом, «самопроизвольные» переходы электрона, связанные с излучением света, в действительности являются не самопроизвольными, а вызванными или «индуцированными» воздействиями на электрон электромагнитного поля световых волн, испускаемых им самим. Мы приходим, таким образом, к заключению, что переходы между стационарными состояниями, определяемыми функциями ψ_m, могут иметь место только в результате действия некоторых добавочных или «возмущающих» сил, не учитываемых в выражении потенциальной энергии $U(x, y, z)$, на основании которого эти стационарные состояния определяются.

С точки зрения волновой механики это обстоятельство, очевидно, означает, что в отсутствии возмущающих сил коэффициенты c_n в выражении $\psi = \sum c_n \psi_n$ должны оставаться постоянными. Нашей задачей является нахождение системы уравнений, которая определяла бы скорость изменения этих коэффициентов при введении *возмущающих сил*, которые могут быть учтены путем присоединения добавочного (относительно малого) члена U' к первоначальному выражению потенциальной энергии U.

Заметим, что *энергия возмущения* U' может быть любой функцией времени, в то время, как U, согласно нашему предположению, является только функцией координат. Волновые функции ψ_n определяются уравнением Шредингера

$$\nabla^2 \psi_n + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(W_n - U)\psi_n = 0$$

только в отношении их амплитуд $\psi_n^0(x, y, z)$. Временной множитель $e^{-i2\pi\nu_n t}$, где $\nu_n = \frac{W_n}{h}$, не вытекает из этого уравнения. Последнее, однако, легко видоизменить таким образом, чтобы оно определяло ψ_n

полностью, т. е. не только по отношению к *координатам*, но и по отношению ко *времени*. Это можно сделать, воспользовавшись тем, что произведение $W_n\psi_n = W_n\psi_n^0 e^{-2\pi i\frac{W_n}{h}t}$ равно $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_n$, и заменяя, соответственно этому, энергию W_n в уравнении Шредингера оператором $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$. Функция $\psi_n = \psi_n^0 e^{-i2\pi\frac{W_n}{h}t}$ будет тогда частным решением обобщенного уравнения:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} - U\right)\psi = 0, \tag{30}$$

которое справедливо для *любой* из функций ψ_n, поскольку оно не содержит характеристических значений энергии W_n. Общим решением уравнения (30), вследствие его линейности, является функция типа $\psi = \sum c_n\psi_n$ *с произвольными* постоянными коэффициентами c_n.

Следует заметить, что это уравнение приложимо также к тому случаю, когда потенциальная энергия U содержит время *явным образом*. В этом случае частные решения типа гармонических колебаний, соответствующие стационарным состояниям, не существуют.

Заменим теперь фунцию U в (30) суммой $U + U'$. Уравнение (30) можно при этом переписать следующим образом:

$$\nabla^2\psi + i\frac{4\pi m_0}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(U + U')\psi = 0. \tag{30a}$$

Попробуем представить решение полученного уравнения в той же самой форме $\psi = \sum c_n\psi_n$, как и прежде, полагая при этом, что ψ_n — частные решения не уравнения (30a), а попрежнему уравнения (30), т. е. представляют стационарные состояния, соответствующие потенциальной энергии U, а не $U + U'$. Функцией ψ можно будет удовлетворить уравнению (30a), если определить коэффициенты c_n не как постоянные величины, а как определенные функции времени $c_n(t)$, принимающие заданные значения c_n^0 в начальный момент $t = 0$.

Чтобы найти эти функции, мы подставим выражение

$$\psi = \sum_n c_n(t)\psi_n \tag{30b}$$

в (30a) потребуем, чтобы при постоянных значениях c_n решение (30a) удовлетворяло уравнению (30). Тогда мы получим:

$$\sum_n\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{dc_n}{dt}\psi_n + U'c_n\psi_n\right) = 0. \tag{31}$$

Произведение $U'\psi_n$ можно теперь разложить в ряд вида:

$$U'\psi_n = \sum_k U'_{kn}\psi_k \tag{31a}$$

с коэффициентами U'_{kn}, зависящими *только от времени*, но не от координат. Действительно, умножая (31a) на ψ_m^* и интегрируя по

объему всего пространства, мы получим вследствие свойства ортогональности (21) функций ψ_k и условия нормировки $\int \psi_k \psi_k^* dV = 1$:

$$\int \psi_m^* U' \psi_n dV = U'_{mn}. \tag{31b}$$

Таким образом, коэффициенты U'_{kn} являются не чем иным, как *матричными элементами энергии возмущения* U'. Если U' не содержит времени явно, то они сводятся к гармоническим функциям времени

$$U'_{kn} = U'^0_{kn} e^{i 2\pi \nu_{kn} t}.$$

В противоположном случае зависимость их от времени имеет более сложный характер.

Подставляя (31a) в (31), имеем:

$$\frac{h}{2\pi i} \sum_n \psi_n \frac{dc_n}{dt} + \sum_n \sum_k \psi_k U'_{kn} c_n = 0,$$

или, заменяя в первой сумме индекс суммирования n через k и изменяя порядок суммирования во втором члене,

$$\sum_k \psi_k \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{dc_k}{dt} + \sum_n U'_{kn} c_n \right) = 0. \tag{32}$$

Если это уравнение помножить на ψ_m^* и проинтегрировать по всему пространству, оно сводится к уравнению:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dc_m}{dt} + \sum_n U'_{mn} c_n = 0, \tag{32a}$$

так как выражение в скобках в (32) не зависит от координат (ввиду ортогональности функций ψ_m). Это и есть *система уравнений,* определяющая искомые коэффициенты c_n. Эти уравнения были выведены Дираком в 1926 г.

Чтобы найти вероятность переходов из некоторого определенного состояния ψ_k, в котором система по предположению находится в начальный момент времени $t = 0$, в другие состояния, мы должны положить $c_k^0 = 1$, а все другие c_n^0 приравнять нулю. В этом случае уравнение (32a) сводится приближенно (для достаточно малых значений t) к уравнению

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} U'_{mk},$$

что дает после интегрирования:

$$c_m(t) = -\frac{2\pi i}{h} \int_0^t U'_{mk} dt. \tag{32b}$$

Таким образом, мы видим, что начальная скорость изменения коэффициентов c_m, соответствующая переходам $k \to m$, где k обозначает начальное состояние системы, пропорциональна матричному элементу

U'_{mk} энергии возмущения U'. Отсюда следует, что вероятность перехода $k \to m$, отнесенная к данному моменту времени t и измеряемая приращением $|c_m(t)|^2$, т. е. самим $|c_m(t)|^2$ (поскольку при $t=0$, c_m было равно нулю), должна быть пропорциональна $|U'_{mk}|^2$ или, точнее, квадрату модуля интеграла

$$\int_0^t U'_{mk} dt.$$

Если энергия возмущения не содержит времени явно, мы имеем

$$\int_0^t U'_{mk} dt = U'^0_{mk} \int_0^t e^{i2\pi\nu_{mk}t} dt = U'^0_{mk} \frac{e^{i2\pi\nu_{mk}t} - 1}{i2\pi\nu_{mk}},$$

так что

$$c_m(t) = -U'^0_{mk} \frac{e^{i2\pi\nu_{mk}t} - 1}{h\nu_{mk}}. \tag{33}$$

Временной множитель в этом выражении представляет собой, вообще говоря, осциллирующую функцию, которой соответствуют колебания $c_m(t)$ около малого среднего значения

$$\frac{U'^0_{mk}}{h\nu_{mk}} = \frac{U'^0_{mk}}{W_m - W_k}$$

или $|c_m(t)|^2$ около среднего значения

$$\overline{|c_m(t)|^2} = \frac{2|U'^0_{mk}|^2}{(W_m - W_k)^2}. \tag{33a}$$

В случае $W_m = W_k$, т. е. $\nu_{mk} = 0$, мы имеем:

$$c_m(t) = -\frac{2\pi i}{h} U'^0_{mk} t,$$

так что $c_m(t)$ монотонно возрастает со временем. Вероятность перехода $k \to m$, отнесенная к единице времени, определяется в этом случае формулой

$$\frac{d}{dt}|c_m(t)|^2 = \frac{8\pi^2}{h^2}|U'^0_{mk}|^2 t, \tag{33b}$$

тогда как среднее значение этой вероятности при $W_m \neq W_k$ близко к нулю. Таким образом, переходы, вызываемые возмущением, не зависящим (явно) от времени, имеют место практически лишь между состояниями с одинаковой энергией (т. е. принадлежащими к «вырожденному» семейству). Так как энергия стационарного состояния измеряется частотой связанных с ним колебаний, то про такие состояния говорят, что они находятся в резонансе друг с другом. Напомним, что они должны быть альтернативными, т. е. удовлетворять соотношению ортогональности:

$$\int \psi^*_m \psi_n dV = 0.$$

Возможность переходов между состояниями с различной энергией кажется на первый взгляд противоречащей принципу сохранения энергии. Такой вывод является, однако, ошибочным, ибо в действительности энергия системы определена неточно, без учета энергии возмущения U', которая считается ответственной за переходы между состояниями, соответствующими только потенциальной энергии U. Точное описание возмущенного движения должно базироваться *на полной потенциальной энергии* $U+U'$ *и, конечно, между различными стационарными состояниями, соответствующими этой полной потенциальной энергии, не должно быть никаких переходов.*

Вероятности переходов характеризуются недиагональными матричными элементами энергии возмущения. Диагональные элементы $U'_{nn}=U'^{0}_{nn}$ имеют очень простой смысл в том случае, если невозмущенная система не вырождена (т. е. если различные состояния ψ_n принадлежат различным значениям энергии W), или если матричные элементы U' для различных (вырожденных) состояний, принадлежащих одному и тому же значению энергии, исчезают, так что переходы между ними невозможны. В этом случае имеется однозначное соответствие между «приближенными» стационарными состояниями, представленными функциями ψ_n, и действительными стационарными состояниями, определенными на основании полной потенциальной энергии $U+U'$. При этом U'_{nn} приблизительно равно разности соответствующих значений энергии:

$$\Delta W_n = U'_{nn} = \int U' \psi_n \psi_n^* dV. \tag{34}$$

Этот результат находится в согласии с хорошо известной теоремой классической механики, согласно которой добавочное значение энергии W, обусловленное возмущением, равно среднему значению энергии возмущения для соответствующего невозмущенного движения.

Из соотношения «симметрии» $|U'^{0}_{mk}|^2=|U'^{0}_{km}|^2$ следует, что *вероятность перехода* $k\to m$ *равна вероятности обратного перехода* $m\to k$. Это и есть закон обратимости, уже отмеченный выше и имеющий фундаментальное значение для статистической физики.

Другой важной иллюстрацией теории переходов, набросанной в этом параграфе, может служить случай возмущающей силы, гармонически колеблющейся со временем. Для конкретности мы рассмотрим электрическое поле монохроматических световых волн частоты ν; тогда на связанный электрон будет действовать в направлении, скажем, оси x, сила $eE_0\cos 2\pi\nu t$. Амплитуду E_0 напряженности электрического поля можно считать величиной постоянной, т. е. не зависящей от координат электрона, если длина световой волны гораздо больше, чем размеры атома, т. е. чем линейные размеры той области, в которой функции ψ_n заметно отличны от нуля. При этих условиях, которые действительно выполняются для случая волн обыкновенного света, действие последних эквивалентно действию осциллирующего однородного электростатического поля.

В нашем случае энергия возмущения U' определяется формулой

$$U' = -xeE_0\cos 2\pi\nu t = -\frac{exE_0}{2}\left(e^{i2\pi\nu t}+e^{-i2\pi\nu t}\right) \tag{35}$$

(так как $-\frac{\partial U'}{\partial x}$ равно возмущающей силе). Таким образом, мы получаем

$$U'_{mk} = -x_{mk} eE_0 \cos 2\pi\nu t$$

или

$$U'_{mk} = -\frac{ex^0_{mk}E_0}{2}\left(e^{i2\pi(\nu_{mk}+\nu)t} + e^{i2\pi(\nu_{mk}-\nu)t}\right) \tag{35a}$$

и, следовательно, согласно (32b)

$$c_m(t) = \frac{ex^0_{mk}E_0}{2h}\left[\frac{e^{i2\pi(\nu_{mk}+\nu)t}-1}{\nu_{mk}+\nu} + \frac{e^{i2\pi(\nu_{mk}-\nu)t}-1}{\nu_{mk}-\nu}\right]. \tag{35b}$$

Непосредственным следствием этих уравнений является тот факт, что вероятность «вынужденного» перехода $k \to m$, вызванного действием света, пропорциональна вероятности соответствующего самопроизвольного перехода ($k \to m$, если $W_k > W_m$ или $m \to k$, если $W_k < W_m$), так как обе вероятности пропорциональны квадрату модуля x^0_{mk} (в случае самопроизвольного перехода принимается во внимание излучение, возникающее от колебаний в направлении x). Другим непосредственным выводом из (35b) является то, что вероятность вынужденного перехода $k \to m$ равна вероятности обратного перехода $m \to k$ (при воздействии одинаковым светом). Если $W_m > W_k$, то первый из этих переходов означает поглощение света, а второй — вынужденное или «индуцированное» излучение. Обе вероятности имеют заметную величину лишь в том случае, если выполнено одно из «резонансных условий»:

$$\nu_{mk} + \nu = 0 \quad \text{или} \quad \nu_{mk} - \nu = 0,$$

которые практически сводят (35b) к

$$c_m(t) = -\frac{i\pi}{h} eE_0 x^0_{mk} t. \tag{35c}$$

Если $W_m > W_k$, т. е. $\nu_{mk} > 0$, то первое из вышеприведенных условий отпадает, и мы должны иметь $\nu = \nu_{mk}$ или, так как $\nu_{mk} = \frac{W_m - W_k}{h}$,

$$W_m = W_k + h\nu,$$

что̀ представляет условие Бора для поглощения света. Это поглощение связано с преобразованием кванта энергии излучения $h\nu$ в механическую энергию. В противоположном случае мы получаем «индуцированное излучение» светового кванта при условии

$$W_m = W_k - h\nu.$$

Уравнение (35c) показывает, что вероятность поглощения света, т. е. вероятность оптического возбуждения атома (так же как и «индуцированного» излучения), отнесенная к единице времени, иными словами, измеряемая величиной $\frac{d}{dt}|c_m|^2$, должна быть пропорциональна времени t. Этот результат противоречит экспериментальным фактам,

согласно которым относительное число атомов, возбуждаемых в единицу времени светом данной интенсивности, пропорционально этой интенсивности и вовсе не зависит от времени (при этом предполагается, что до возбуждения все атомы находились в одном и том же состоянии, например в нормальном). Это расхождение между экспериментом и теорией (которая, однако, правильно передает зависимость вероятности перехода от интенсивности, так как последняя пропорциональна E_0^2) объясняется тем, что в действительности свет никогда не бывает строго монохроматическим, как мы предполагали выше, а всегда представляет собой смесь различных частот, обнимающую небольшую спектральную область (этим обусловливается ширина спектральной линии). Таким образом, условие резонанса $\nu_{mk}=\nu$ не может быть точно выполненным; другими словами, резонанс между частотой перехода и частотой световых колебаний никогда не является *точным*. Если интенсивность света, измеряемую квадратом амплитуды электрических колебаний и отнесенную к интервалу частот $d\nu$, обозначить через $E_\nu^2 d\nu$, то вероятность $|c_m(t)|^2$ нахождения атома в момент t в возбужденном состоянии выразится формулой:

$$|c_m(t)|^2=\frac{e^2|x^0_{mk}|^2}{4\hbar^2}\int\left|\frac{e^{i2\pi(\nu_{mk}-\nu)t}-1}{\nu_{mk}-\nu}\right|^2 E_\nu^2 d\nu,$$

получаемой из (35b) опусканием первого члена в скобках (который не дает ничего существенного для $c_m(t)$ при больших значениях t), возвышением в квадрат и заменой E_0^2 через $E_\nu^2 d\nu$. Замечая, что множитель

$$\left|\frac{e^{i2\pi(\nu_{mk}-\nu)t}-1}{\nu_{mk}-\nu}\right|^2=4\,\frac{\sin^2\pi(\nu_{mk}-\nu)t}{(\nu_{mk}-\nu)^2}$$

в подинтегральном выражении для не слишком малых значений t имеет очень острый максимум при $\nu=\nu_{mk}$, мы можем при интегрировании заменить другой множитель E_0^2 его значением для $\nu=\nu_{mk}$, и интегрирование по ν или, лучше, по разности $\nu-\nu_{mk}$ произвести практически в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Полагая $\pi(\nu_{mk}-\nu)t=\xi$, мы получаем при этом:

$$\int\frac{\sin^2\pi(\nu_{km}-\nu)t}{(\nu_{mk}-\nu)^2}d\nu=\pi t\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\xi}{\xi^2}d\xi=\pi^2 t, \tag{36}$$

так что

$$|c_m(t)|^2=\frac{\pi^2}{\hbar^2}e^2|x^0_{mk}|^2E^2_{\nu_{mk}}\cdot t\,.$$

Разделив это выражение на t, мы получаем независящую от времени вероятность перехода, отнесенную к единице времени.

Если вместо $E_\nu^2 d\nu$ ввести среднее значение объемной плотности энергии электрических колебаний в спектральном интервале $d\nu$, т. е.

$$\rho_\nu d\nu=\frac{1}{2}\frac{(E_\nu^2+H_\nu^2)}{8\pi}d\nu=\frac{E_\nu^2}{8\pi}d\nu, \tag{36a}$$

эту вероятность Γ_{mk} можно выразить в форме:

$$\Gamma_{mk}=B_{mk}\rho_{\nu_{mk}}, \tag{36b}$$

где

$$B_{mk}=\frac{8\pi^3e^2\,|\,x^0{}_{mk}\,|^2}{h^2}=B_{km}. \tag{36c}$$

Коэффициент B_{km}, относящийся к обратному переходу, соответствует индуцированному излучению света атомом, предварительно возбужденным. Эти коэффициенты также были введены Эйнштейном в 1917 г. одновременно с коэффициентом A_{mk}, характеризующим вероятность самопроизвольного перехода $m\to k$. Сравнивая (36c) с выражением (27) для A_{mk}, мы получаем следующее соотношение:

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}}=\frac{8\pi h\nu^3{}_{mk}}{3c^3}=\frac{8\pi h}{3\lambda^3{}_{mk}}, \tag{36d}$$

где λ_{mk} — длина волны поглощаемого или излучаемого света. Это соотношение было получено Эйнштейном без знания коэффициентов A и B в отдельности, посредством статистического рассмотрения вопроса с помощью формулы излучения Планка.

В предыдущей теории мы предполагали, что электрические колебания в падающем свете параллельны оси x. В случае естественного света, не имеющего определенного направления распространения и поляризации, среднее значение энергии электрических колебаний в определенном направлении должно быть равно одной трети полной спектральной плотности ρ (умноженной на $d\nu$). Заменяя ρ в (36a) через $\frac{1}{3}\rho$, мы получам для этого случая (случай изотропного излучения, к которому, собственно, и относится теория Эйнштейна) следующее выражение:

$$B_{mk}=\frac{8\pi^3e^2\,|\,x^0_{mk}\,|^2}{3h^2} \tag{37}$$

и

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}}=\frac{8\pi h\nu^3_{mk}}{c^3}. \tag{37a}$$

Вероятности перехода играют в волновой механике столь же важную роль, как и *вероятности локализации*, изученные нами раньше. Матричные элементы f_{mn} некоторой функции $f(x, y, z, t)$, представляющей причину перехода (т. е. энергию возмущения), так же относятся к соответствующим вероятностям перехода, которые пропорциональны $|f_{mn}|^2$, как волновые функции ψ_n к соответствующим вероятностям локализации $|\psi_n|^2$.

Матричные элементы f_{mn} (с надлежащим образом выбранными коэффициентами) можно было бы, таким образом, определить как «амплитуды» вероятностей перехода. Очевидно, далее, что вместо закона сложения классической теории вероятностей должен иметь место закон сложения или «суперпозиции» для амплитуд вероятностей, относящихся к *альтернативным* переходам между одними и теми же состояниями, что связано с появлением интерференционных членов в окончательном выражении для вероятности (именно, для вероятности осуществления перехода одним из альтернативных способов).

Этот интерференционный эффект вероятностей перехода можно иллюстрировать следующим примером. Предположим, что переходы вызываются двумя типами возмущающих сил с потенциальными энер-

гиями f и g. «Амплитуда вероятности» для перехода $m \to n$, вызванного комбинированным действием этих двух сил, будет равна, согласно (28), сумме $f_{mn} + g_{mn}$, где первый член относится к переходу, вызванному силой f, а второй соответствует переходу под действием силы g. Механизма этих переходов мы не будем касаться. Единственное, что необходимо знать о них, — это то, что их можно рассматривать как альтернативные переходы. Результирующая вероятность перехода (для любого из двух возможных механизмов) будет пропорциональна произведению

$$(f_{mn} + g_{mn})(f^*_{mn} + g^*_{mn}) = |f_{mn}|^2 + |g_{mn}|^2 + (f_{mn}g^*_{mn} + f^*_{mn}g_{mn}),$$

причем последний член представляет упомянутый интерференционный эффект.

В качестве второго примера можно рассмотреть «комбинированные переходы» из состояния m в состояние n через любое из ряда промежуточных состояний s. Предположим для общности, что первый этап этого перехода ($m \to s$) вызывается возмущающим фактором f, а второй ($s \to n$) другим возмущающим фактором g. Так как эти этапы независимы, то амплитуда вероятности полного перехода $m \to n$ при *определенном* s будет равна произведению $f_{ms}g_{sn}$. Переходы $m \to n$, отличающиеся друг от друга промежуточными состояниями s, нужно, очевидно, считать альтернативными. Таким образом, результирующая амплитуда вероятности перехода при комбинированном действии f и g (f должно стоять на первом месте, а g — на втором), которую мы обозначим через $(fg)_{mn}$, будет равна:

$$(fg)_{mn} = \sum_s f_{ms}g_{sn}.$$

Это равенство можно вывести из определения (28) матричных элементов (так называемый *закон умножения матриц*). Его удобно иллюстрировать также явленем диффракции катодных лучей. Представим себе падающие электроны, которые отражаются от ряда равноотстоящих плоскостей, образующих кристалл. Можно считать, что при соприкосновении с какой-нибудь из этих плоскостей рассматриваемый электрон находится в промежуточном состоянии s, тогда как m представляет начальное положение электрона (например, в испускающем катоде), а n — конечное положение (на флуоресцирующем экране или на фотографической пластинке). Интерференционная картина, наблюдаемая на фотопластинке, обусловливается «интерференцией» различных амплитуд вероятностей в выражении $|(fg)_{mn}|^2$ для результирующей вероятности перехода.

В заключение добавим несколько слов о физическом смысле переходных процессов в той форме, как они определяются и трактуются в волновой механике. Последняя не пытается описать течение этих процессов во времени, подобно классическому описанию, где все промежуточные этапы появляются, как непрерывный и совершенно детерминированный ряд точно определенных состояний. Время совершенно не входит в описание переходов в волновой механике. Это, впрочем, не значит, как часто думают, что переходы эти вовсе не требуют времени, и осуществляются в виде мгновенного скачка из одного состояния в другое.

§ 8. Операторная и матричная формы волновой механики

Переход от первоначального уравнения Шредингера (17), относящегося к стационарным состояниям частицы, т. е. состояниям с определенным значением энергии W, к обобщенному уравнению (30) был выполнен нами путем замены W дифференциальным оператором:

$$p_t = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}. \tag{38}$$

Вводя, далее, аналогичные операторы для пространственных координат:

$$p_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, \tag{38a}$$

мы можем переписать исходное уравнение (17) в виде:

$$\left[\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U\right]\psi = W\psi, \tag{39}$$

а обобщенное (30) — в виде:

$$\left[\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U\right]\psi = -p_t\psi. \tag{39a}$$

Оператор

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U \tag{39b}$$

называется оператором энергии или гамильтоновым оператором. Он соответствует гамильтоновой функции классической механики, т. е. полной энергии, выраженной в функции координат — в данном случае прямоугольных координат x, y, z — и сопряженных с ними импульсов, т. е. слагающих количества движения $g_x = mv_x$, $g_y = mv_y$, $g_z = mv_z$, роль которых играют операторы (38а). В частном случае движения частицы при отсутствии внешних сил $|U = 0|$ уравнение (39) имеет решение вида:

$$\psi = Ae^{\frac{i2\pi}{h}(g_x \cdot x + g_y \cdot y + g_z \cdot z - Wt)},$$

представляющее собой плоскую синусоидальную волну, с волновым вектором $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{g}}{h}$ и частотой $\nu = \frac{W}{h}$.

При этом операторы (38а), примененные к функции ψ, сводятся к слагающим количества движения $\vec{g}$ в таком же смысле, как оператор $-p_t$ сводится к энергии W.

Эти результаты свидетельствуют о наличии формального соответствия между классической механикой и механикой волновой, выражающегося в возможности заменить различные классические величины, связанные так или иначе с количеством $\mathbf{g}$, дифференциальными операторами, связанными аналогичным образом с операторным вектором $\mathbf{p}$. Смысл такой замены заключается в том, что классическим равенствам $A = B$ соответствуют при этом «волновые» или «операторные» равенства $A\psi = B\psi$, где A и B представляют собой операторы, соответствую-

щие величинам A и B, а ψ — волновую функцию, описывающую такое движение, при котором выполняется равенство $A=B$.

Если, в частности, величины A и B не зависят от скорости, представляя собой лишь функции координат и времени, или же постоянные, то они оказываются тождественными с соответствующими операторами.

Если A представляет собой некоторую функцию от координат и импульсов, а B — постоянную, то равенство $A=B$ может иметь место не тождественно, а лишь при определенном виде движений.

В волновой механике эти движения описываются волновыми функциями ψ, удовлетворяющими уравнению $A\psi=B\psi$ и называемыми «собственными» или характеристическими функциями оператора A; соответствующие им значения постоянной B называются собственными или характеристическими значениями этого оператора. Так, например, решения уравнения Шредингера (39) являются собственными функциями оператора энергии H, а значения W — собственными значениями этого оператора. Одна и та же волновая функция может одновременно «принадлежать» нескольким операторам, как это имеет место, например, в случае волновой функции, соответствующей движению по инерции и являющейся собственной функцией всех трех операторов (38а) и оператора (38) или H.

Для того чтобы функция ψ принадлежала двум различным операторам F и G, она должна удовлетворять совокупности уравнений $F\psi=F'\psi$ и $G\psi=G'\psi$, где F' и G' — собственные значения этих операторов. Применяя к первому из этих уравнений оператор G, имеем:

$$GF\psi=GF'\psi=F'G\psi=F'G'\psi.$$

Аналогичным образом получаем:

$$FG\psi=FG'\psi=G'F\psi=G'F'\psi.$$

Отсюда следует:

$$GF\psi=FG\psi,$$

т. е. оба оператора должны «коммутировать» друг с другом по отношению к рассматриваемой функции.

Особый интерес представляет собой тот случай, когда два оператора F и G коммутируют друг с другом *тождественно*, т. е. когда предыдущее равенство выполняется при любом виде функции ψ. Подобным коммутирующим операторам соответствуют в классической механике такие величины, которые могут одновременно принимать определенные значения или которые, как обычно говорят, могут быть «одновременно измерены». В случае величин, представляемых операторами, не коммутирующими друг с другом, подобное совместное определение (или «измерение») их значений является невозможным.

Примером такого рода величин могут служить координаты x, y, z, с одной стороны, и соответствующие им слагающие количества движения mv_x, mv_y, mv_z — с другой. Операторы p_x, p_y, p_z, представляющие слагающие количества движения, коммутируя с несоответствующими им координатами, т. е., удовлетворяя соотношениям $p_xy-yp_x=0$, $p_xz-zp_x=0$ и т. д., не коммутируют, однако, с соответствующими им координатами. Вводя произвольную функцию f, имеем:

$$p_x\cdot x\cdot f=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}xf=\frac{h}{2\pi i}\left(f+x\frac{\partial f}{\partial x}\right)$$

и

$$x \cdot p_x \cdot f = \frac{h}{2\pi i} x \frac{\partial f}{\partial x}.$$

Отсюда получаем тождественно (т. е. независимо от вида функции f):

$$(p_x x - x p_x) f = \frac{h}{2\pi i} f.$$

Это равенство и аналогичные ему равенства для двух других координат обычно записывают в виде:

$$p_x x - x p_x = p_y y - y p_y = p_z z - z p_z = \frac{h}{2\pi i}. \tag{40}$$

Эти соотношения можно рассматривать как новую математическую формулировку соотношений неопределенности Гейзенберга $\Delta p_x \Delta x \approx h$ и т. д., которые уже были исследованы нами выше в связи с теорией волновых пакетов.

Если какой-либо оператор F коммутирует тождественно с оператором энергии H, то ему соответствует величина F, которая в каждом данном стационарном состоянии с энергией W принимает вполне определенное значение F'. Это обстоятельство означает, что величина F является, вместе с энергией, *постоянной* для всех тех движений («стационарных состояний»), которые определяются оператором энергии H.

Примером операторов, помимо тех, которые были рассмотрены выше, могут служить операторы:

$$L_x = y p_z - z p_y, \quad L_y = z p_x - x p_z, \quad L_z = x p_y - y p_x,$$

соответствующие слагающим момента количества движения. Нетрудно показать, что в случае центрального поля сил (U — функция одного лишь расстояния $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) эти операторы коммутируют с оператором энергии H. Это обстоятельство означает не что иное, как закон сохранения момента количества движения в центральном силовом поле.

Необходимо отметить, что взаимная коммутация двух операторов является условием достаточным, но не необходимым для того, чтобы они представляли собой одновременно константы движения. Так, например, легко убедиться в том, что между операторами L_x, L_y, L_z существуют следующие соотношения:

$$L_x L_y - L_y L_x = -\frac{h}{2\pi i} L_z, \quad L_y L_z - L_z L_y = -\frac{h}{2\pi i} L_x, \tag{40a}$$

$$L_z L_x - L_x L_z = -\frac{h}{2\pi i} L_y.$$

Таким образом, эти операторы не коммутируют друг с другом и, следовательно, не имеют общих собственных функций, что, однако, не мешает им соответствовать одновременно трем постоянным движения в центральном силовом поле. Это обстоятельство связано с явлением *вырождения*, т. е. наличия ряда различных волновых функций Шредингера $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_r$, принадлежащих одному и тому же значению

энергии $W_1 = W_2 = \ldots W_r$. Ввиду линейности уравнения Шредингера (39), эти функции можно всегда заменить их линейными комбинациями $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_r\psi_r$ таким образом, чтобы последние являлись собственными функциями любого оператора, коммутирующего с оператором энергии, т. е. представляющего, наряду с энергией, постоянную движения.

Если волновая функция не является собственной функцией оператора F, то вместо собственного значения F рассматривают *вероятное* или *среднее* значение этого оператора, определяемое формулой:

$$\overline{F} = \int \psi^* (F\psi)\, dV \tag{41}$$

Если F не содержит операторов p_x, p_y, p_z, то эта формула сводится к формуле:

$$\overline{F} = \int F\psi\psi^*\, dV,$$

которая была уже приведена нами выше для частного случая $F = x$ [ср. формулу (25)].

Полагая в (41) $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, где

$$\psi_n = \psi_n^0(x, y, z)\, e^{-\frac{i2\pi}{h} W_n t}$$

функции, описывающие стационарные состояния частицы в заданном (постоянном) силовом поле, получаем:

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n F_{mn}, \tag{41a}$$

где

$$F_{mn} = \int \psi_m^* F \psi_n\, dV. \tag{41b}$$

Эти величины называются матричными элементами оператора F. Они представляют собой обобщение величин (28), которые были определены для операторов, сводящихся к обыкновенной функции от координат. Так же, как и в рассмотренном выше частном случае, мы имеем:

$$F_{mn} = F_{mn}^0\, e^{i2\pi\nu_{mn} t}, \tag{42}$$

где

$$F_{mn}^0 = \int \psi_m^{0*} F \psi_n^0\, dV \tag{42a}$$

— постоянные коэффициенты, которые мы будем называть «матричными амплитудами».

Вещественности физической величины, представляемой оператором F, соответствует условие «сопряженной симметричности» или «эрмитовости»:

$$F_{mn}^* = F_{nm}, \qquad F_{mn}^{0*} = F_{nm}^0 \tag{42b}$$

для его матричных элементов или амплитуд.

Так, например, полагая $F = p_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$, имеем:

$$p_{xmn} = \frac{h}{2\pi i}\int \psi_m^* \frac{\partial}{\partial x}\psi_n\, dV$$

и, следовательно,

$$p_{xmn}^* = -\frac{h}{2\pi i}\int \psi_m \frac{\partial}{\partial x}\psi_n^*\, dV = -\frac{h}{2\pi i}\int \frac{\partial}{\partial x}(\psi_m \psi_n^*)\, dV + \\ + \frac{h}{2\pi i}\int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial x}\psi_m\, dV$$

или, так как интеграл от $\frac{\partial}{\partial x}(\psi_m \psi_n^*)$ обращается в нуль:

$$p_{xmn}^* = \frac{h}{2\pi i}\int \psi_n^* \frac{\partial \psi_m}{\partial x}\, dV = \int \psi_n^* p_x \psi_m\, dV = p_{xnm}.$$

Заметим, что вещественность величины, представляемой оператором p_x, обеспечивается мнимой единицей i, фигурирующей в качестве делителя (или множителя) при $\frac{\partial}{\partial x}$.

Полагая далее $F = H$, где H — оператор энергии, которому принадлежат функции ψ_n, имеем (ввиду того, что $H\psi_n = W_n \psi_n$):

$$H_{mn} = W_n \int \psi_m^* \psi_n\, dV,$$

т. е. в силу соотношений ортогональности и нормальности для функции ψ_n:

$$H_{mn} = H_{mn}^0 = W_n \delta_{mn}, \tag{43}$$

где $\delta_{mn} = 1$ при $m = n$ и 0 при $m \neq n$.

Такого рода матрица, у которой все элементы, кроме диагональных, равны нулю, называется «диагональной матрицей». Для вероятного значения энергии H в движении, описываемом функцией $\psi = \sum c_n \psi_n$, мы получаем, согласно (41а), выражение:

$$\overline{H} = \sum |c_n|^2 W_n, \tag{43а}$$

не зависящее от времени и подтверждающее данное выше определение величин $|c_n|^2$, как вероятностей соответствующих стационарных состояний.

Если функция ψ_n «принадлежит» оператору F, то $F\psi_n = F'\psi_n$. В противном случае можно положить:

$$F\psi_n = \sum_m c_{mn}\psi_m,$$

т. е. разложить функцию $F\psi_n$ в ряд по собственным функциям оператора H. Нетрудно показать, что коэффициенты этого ряда c_{mn} равны соответствующим матричным элементам оператора F. В самом деле,

умножая предыдущее равенство на ψ_k^* и интегрируя, получаем, ввиду условий ортогональности и нормальности функций:

$$\int \psi_k^* F\psi_n\, dV = \sum_m c_{mn} \int \psi_k^* \psi_m\, dV = c_{kn},$$

т. е. $c_{kn} = F_{kn}$. Таким образом:

$$F\psi_n = \sum_m F_{mn}\psi_m. \tag{44}$$

Отсюда вытекает аналогичное равенство для матричных амплитуд:

$$F\psi_n^0 = \sum_m F_{mn}^0 \psi_m^0, \tag{44a}$$

которое, впрочем, можно вывести непосредственно.

Мы применим теперь эти равенства для вывода весьма важного соотношения, определяющего так называемый «закон матричного умножения».

Заменяя оператор F произведением двух операторов (FG), имеем:

$$(FG)\psi_n = \sum_m (FG)_{mn}\psi_m.$$

С другой стороны:

$$FG\psi_n = F(G\psi_n) = F\sum_k G_{kn}\psi_k = \sum_k G_{kn} F\psi_k = \sum_k G_{kn}\sum_m F_{mk}\psi_m.$$

Отсюда следует:

$$(FG)_{mn} = \sum_k F_{mk} G_{kn}. \tag{45}$$

Зная матричные элементы операторов F и G, можно с помощью этой формулы вычислить матричные элементы их произведения FG, не прибегая к интегрированию по формуле (41b), т. е. не зная волновых функций ψ_n.

На этом основывается так называемый «матричный метод» квантовой механики, введенный Гейзенбергом в 1925 г. еще до создания волновой механики. Сущность его заключается в определении матриц, представляющих координаты частицы x, y, z и слагающие ее количества движения p_x, p_y p_z, таким образом, чтобы матрица, представляющая энергию $H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z)$ являлась диагональной в смысле равенства (43). При этом матрицы $x, \ldots p_z$ должны быть эрмитовыми и удовлетворять «соотношениям коммутативности»:

$$(p_x x - x p_x)_{mn} = (p_y y - y p_y)_{mn} = (p_z z - z p_z)_{mn} = \frac{h}{2\pi i}\delta_{mn},$$

непосредственно вытекающим из операторных тождеств $p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i}$ и т. д.

Квантовой механике в матричной формулировке можно придать форму, внешне тождественную с обычными (классическими) уравнениями движения.

Если оператор F не содержит явно времени, то, пользуясь формулой (42), имеем в связи с $\nu_{mn} = \frac{W_m - W_n}{h}$:

$$\frac{dF_{mn}}{dt} = \frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)F_{mn}. \tag{46}$$

Применяя далее формулу (45) к произведениям HF и FH, и учитывая диагональный характер матрицы H, получаем:

$$(HF)_{mn} = H_{mm}F_{mn} = W_m F_{mn} \quad \text{и} \quad (FH)_{mn} = F_{mn}H_{nn} = W_n F_{mn}.$$

Таким образом:

$$(W_m - W_n)F_{mn} = (HF - FH)_{mn}$$

и, следовательно,

$$\frac{d}{dt}F_{mn} = \frac{2\pi i}{h}(HF - FH)_{mn}. \tag{46a}$$

Это равенство можно переписать в виде:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{2\pi i}{h}(HF - FH), \tag{46b}$$

если подразумевать под $\frac{dF}{dt}$ матрицу или оператор с элементами

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_{mn} = \frac{d}{dt}F_{mn}. \tag{46c}$$

Полагая, в частности, $F = x$ и замечая, что из всех членов, содержащихся в операторе энергии (39b), с x не коммутирует лишь член $\frac{1}{2m}p_x^2$, имеем:

$$(Hx - xH)f = \frac{1}{2m}(p_x^2 x - x p_x^2)f = \frac{1}{m}\frac{h}{2\pi i}p_x f,$$

где f обозначает произвольную функцию x, y, z, т. е., следовательно,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{m}p_x \tag{47}$$

в полном соответствии с обычным классическим соотношением между слагающими количества движения и скорости, определяемыми как производные от соответствующих координат по времени (следует подчеркнуть, что в равенстве (47) выражение $\frac{dx}{dt}$ не имеет этого «классического» смысла, представляя собой сокращенное обозначение для матрицы с элементами $\frac{d}{dt}x_{mn}$).

Далее, полагая в (46b) $F = p_x$, получаем аналогичным образом:

$$\frac{dp_x}{dt} f = \frac{2\pi i}{h}(Up_x - p_x U)f = -\left(\frac{\partial}{\partial x}U - U\frac{\partial}{\partial x}\right)f = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)f,$$

т. е.

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} \tag{47a}$$

или, согласно (47),

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{47b}$$

что формально совпадает с ньютоновскими уравнениями движения.

Переходя от операторов к их средним значениям для волнового пакета, описываемого функцией ψ, получаем по определению (46c):

$$\overline{\frac{d^2x}{dt^2}} = \int \psi^* \frac{d^2x}{dt^2}\psi dV = \frac{d^2}{dt^2}\bar{x};$$

где $\bar{x} = \int \psi^* x \psi dV$ и, следовательно,

$$m\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}. \tag{47c}$$

Если бы в правой части этого равенства стояло значение $-\frac{\partial U}{\partial x}$ (т. е. силы) в центре пакета (т. е. в точке с координатами $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$), то этот центр двигался бы в точном соответствии с законами ньютоновской механики. В действительности, однако, величина $-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}$ представляет собой среднее значение силы (по оси x) для *всего* пакета. Таким образом, в случае неоднородного силового поля движение пакета, или, точнее, его центра, несколько отклоняется от того движения, которое определяется классической механикой. К этому необходимо добавить явление расплывания пакета, о котором уже говорилось выше.

Несмотря на эти расхождения, между квантовой и классической механикой сохраняется все-же высокая степень соответствия, резюмируемого наиболее выразительным образом уравнениями (47b) или (47c).

§ 9. Векторные волны. Поляризация света и «спин» (осевое вращение) электрона

При сопоставлении корпускулярной и волновой концепции о свете, мы сталкиваемся с тем игнорировавшимся до сих пор фактом, что световые волны характеризуются с «качественной» точки зрения не только их частотой ν и волновым вектором $\mathbf{k}$, но также и их поляризацией. На языке электромагнитной теории последнюю можно определить направлением электрического вектора волны или положением плоскости, содержащей этот вектор и прямую, по направлению которой распространяется волна. Это определение предполагает, что плоскость электрических колебаний остается фиксированной (плоско-поляризованный свет). Для нас является важным то обстоятельство, что для одних и тех же значений ν и $\mathbf{k}$ существуют два типа световых волн, поляри-

зованных во взаимно-перпендикулярных направлениях (плоскостях), и что суперпозицией последних можно представить любую другую элементарную, т. е. плоскую, гармоническую волну с теми же параметрами ν и $\mathbf{k}$ и с поляризацией любого типа (плоско-или эллиптически-поляризованные волны). Мы видим, таким образом, что для полной спецификации элементарной световой волны нужно к двум вышеприведенным параметрам прибавить еще третий, скажем s, который может принимать *только два значения*, связанные с двумя альтернативными направлениями или «состояниями» поляризации. Эти значения можно произвольно фиксировать, например, полагая $s=+1$ и $s=-1$. Число s можно назвать «поляризационным числом»; оно имеет такое же значение для характеристики световых волн, как ν и $\mathbf{k}$, с той существенной разницей, что область его изменения ограничена двумя значениями, тогда как ν и $\mathbf{k}$ могут принимать бесконечное число различных значений. В случае стоячих световых волн, замкнутых в ящике с идеально отражающими стенками, величины ν и $\mathbf{k}$ (или соответствующие им корпускулярные величины — энергия $\varepsilon=h\nu$ и импульс $\mathbf{g}=\mathbf{h}\,\mathbf{k}$) определяются *тремя* квантовыми числами n_x, n_y, n_z, принимающими все целые значения от 0 до ∞. К ним мы должны присоединить s в качестве *четвертого квантового числа* с двумя допустимыми значениями $+1$ и -1.

Этим, однако, вопрос не исчерпывается. Три квантовых числа n_x, n_y, n_z или три определяемые ими проекции импульса $\mathbf{g}$ на координатные оси связаны с тремя координатами x, y, z, которые являются (наряду с временем t) независимыми переменными соответствующей волновой функции $\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)$. Эта связь, как мы видели выше, не является чисто формальной: между «связанными» друг с другом величинами существует «сопряжение», подразумевающее невозможность одновременного определения их значений. Это «антагонистическое» или, по терминологии Бора, «дополнительное» («komplementäre») соотношение между ними иллюстрируется тем, что при данных значениях g_x, g_y, g_z все значения координат x, y, z являются равновероятными. Поэтому представляется естественным прибавить к этим трем координатам чегвертую ζ, которая должна соответствовать s в том же смысле, в каком x соответствует g_x или n_x. Но, так как s может принимать только два значения, то новая «координата» должна быть ограничена также двумя значениями, которые можно также произвольно фиксировать. Можно, например, взять для нее те же самые значения $+1$ и -1, как и для s. Не следует, однако, думать, что существует какое-либо *соответствие* между этими значениями ζ и значениями s. Подобно тому как x может принимать все возможные значения при данном значении g_x или n_x, так и ζ может принимать «всевозможные значения», т. е. и $+1$ и -1 для фиксированного значения s ($+1$ или -1).

Волновые функции, описывающие не только длину волны и направление распространения света, но также и его поляризацию, должны таким образом иметь вид:

$$\psi_{n_x n_y n_z s}(x, y, z, \zeta) \tag{48}$$

(время t здесь опущено).

Четвертую координату ζ можно рассматривать как эквивалентную добавочному индексу, служащему для замены *одной* исследовавшейся до сих пор функции $\psi(x, y, z)$ *двумя* различными волновыми функциями

того же типа (т. е. зависящими от обычных координат x, y, z и, конечно, от времени t). Эти две волновые функции

$$\left.\begin{aligned}\psi_{n,s,+1}(x, y, z) &= \psi_{n,s}(x, y, z, +1)\\ \psi_{n,s,-1}(x, y, z) &= \psi_{n,s}(x, y, z, -1)\end{aligned}\right\} \qquad (48а)$$

(где n написано для краткости вместо n_x, n_y, n_z) можно рассматривать как компоненты некоторой векторной величины. В действительности световые волны являются векторными волнами, образованными осциллирующим электромагнитным полем. Оставляя в стороне магнитные силы, которые относительно слабы и не играют большой роли в смысле их воздействия на электроны, мы можем трактовать световые волны как колебания электрической силы (напряженности) $\mathbf{E}$ и положить (поскольку функция ψ не должна быть вещественной величиной):

$$\psi_{+1} = E_x + iE_y \quad \text{и} \quad \psi_{-1} = E_z.$$

Корпускулярная интерпретация чисел s и ζ остается неопределенной. Представляется, однако, естественным связать s с некоторым вектором, определяющим поляризацию и принимающим два направления (например, направления поляризации), причем величина этого вектора должна быть фиксированной. Что касается числа ζ, то оно просто должно определять связь фотона с одной из двух волновых функций ψ_{+1} или ψ_{-1}, которые можно рассматривать как два «подсостояния», альтернативные (в смысле классической теории вероятностей) относительно друг друга. С этой точки зрения вероятность нахождения фотона в одном из двух возможных состояний поляризации в элементе объема $dV = dx\,dy\,dz$ должна быть пропорциональной произведению dV на плотность вероятности ρ, определяемую уравнением:

$$\rho = |\psi_{+1}|^2 + |\psi_{-1}|^2.$$

В самом деле, по вышеприведенному определению функций ψ_{+1} и ψ_{-1}, эта сумма сводится к $E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 = E^2$ или, вернее, к $E_{0x}^2 + E_{0y}^2 + E_{0z}^2 = E_0^2$ (где E_0 — амплитуда E), т. е. к величине, измеряющей интенсивность света (на корпускулярном языке — концентрацию фотонов или, другими словами, вероятность нахождения фотона в исследуемой точке).

Аналогичные рассуждения могут и, как показывает опыт, должны быть применены к волнам материи и соответствующим им частицам и, прежде всего, к электронам.

Анализ структуры атомных спектров на основе теории Бора показал, что каждому квантованному состоянию («орбите»), предсказываемому этой теорией и характеризуемому тремя квантовыми числами n_1, n_2, n_3, на самом деле соответствуют два состояния с несколько различными энергиями, образующие так называемый «дублетный» уровень. Эта дублетная структура боровских уровней энергии проявляется не только в числе и положении линий испускания или поглощения, но еще более очевидным образом в распределении электронов между различными уровнями или состояниями в сложных атомах. Полуэмпирически было установлено, что наиболее глубокие уровни в таких атомах (например, уровни K или каждый из уровней группы L и т. д.) всегда

связаны с двумя электронами; другими словами, на языке теории Бора, каждая орбита, характеризуемая тремя квантовыми числами n_1, n_2, n_3, представлена (по крайней мере, поскольку это касается внутренних орбит), двумя электронами.

Эта двойственность была формально интерпретирована Паули посредством введения, в дополнение к трем квантовым числам n_1, n_2, n_3 (соответствующим трем степеням свободы, обычно приписываемым электрону), четвертого квантового числа s, принимающего только два различных значения.[1] Эти дублетные состояния можно, очевидно, считать соответствующими одним и тем же значениям обычных квантовых чисел n_1, n_2, и n_3 и различным значениям дополнительного квантового числа s.

Таким образом, в случае электронов мы встречаемся с положением, аналогичным тому, которое было рассмотрено выше в связи с фотонами.

Физический смысл четвертого квантового числа — в духе корпускулярной концепции — был указан в 1926 г. Уленбеком и Гаудсмитом, которые показали, что «явление двойственности» может быть наглядно объяснено, если трактовать электрон не как точечный заряд, а как маленькую наэлектризованную сферу, *вращающуюся* с постоянной угловой скоростью вокруг оси, которая может принимать *две противоположные ориентации*; последние зависят от условий, определяющих характер поступательного движения. Благодаря присущему ему осевому вращению или, по английской терминологии, *спину*, электрон должен обладать угловым моментом (моментом количества движения) и пропорциональным ему магнитным моментом, которые должны складываться (геометрически) с соответствующими величинами, происходящими от вращения электрона вокруг ядра. Чтобы добиться согласия с экспериментальными фактами, необходимо предположить, во-первых, что *магнитный момент,* вызываемый осевым вращением, равен магнитному моменту электрона в его движении по одноквантовой орбите (магнетон Бора), а *угловой момент* — половине соответствующей орбитальной величины; во-вторых, как уже было упомянуто выше, необходимо предположить, что при данных условиях возможны только *две* противоположные ориентации оси электрона, например, параллельная и антипараллельная оси орбиты, или — в присутствии сильного магнитного поля — параллельная и антипараллельная направлению этого поля. Эти две противоположные ориентации оси электрона и являются, очевидно, теми чертами его движения, которые характеризуются двумя значениями дополнительного или «спинового» квантового числа s.

Возвращаясь к описанию движения электрона в волновой механике, мы можем следовать по пути, указываемому аналогией между явлением двойственности для электронов (т. е. для электронных волн) и явлением двойственности для фотонов, обусловленному поляризацией световых волн. Соответственно с этим, мы можем себе представить, что электронные волны (связанные с движением одного электрона) характеризуются векторной функцией типа (48) (с квантовыми числами n_1, n_2, n_3 вместо n_x, n_y, n_z) или двумя скалярными функциями типа (48а), соответствующими двум значениям осевой или «спиновой» координаты ζ, которая сопряжена с осевым или «спиновым» квантовым числом s.

Отбрасывая обычные координаты x, y, z и соответствующие им обычные квантовые числа n, мы получаем, таким образом, вместо одной

[1] Связь рассматриваемой двойственности с так называемым «запретом Паули» будет разобрана в следующей главе.

шредингеровской функции ψ две пары волновых функций $\psi_s(\zeta)$, соответствующих четырем различным комбинациям возможных значений спиновой координаты $\zeta = \pm 1$ и спинового квантового числа $s = \pm 1$.

При этом число s должно, по самому смыслу своему, определять значение *энергии* электрона в соответствующем стационарном состоянии W_s, тогда как функции $|\psi_s(1)|^2$ и $|\psi_s(-1)|^2$ должны определять вероятности двух альтернативных состояний, соответствующих одному и тому же значению энергии $W = W_s$ и характеризуемых противоположными значениями спиновой координаты ζ.

Для выяснения физического смысла чисел s и ζ мы рассмотрим, следуя Паули, простейший частный случай электрона, находящегося в однородном магнитном поле B_z, направленном по оси z.

Если отвлечься от поступательного движения электрона и рассматривать лишь ориентацию его оси, то двум противоположным ориентациям последней — по полю (в сторону положительной оси z) и против поля — должны соответствовать значения энергии:

$$W_s = \pm \mu B_z,$$

где $\mu = \frac{eh}{4\pi mc}$ — численное значение собственного магнитного момента электрона (= боровскому магнетону).

Эти два значения энергии можно представить в виде:

$$W_s = -B_z \mu s,$$

если значением $s = +1$ характеризовать состояние, при котором ось электрона направлена по полю, а значением $s = -1$ состояние с противоположной ориентацией. Этим условием и фиксируется физический смысл спинового квантового числа для рассматриваемого случая.

Что касается спиновой координаты ζ, то простейшая возможность в определении ее физического смысла заключается в отождествлении последнего с физическим смыслом s (для рассматриваемого частного случая; в общем случае число s может иметь совершенно другой смысл).

При этом условии одна из двух функций каждой пары $\psi_s(\zeta)$, а именно та, для которой $\zeta \neq s$, должна обращаться в нуль, а другая, для которой $\zeta = s$, должна сводится к обычной функции теории Шредингера (определенной с учетом влияния магнитного поля на поступательное движение электрона, см. ниже). Мы получаем, таким образом, следующее представление двух пар волновых функций теории Паули:

$$\psi_{ns}(x, \zeta) = \psi_n(x)\delta_{s\zeta},$$

где $\psi_n(x)$ — обычная шредингеровская волновая функция для электрона, лишенного спина, а $\delta_{s\zeta} = 1$ при $s = \zeta$ и $= 0$, при $s \neq \zeta$.

Раздвоение шредингеровских уровней энергии, согласно формуле (48), и удвоение волновых функций для каждого из раздвоенных уровней по формуле (48а) может быть получено, согласно Паули, автоматически, если к обычному оператору энергии прибавить спиновый оператор:

$$H = -\mu B_z \sigma_z, \tag{49}$$

где σ_z обозначает матрицу

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{49а}$$

и соответственно этому заменить обычную волновую функцию матричной функцией

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(1) \\ \psi(-1) \end{pmatrix},$$

подразумевая под произведением $\sigma_z \psi$ матрицу, аналогичную ψ, с элементами

$$(\sigma_z \psi)_\zeta = \sum_{\zeta'} \sigma_z(\zeta, \zeta') \psi(\zeta'),$$

т. е.

$$\sigma_z \psi = \begin{pmatrix} \psi(1) \\ -\psi(-1) \end{pmatrix}.$$

Оставляя в стороне все те члены оператора энергии, которые соответствуют поступательному движению электрона, мы приходим, таким образом, к матричному уравнению

$$-\mu B_z \sigma_z \psi = W\psi,$$

т. е.

$$-\mu B_z \begin{pmatrix} \psi(1) \\ -\psi(-1) \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} \psi(1) \\ \psi(-1) \end{pmatrix},$$

или, другими словами, к совокупности двух уравнений

$$-\mu B_z \psi(1) = W\psi(1); \qquad +\mu B_z \psi(-1) = W\psi(-1)$$

для обоих компонентов энергии и волновой функции ψ.

Эти уравнения имеют два решения, а именно: $W = -\mu B_z$, $\psi(1) =$ $=$ произв. пост. и $\psi(-1) = 0$; и $W = +\mu B_z$, $\psi(1) = 0$ и $\psi(-1) =$ $=$ произв. пост.

Мы приходим, таким образом, к двум решениям, рассмотренным выше. Заметим, что спиновое квантовое число s можно при этом рассматривать как собственное значение матричного оператора σ_z, представляющего собой проекцию спинового магнитного момента электрона на ось z, если боровский магнетон принять за единицу магнитного момента.

В общем случае однородного магнитного поля **B**, непараллельного оси z, оператор энергии, обусловленной спином электрона, может быть представлен, согласно Паули, в форме:

$$H = -\mu \mathbf{B}\sigma = -\mu (B_x \sigma_x + B_y \sigma_y + B_z \sigma_z), \tag{50}$$

являющейся непосредственным обобщением выражения (49). При этом матрицы

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \tag{50a}$$

представляют собой проекции спинового магнитного момента на оси x и y (в единицах боровского магнетона). Подобное определение их оправдывается соотношениями:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = -i\sigma_z\\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = -i\sigma_x\\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = -i\sigma_y\end{aligned}\right\}, \tag{50b}$$

которые непосредственно вытекают из общего закона матричного умножения (45) и приводят к соотношениям (40a) для проекций спинового механического момента, если считать последний численно равным *половине* боровской единицы, т. е. $^1/_2\, h/2\pi$.

Мы не будем останавливаться более подробно на этом вопросе, так как он не имеет существенного значения для дальнейшего. Отметим лишь то обстоятельство, что некоммутируемость проекций спинового вектора σ на различные оси означает невозможность совместного определения точного значения этих проекций. Это приводит к результату, имеющему с точки зрения представлений классической теории весьма парадоксальный характер: если электрон находится в состоянии, характеризуемом собственным значением $\sigma_z = 1$, то, согласно классической теории, проекция вектора σ на плоскость x, y и, в частности, на оси x и y должна равняться нулю. С точки зрения квантовой теории оказывается равным нулю лишь *вероятное* или среднее значение этих проекций. Это не исключает, однако, возможности того, что одновременно с $\sigma_z = 1$ собственное значение σ_x также равно 1 или -1; вероятность любого из этих двух событий равна $\frac{1}{2}$ (что соответствует $\bar{\sigma}_x = 0$). В общем случае при $\sigma_z = 1$ имеется вероятность $\cos^2\frac{\theta}{2}$ того, что собственное значение проекции на ось, образующую угол θ с осью z, равно 1.

До сих пор мы не принимали во внимание влияния, оказываемого магнитным полем на поступательное движение электрона при отсутствии спиновых эффектов. В классической механике это влияние учитывается гамильтоновой функцией:

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi \tag{51}$$

где $\mathbf{A}$ — векторный потенциал, связанный с вектором магнитного поля соотношением $\mathbf{B} = \operatorname{rot}\mathbf{A}$, а $\mathbf{p}$ — полный импульс электрона, складывающийся из «собственного» или «кинетического» импульса $\mathbf{g} = m\mathbf{v}$ и «потенциального импульса» $\frac{e}{c}\mathbf{A}$ (подобно тому, как полная энергия складывается из кинетической энергии $\frac{1}{2}mv^2$ и потенциальной $e\varphi$).

Формальное соответствие между классической и квантовой механикой, рассмотренное в предыдущем параграфе, позволяет непосредственно перейти от гамильтоновой функции (51) к соответствующему оператору путем замены результирующего импульса $\mathbf{p}$ дифференциальным оператором $\frac{h}{2\pi i}\nabla$ с составляющими $p_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ и т. д.

Заметим, что при таких условиях обычное де-броглевское соотношение между скоростью электрона и волновым вектором $m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$ должно быть заменено следующим обобщенным соотношением:

$$m\mathbf{v} + \frac{e}{c}\mathbf{A} = \hbar\mathbf{k}. \tag{51a}$$

Для учета спиновых эффектов, к оператору (51) нужно прибавить матричный оператор (50). Таким образом, полное уравнение теории Паули принимает вид:

$$\left[\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2+\varepsilon\varphi-\mu\mathbf{B}\sigma\right]\psi=-p_t\psi, \tag{51b}$$

где

$$p_t=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}.$$

Это уравнение является неполным в том отношении, что оно не учитывает влияния, оказываемого на спин электрона *электрическим полем*.

Мы не можем, однако, вдаваться здесь в дальнейшее развитие этого вопроса.[1] Отметим лишь, что полное решение его было дано Дираком на основе теории относительности. При этом оказалось необходимым допустить, что числа s и ζ принимают не *два*, *а четыре* различных значения, в соответствии с чем каждое стационарное состояние теории Шредингера (или Бора) заменяется *четырьмя* различными состояниями; при этом каждое из них характеризуется *четырьмя* волновыми функциями, зависящими от обычных координат x, y, z (и от времени t).

Четыре значения спинового квантового числа в теории Дирака отнюдь не соответствуют замене двух возможных ориентаций электрона четырьмя, но представляют собой результат «удвоения» каждого из тех двух состояний, которые соответствуют противоположным ориентациям оси электрона. Это удвоение происходит вследствие того, что в релятивистской волномеханической теории электрона, наряду с обычным положительным значением собственной энергии электрона $\varepsilon_0=m_0c^2$, допускается также противоположное отрицательное значение ее.

Этот результат соответствует неопределенности в знаке квадратного корня в релятивистском выражении для энергии ε свободного электрона в функции его импульса:

$$\varepsilon=\pm c\sqrt{(m_0c)^2+g^2},$$

которое получается из уравнения $\frac{\varepsilon^2}{c^2}-g^2=m_0^2c^2$ и которое можно переписать в форме

$$\varepsilon=\pm m_0c^2\sqrt{1+\frac{g^2}{(m_0c)^2}}=\pm\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},$$

где v — скорость электрона.

В корпускулярной теории отрицательный знак опускается на том основании, что соответствующее выражение «не имеет физического смысла». В самом деле, электрон, движущийся согласно релятивистской механике с некоторой положительной собственной энергиией $\varepsilon>0$, никогда не сможет перейти в «необыкновенное» состояние с собственной энергией $\varepsilon<0$, какие бы силы на него ни действовали, ибо наи-

[1] См., например, Я. Френкель, Электродинамика, т. I, гл. X, § 9 и Волновая механика, т. II, гл. VI.

меньшее значение первой ($\varepsilon = +m_0 c^2$) отделено от наибольшего значения второй ($\varepsilon = -m_0 c^2$) (оба значения соответствуют $v = 0$) промежутком $2m_0 c^2$, через который нельзя перекинуть мост. Совершенно иное положение мы встречаем с точки зрения волновой механики, ибо последняя допускает не только вещественные, но также и *мнимые значения* импульса g, а следовательно и скорости v (подобные мнимые значения встречаются в корпускулярной интерпретации явления полного отражения волн). Таким образом, существует возможность связать «обыкновенные» и «необыкновенные» состояния путем перехода электрона через промежуточные области, соответствующие мнимым значениям его скорости. Возмущающие силы могут на самом деле вызвать переходы такого рода. Отсюда следует, что в релятивистской волновой механике нельзя отбрасывать «необыкновенные» состояния и что их нужно учитывать наряду с «обыкновенными».

Возможный физический смысл этих «необыкновенных» состояний обнаруживается в связи с тем, что частица с отрицательным зарядом $-e$ и отрицательной массой $-m$ (соответствующей отрицательной энергии $-\varepsilon = -mc^2$) должна двигаться в данном электрическом поле точно так же, как и частица с положительным зарядом $+e$ и положительной массой $+m$.

Следовательно, электроны в «необыкновенном» состоянии ведут себя аналогично *протонам*, если не обращать внимания на разницу в абсолютных значениях их массы. В своей первоначальной теории (1930 г). Дирак пытался использовать этот результат для сведения протонов к «необыкновенным» электронам или, вернее, к местному отсутствию подобных «необыкновенных» электронов в пространстве, практически ими заполненном. При этом он предполагал, что когда все электроны находятся в «необыкновенных» состояниях, они настолько совершенно заполняют пространство, что не создают результирующего электрического поля. Если, однако, один необыкновенный электрон будет удален со своего места, то оставленная им «дырка» будет вызывать такое же электрическое поле, как и протон.

Далее, под влиянием внешнего электрического поля, окружающие дырку «необыкновенные» электроны, а следовательно и сама дырка, будут двигаться, как протон, — правда с ненормально малой массой.

Теория Дирака является интересной попыткой вернуться от дуалистической концепции электрона к монистической.

В 1933 г. Андерсону удалось обнаружить существование частиц, обладающих зарядом протона и массой, в точности равной массе электрона. Именно эти «положительные электроны», или «позитроны», а не протоны, соответствуют Дираковским «дыркам». Они обнаруживаются в исключительных условиях и обладают весьма кратковременным существованием, что объясняется большой вероятностью самопроизвольного перехода одного из «обыкновенных» электронов в освободившееся состояние с отрицательной энергией (перехода, обычно сопровождающегося испусканием двух фотонов).

Изложенная выше квантомеханическая теория электронов может быть распространена, до некоторой степени, и на другие элементарные частицы — протоны, нейтроны и покамест еще гипотетические «нейтрино».

Несомненным является то, что протоны и нейтроны обладают, подобно электронам, спином, которому соответствует механический момент такой же величины, как и у электронов $\frac{h}{4\pi}$, причем так же,

как и у электронов, этот момент может принимать две противоположные ориентации. Если бы к протонам была применима теория Дирака, то собственный магнитный момент протона должен был равняться $\frac{eh}{4\pi Mc}$, где M — масса протона. На самом деле этот момент, как показывают измерения Штерна и Эстермана, примерно в 2.5 раза больше. Нейтроны, не обладая вовсе электрическим зарядом, также имеют магнитный момент (что уже совершенно не может быть согласовано с теорией Дирака), порядка $-\frac{eh}{4\pi Mc}$ (отрицательный знак соответствует противоположности этого момента и соответствующего механического).

Что касается нейтрино, то они, повидимому, вовсе не имеют магнитного момента. В настоящее время существует теория (впервые высказанная де-Броглем), что совокупность двух нейтрино с противоположными спинами, или нейтрино и «антинейтрино», образует фотон.

ГЛАВА XVIII

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ И ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

§ 1. Общая теория системы частиц

Рассмотрим случай двух различных частиц (например, электрона и протона) с координатами $x_1\ y_1\ z_1$ и $x_2 y_2 z_2$, которые мы для краткости обозначим через x_1 и x_2 соответственно вместо всех трех координат x, y, z («спиновые» координаты мы будем пока оставлять без внимания). Предположим, что эти частицы заключены в некоторой конечной части пространства, т. е. удерживаются в ней какими-то внешними силами, и что взаимодействием их можно пренебречь, так что движение каждой из них можно считать совершенно независящим от движения другой частицы.

При этих условиях вероятность того, что в некоторый момент времени t первая частица будет находиться в элементе объема $dv_1 = dx_1\, dy_1\, dz_1$, а вторая — в некотором другом элементе объема $dv_2 = dx_2\, dy_2\, dz_2$ (принадлежащем к той же области v), может быть представлена в виде произведения соответствующих вероятностей для отдельных частиц, т. е. в виде произведения

$$|\psi_1(x_1, t)|^2 dv_1 \text{ на } |\psi_2(x_2, t)|^2 dv_2,$$

где ψ_1 и ψ_2 суть волновые функции, характеризующие движение соответствующих частиц.

Соответственно этому, волновую функцию $\psi(x_1, x_2, t)$, описывающую поведение совокупности обеих рассматриваемых частиц, можно определить, как произведение волновых функций ψ_1 и ψ_2:

$$\psi(x_1, x_2, t) = \psi_1(x_1, t) \cdot \psi_2(x_2, t). \tag{1}$$

Физический смысл этой сложной волновой функции состоит в том, что квадрат ее модуля (т. е. произведение $\psi\psi^*$), умноженный на элемент объема

$$dV = dv_1\, dv_2 = dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2$$

шестимерного *конфигурационного пространства* обеих частиц, дает вероятность их нахождения в конфигурации (или, точнее, в пределах конфигураций), определяемой этим элементом объема. Выражение «конфигурация» является сокращением для более распространенного выражения «положение рассматриваемых частиц в *один и тот же момент времени*».

Время играет существенную роль в общем случае, когда функции ψ_1 и ψ_2 описывают нестационарное движение каждой частицы. Если же они обе относятся к стационарным состояниям с энергией $E_1 = h\nu_1$ для первой частицы и $E_2 = h\nu_2$ — для второй, то

$$\psi_1(x_1, t_1) = \psi_1^0(x_1)\, e^{-i2\pi\nu_1 t_1} \text{ и } \psi_2(x_2, t_2) = \psi_2^0(x_2)\, e^{-i2\pi\nu_2 t_2},$$

откуда следует, что произведение $|\psi_1|^2\,|\psi_2|^2$ имеет одно и то же значение, независимо от того, выбрано ли время одинаково для обеих частиц или нет. Относя положение частиц к одному и тому же моменту времени, мы получаем

$$\psi(x_1, x_2, t) = \psi^0(x_1, x_2)\, e^{-i2\pi\nu t}, \tag{1a}$$

где

$$\psi^0(x_1, x_2) = \psi_1^0(x_1)\,\psi_2^0(x_2) \text{ и } \nu = \nu_1 + \nu_2.$$

Последнее равенство соответствует аддитивности энергий E_1 и E_2, имеющей место, поскольку частицы не действуют друг на друга, так что результирующая частота попрежнему связана с результирующей энергией обычным соотношением $E = h\nu$.

Толкование величины (1) или (1а) «как волновой функции», т. е. как выражения, описывающего распространение каких-то волн, можно сохранить и в случае двух частиц, если представить себе, что волны, описываемые функцией $\psi(x_1, x_2, t)$, распространяются в шестимерном конфигурационном пространстве $x_1, \ldots z_2$. Конечно, эти шестимерные волны являются лишь математической фикцией, не имеющей физического смысла, если не считать того, что «разложенная на множители» функция (1) изображает комбинацию двух независимых трехмерных волновых систем. Эта фикция все-же очень удобна, и мы будем пользоваться ею в дальнейшем, помня об ее ограниченном физическом смысле. Оба множителя в выражении (1) удовлетворяют обыкновенному уравнению Шредингера, так что

$$\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi_1}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\psi_1}{\partial z_1^2} + \frac{8\pi^2 m_2}{h^2}\left[-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} - U_1(x_1, y_1, z_1, t)\right]\psi_1 = 0$$

и

$$\frac{\partial^2\psi_2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi_2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\psi_2}{\partial z_2^2} + \frac{8\pi^2 m_2}{h^2}\left[-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} - U_2(x_2, y_2, z_2, t)\right]\psi_2 = 0,$$

где функции $U_1(x_1, y_1, z_1, t)$ и $U_2(x_2, y_2, z_2, t)$ представляют собой потенциальную энергию внешних сил, а m_1 и m_2 суть массы обеих частиц (которые предполагаются различными). Если мы умножим первое из этих уравнений на $\frac{1}{m_1}\psi_2$, а второе на $\frac{1}{m_2}\psi_1$ и сложим их, то получим комбинированное уравнение для функции $\psi = \psi_1\psi_2$:

$$\left\{\frac{1}{m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) + \frac{1}{m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + \frac{8\pi^2}{h^2}\left[-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} - (U_1 + U_2)\right]\right\}\psi_1\psi_2 = 0.$$

Заметим, что это уравнение остается справедливым для суммы любого числа функций того же вида $\psi_1\psi_2$.

Совершенно очевидно — каким путем можно обобщить это уравнение на тот случай, когда рассматриваемые частицы оказывают друг на друга

некоторое действие, определяемое их взаимной потенциальной энергией $U_{12}(x_2-x_1,\ y_2-y_1,\ z_2-z_1)$. Чтобы это сделать, мы должны просто прибавить член U_{12} к сумме потенциальных энергий U_1+U_2. Таким образом, мы получаем уравнение

$$\left[\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2+\frac{8\pi^2}{h^2}\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}-U\right)\right]\psi=0, \tag{2}$$

где U — сумма $U_1+U_2+U_{12}$, а ∇_k^2 — сокращенное обозначение для $\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$. В частном случае, когда U не содержит явно времени, это уравнение имеет частные решения типа $\psi=\psi^0 e^{-i2\pi\frac{E}{h}t}$, представляющие стационарные состояния с полной энергией E, причем функция ψ^0 удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2+\frac{8\pi^2}{h^2}(E-U)\right]\psi^0=0. \tag{2a}$$

Если U сводится к сумме U_1+U_2, то ψ можно представить в виде произведения двух множителей, как было указано выше, причем полная энергия E распадается на сумму двух членов E_1 и E_2, представляющих энергию отдельных частиц.

Для иллюстрации уравнения (2а) мы применим его к простейшему случаю двух частиц при отсутствии внешних сил. Для конкретности мы рассмотрим протон и электрон, образующие вместе атом водорода $\left(U=U_{12}=-\frac{e^2}{r_{12}}\right)$. Вводя относительные координаты электрона (по отношению к протону) $x=x_2-x_1$, $y=y_2-y_1$, $z=z_2-z_1$ и координаты центра тяжести атома:

$$\xi=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2};\quad \eta=\frac{m_1y_1+m_2y_2}{m_1+m_2};\quad \zeta=\frac{m_1z_1+m_2z_2}{m_1+m_2},$$

имеем:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x_1}=\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial x_1}+\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1}=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}-\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}=\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}\left(\frac{\partial\xi}{\partial x_1}\right)^2+2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial x_1}\frac{\partial x}{\partial x_1}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)^2=$$

$$=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}-\frac{2m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial\xi}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

и

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}=\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}+\frac{2m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial\xi}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2},$$

откуда

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{1}{m_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}=\left(\frac{1}{m_1+m_2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}+\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$

Для двух других осей получаются аналогичные формулы. Поэтому уравнение (2а), написанное в новых координатах, принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\eta^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\zeta^2}\right)+\frac{1}{m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-$$
$$-\frac{8\pi^2}{h^2}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}+U\psi\right)=0, \tag{3}$$

где

$$\mu=m_1+m_2; \quad \frac{1}{m}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}. \tag{3a}$$

Так как предполагается, что потенциальная энергия U зависит только от относительных координат, то решение уравнения (3) можно написать в виде

$$\psi=\psi_\mu(\xi,\eta,\zeta)\psi_m(x,y,z), \tag{4}$$

что эквивалентно приведению рассматриваемой задачи к задаче двух частиц с массами μ и m и координатами (ξ,η,ζ) и (x,y,z) соответственно, не оказывающих никакого действия друг на друга.

Мы получаем, таким образом, для обоих множителей выражения (4) уравнения:

$$\frac{\partial^2\psi_\mu}{\partial\xi^2}+\frac{\partial^2\psi_\mu}{\partial\eta^2}+\frac{\partial^2\psi_\mu}{\partial\zeta^2}-\frac{8\pi\mu}{h^2}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi_\mu}{\partial t}=0 \tag{4a}$$

и

$$\frac{\partial^2\psi_m}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi_m}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi_m}{\partial z^2}-\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}+U\right)\psi_m=0. \tag{4b}$$

Первое из них определяет «свободное движение» центра тяжести данной системы (атома водорода), а второе определяет относительное движение одной частицы (электрона) по отношению к другой (протону). С точки зрения волновой механики, это относительное движение происходит совершенно так же, как если бы одна частица (протон) находилась в покое, тогда как масса движущейся частицы (электрона) равнялась $m=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$. Этот результат вполне согласуется с тем, который получается из обычной корпускулярной механики (ср. гл. V, § 2).

Предыдущая теория легко обобщается на случай произвольной системы N частиц, взаимодействие которых определяется потенциальной энергией вида $U(x_1\ldots z_N, t)$ (включающей также действие внешних сил). Волновая функция, описывающая поведение такой системы, $\psi(x_1\ldots z_N, t)$ определяется уравнением:

$$H\psi=-p_t\psi, \tag{5}$$

в котором оператор энергии имеет тот же вид, как и гамильтонова функция соответствующей задачи в декартовых координатах:

$$H=\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{2m_k}(p_{xk}^2+p_{yk}^2+p_{zk}^2)+U, \tag{5a}$$

причем слагающим количества движения k-ой частицы соответствуют операторы:

$$p_{xk}=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k}, \quad p_{yk}=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y_k}, \quad p_{zk}=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_k}. \tag{5b}$$

В случае наличия внешнего магнитного поля с векторным потенциалом A эти операторы должны быть заменены разностями $p_{xk} - \frac{e_k}{c} A(x_k, y_k, z_k)$ и т. д. (e_k — заряд k-ой частицы).

Что же касается магнитного взаимодействия между самими частицами, то, обычно, ввиду своей относительной малости оно не играет существенной роли.

Для учета спиновых эффектов, связанных с действием внешнего поля, к оператору (5а) нужно прибавить матричный оператор

$$-\sum_{k=1}^{N} \mu_k \sigma_k \mathbf{B}(x_k, y_k, z_k), \tag{6}$$

а к шредингеровской волновой функции ψ присоединить спиновый множитель

$$\prod_{k=1}^{N} \delta_{s_k} \zeta_k, \tag{6а}$$

Впрочем, этот множитель следует сохранить и в предельном случае исчезающего магнитного поля.

В простейшем частном случае системы частиц, не действующих друг на друга, потенциальная энергия U, а вместе с ней и оператор полной энергии H, сводятся к сумме членов H_k, соответствующих движению отдельных частиц. Уравнение (5) допускает при этом мультипликативные решения вида:

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_N(N), \tag{7}$$

где цифры в скобках означают совокупность координат (включая и спиновую) каждой частицы; кроме координат, эти функции содержат и время.

В самом деле, при подстановке предыдущего выражения в уравнение (5), оно сводится к совокупности уравнений:

$$H_k \psi_k(k) = -p_t \psi_k(k)$$

для каждого из множителей в отдельности.

Выражение (7) представляет собой *частное* решение уравнения (5) для системы не взаимодействующих частиц. Общее решение может быть представлено в виде суммы подобных частных решений для всех возможных состояний отдельных частиц. Если, в частности, внешнее поле, в котором они движутся, не зависит от времени, то $\psi_k(k)$ сводится к виду $\psi_{nk}^0(k)\, e^{-i\frac{2\pi}{h}E_{n_k}t}$, где n_k — совокупность квантовых чисел (включая и спиновое), и поведение системы частиц описывается функцией вида

$$\psi = \sum_{n_1, n_2, \ldots, n_N} C_{n_1, n_2, \ldots, n_N} \psi_{n_1}^0(1)\psi_{n_2}^0(2)\ldots\psi_{n_N}^0(N)\, e^{-i\frac{2\pi}{h}(E_{n_1}+E_{n_2}+\ldots+E_{n_N})t}, \tag{7а}$$

где $C_{n_1 n_2 \ldots n_N}$ произвольные постоянные коэффициенты.

Так как произведение $\psi\psi^*$ не сводится при этом к произведению множителей, относящихся к отдельным частицам, то, несмотря на отсутствие *динамического* взаимодействия между частицами, они представляются в известном смысле связанными друг с другом. Эта связь имеет, как мы увидим ниже, на примере системы одинаковых частиц, *статистический* характер.

В изложенной выше общей теории системы частиц корпускулярные представления содержатся *явным образом* в волновом уравнении, так как каждая частица представлена в нем своими координатами. Эта трактовка соответствует борновскому пониманию корпускулярно-волнового дуализма — пониманию, согласно которому только частицы считаются реальностью, когда как «волны» в многомерном конфигурационном пространстве (определяемом координатами всех частиц) дают только вероятности тех или иных корпускулярных событий.

Все, что было сказано относительно волновой функции, описывающей движение одной частицы, можно повторить, без существенных изменений, и по отношению к волновым функциям, описывающим в конфигурационном пространстве движение системы частиц. В частности, нужно заметить, что абсолютные значения этих волновых функций не имеют смысла и могут быть нормированы произвольно, например, так, чтобы интеграл $\int |\psi|^2 dV$, распространенный на все конфигурационное пространство, равнялся единице (если он имеет конечное значение, т. е. если вся система частиц связана). Все результаты, относящиеся к стационарным (квантованным) состояниям одной частицы и к переходам из одного стационарного состояния в другое, вызванным какими-нибудь возмущающими силами, можно применить к системе частиц, если *рассматривать эту систему, как одну частицу в конфигурационном пространстве 3N измерений.*

§ 2. Система тождественных частиц и принцип обезлички

При применении общей теории к наиболее важному для статистики случаю системы тождественных частиц, необходимо учесть одно обстоятельство, существенно отличающее квантовую механику от механики классической.

В классической механике тождественные частицы, образующие рассматриваемую систему, считаются *различными.* Пронумеровав их каким-нибудь образом в произвольный начальный момент времени и непрерывно следя за их перемещением в пространстве, мы можем всегда опознать каждую из них в любой конфигурации, образуемой ими в позднейший момент времени.

Подобное «опознание» предполагает непрерывное движение каждой частицы по определенной траектории — в соответствии с принципами классической механики.

В волновой механике движение как отдельной частицы, так и системы частиц не может быть описано. Если начальная конфигурация системы известна, то, согласно соотношению неопределенности, скорости частиц остаются совершенно неопределенными.

Таким образом, оказывается невозможным проследить за изменением конфигурации частиц. Вместо кинофильма о движении частиц волновая механика дает картину некоторой туманности (в конфигурационном пространстве), плотность которой определяет вероятность обнаружения частиц в соответствующих местах.

В лучшем случае она дает нам моментальный снимок конфигурации частиц в рассматриваемый момент. При этом, однако, мы не имеем никаких оснований для «персонального» опознания этих частиц, если по своей природе (массе, заряду и т. д.) они совершенно одинаковы.

Отсюда следует, что волномеханическое описание системы тождественных частиц должно иметь *обезличенный* характер, исключающий возможность различения частиц хотя бы присвоением им определенных наименований или номеров. Этот принцип мы будем называть *принципом обезлички.*

На первый взгляд представляется невозможным согласовать его с общим методом описания системы частиц, изложенным в предыдущем параграфе. В самом деле, этот метод — метод конфигурационного пространства — основывается на определенной нумерации частиц при составлении волновой функции $\psi(1, 2, \ldots, N)$, описывающей их поведение. Ясно, что отказаться от всякой нумерации мы не можем. Однако, мы можем добиться того, чтобы выбор той или иной нумерации не играл никакой роли. Математически это требование сводится к тому, чтобы вероятность какой-либо конфигурации частиц $|\psi(1, 2, \ldots, N)|^2 dV_1 dV_2 \ldots dV_N$ не изменялась при изменении нумерации, или — что то же самое — при любых *перестановках* частиц между собой. Это означает, что функция $|\psi(1, 2, \ldots, N)|^2$ должна быть *симметричной* по отношению ко всем своим аргументам (т. е. по отношению к тройкам или четверкам координат, представляющих каждую частицу).

В этом условии *симметричности* для плотности вероятности $|\psi(1, 2, \ldots, N)|^2$ и заключается математическая формулировка принципа обезлички. Это условие совместимо с двумя различными возможностями для волновой функции ψ: она, во-первых, может быть *симметричной*, подобно $|\psi|^2$ и, во-вторых, может быть *антисимметричной*, т. е. изменять свой знак при перестановке двух частиц и вообще при нечетном числе перестановок частиц по две (сохраняя его при четном числе подобных перестановок).

Легко видеть, что эти свойства волновой функции являются *перманентными*, т. е. сохраняются во времени в силу уравнения движения (5).

В самом деле, в случае системы тождественных частиц оператор энергии H симметричен относительно всех частиц. Поэтому функция $H\psi$ симметрична, если функция ψ также симметрична, и антисимметрична если ψ — антисимметрична. Сказанное относится к рассматриваемому моменту времени t (которое фигурирует в виде аргумента в ψ). Что касается другого, близкого момента времени $t + dt$, то, согласно уравнению (5), мы имеем:

$$\psi(t + dt) = \psi(t) + \frac{\partial \psi}{\partial t} dt = \psi(t) - \frac{2\pi i}{h} H\psi(t)\, dt$$

Отсюда следует, что функция $\psi(t + dt)$ обладает тем же характером симметрии, что и функция $\psi(t)$.

Эта неизменность во времени характера симметрии функции ψ рассматриваемого типа показывает, что частицы данного рода должны описываться волновой функцией с определенным типом симметрии, который должен быть фиксирован раз и навсегда. В выборе этого типа мы не можем руководствоваться одними лишь общими принципами волновой механики. Последняя оставляет нам свободу выбора

между двумя указанными выше возможностями (ψ симметрична или антисимметрична).

Для решения этого вопроса необходимо поэтому обратиться к опытным данным. Прежде чем, однако, рассматривать последние, мы должны обсудить предыдущий результат с несколько другой точки зрения, которая поможет нам в дальнейшем уяснить себе теорию и сравнить ее с опытом.

При теоретическом описании системы тождественных частиц, обычно, бывает удобнее каждой из этих частиц приписывать отдельное (индивидуальное) состояние движения, причем взаимодействием частиц либо пренебрегают, либо же учитывают его приближенно, при помощи метода самосогласованного поля. Подобным описанием пользуются, например, в случае системы электронов, движущихся вокруг положительного ядра в атоме или ионе. Согласно старой квантовой теории Бора, каждый электрон предполагался движущимся по своей собственной индивидуальной квантованной орбите. Действие, испытываемое им со стороны остальных электронов, учитывалось приближенно, путем введения некоторой «экранирующей постоянной» или «эффективного заряда ядра», принимающего разные значения для электронов, движущихся по разным орбитам. Обозначая индивидуальные состояния движения (орбиты) числами 1, 2 и т. д., мы можем охарактеризовать «коллективное состояние» всей системы, указав число частиц $N_1, N_2, \ldots N_s$, которые находятся в каждом из этих индивидуальных состояний, при чем $\sum N_k = N$. Эти числа в дальнейшем будут называться *числами распределения*. Распределение частиц по состояниям может быть осуществлено множеством различных способов. Один из них заключается в том, чтобы первые N_1 частиц (пронумерованных 1, 2.....N_1) находились в первом состоянии, следующие N_2 (т. е. от N_1+1 и до N_1+N_2) — во втором состоянии и т. д. Волновая функция Φ, описывающая соответствующее коллективное состояние всей системы, равна произведению функций ψ_k, описывающих индивидуальные состояния, причем аргументы этих функций определены вышеуказанным образом. Обозначая координаты i-ой частицы одной буквой x_i, мы имеем таким образом:

$$\Phi = \psi_1(x_1).....\psi_1(x_{N_1})\,\psi_2(x_{N_1+1}).....\psi_2(x_{N_1+N_2}).....\\ .....\psi_s(x_N). \tag{8}$$

Перестановка частиц, принадлежащих к одному и тому же состоянию, *не изменяет этой функции. Если, однако, мы применим* перестановку

$$P = \begin{pmatrix} 1, 2, \ldots, N \\ p_1, p_2, \ldots p_N \end{pmatrix},$$

предполагающую перемещение частиц, принадлежащих к *различным* состояниям, то мы получим новую функцию типа Φ, которую мы обозначим через Φ_P. Общее число такого рода функций определяется числами распределения $N_1, N_2 \ldots$ по формуле

$$g = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_s!}. \tag{8a}$$

В дальнейшем мы будем предполагать, что индивидуальные состояния всех частиц относятся к одному и тому же (эффективному) внеш-

нему силовому полю. В применении к системе электронов, движущихся вокруг положительного ядра, это предположение означает, что эффективный заряд ядра предполагается одинаковым для всех электронов. Это допущение приблизительно верно в том случае, когда заряд ядра значительно больше, чем общий заряд всех электронов. При таких условиях различные функции ψ_k могут считаться ортогональными друг к другу (они не были бы ортогональными, если бы относились к движению в различных внешних полях). Легко показать, что при этом условии различные функции Φ_P должны быть также ортогональны друг к другу.

Действительно, интеграл $\int \Phi^* \Phi_P \, dV$, взятый по всему конфигурационному пространству ($dV = dv_1 \, dv_2 \ldots . dv_N$) равен произведению интегралов типа $\int \psi_k^*(x_l) \psi_{P_k^{-1}}(x_l) dV_l$, где число P_k^{-1} получено из k путем перестановки P^{-1}, обратной перестановке P. Поскольку хотя бы некоторые из чисел P_k^{-1} отличны от k, некоторые из этих интегралов должны обращаться в нуль, так что

$$\int \Phi^* \Phi_I \, dV = 0$$

или, в более общем виде,

$$\int \Phi_P^* \Phi_Q \, dV = 0, \quad (\Phi_P \neq \Phi_Q) \ldots . \tag{8b}$$

Это равенство обозначает, что функции Φ_P и Φ_Q представляют альтернативные коллективные состояния всей системы.

Все эти состояния имеют одну и ту же энергию

$$E = N_1 W_1 + N_2 W_2 + \ldots \ldots + N_s W_s, \tag{9}$$

где W_k обозначает энергию частицы в индивидуальном состоянии ψ_k (взаимная потенциальная энергия частиц U' не принимается в расчет). Таким образом, эти состояния образуют *вырожденную группу*. Вырождение этого рода, соответствующее перестановке сходных частиц между различными индивидуальными состояниями, называется *перестановочным вырождением*.

Функции Φ_P не удовлетворяют принципу обезлички. Однако путем суперпозиции из них можно построить ряд функций

$$\chi = \sum C_P \Phi_P,$$

которые удовлетворяют этому принципу, т. е. являются симметричными или антисимметричными.

Что касается симметричных функций, то они получаются при равенстве всех коэффициентов C_P. При этом условие $\int \chi^* \chi dv = 1$ дает $C_P = \frac{1}{\sqrt{g}}$. Мы получаем, таким образом,

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_P \Phi_P. \tag{10}$$

Антисимметричная функция может быть получена, если положить $C_P = \pm \frac{1}{\sqrt{g}}$, где верхний знак соответствует четным, а нижний — нечетным перестановкам. Если $s = N$, т. е. если все индивидуальные состояния различны ($g = N!$), то результирующая функция может быть представлена в виде определителя

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1), \psi_1(x_2), \ldots, \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1), \psi_2(x_2), \ldots, \psi_2(x_N) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_N(x_1), \psi_N(x_2), \ldots, \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \qquad (10a)$$

В случае совпадения двух или более индивидуальных состояний, т. е. наличия двух или более частиц в одном и том же индивидуальном состоянии, этот определитель обращается в нуль, так как два или более его ряда становятся тождественными. Таким образом, антисимметричная функция может быть получена лишь в том случае, если все частицы распределяются по разным индивидуальным состояниям. Что же касается симметричной функции, то она совместима с любым распределением частиц по состояниям.

Следует помнить, что функции (10) и (10а) не представляют собой точных решений уравнения (5), так как они выражаются с помощью индивидуальных волновых функций $\psi(x)$, которые могут быть определены лишь в том случае, если мы пренебрегаем взаимодействием частиц или заменяем его более или менее приближенным образом «самосогласованным» полем.

Точное решение уравнения (5) может быть представлено, однако, как *суперпозиция* (сумма) функций вида (10) или (10а) с коэффициентами, которые должны быть определены как некоторые функции времени. Так как эти коэффициенты должны интерпретироваться как амплитуды вероятности соответствующих состояний, изменение их со временем означает, что между этими состояниями происходят переходы, обусловленные, очевидно, возмущающим систему взаимодействием частиц между собой. Существенным является то обстоятельство, что переменное состояние системы должно всегда оставаться либо симметричным, либо антисимметричным, так как переходы между состояниями обоих типов χ_s и χ_a являются невозможными. Этот результат непосредственно вытекает из рассмотрения матрицы U' энергии возмущения.

Так как U' — симметричная функция координат x, так же как и χ_s, а χ_a — функция антисимметричная, то интеграл $U_{sa}' = \int U' \chi_s^* \chi_a \, dV$, характеризующий вероятность перехода $\chi_s \to \chi_a$, должен равняться нулю.

Отсюда, в частности, следует, что если первоначально все частицы были распределены между *различными* индивидуальными состояниями, причем движение образуемой ими системы описывалось антисимметрической функцией, то они всегда будут распределены между различными индивидуальными состояниями.

Мы теперь в состоянии сравнить теорию с экспериментальными данными и определить характер симметрии тех функций χ, которые должны описывать частицы данного сорта.

В случае электронов непосредственные данные такого рода получаются при изучении строения более сложных атомов. Мы не будем

излагать здесь химические, спектроскопические и рентгенографические данные, которые привели Бора в 1921 г. к его теории строения атома.

Согласно этой теории, электроны распределяются вокруг ядра «группами» или «слоями», соответствующими последовательным значениям главного квантового числа (n), а внутри каждого слоя — подгруппами, соответствующими последовательным значениям углового квантового числа (l). Замечательное свойство этой картины, — свойство, которое теория Бора и не пыталась объяснить, а только устанавливала, — состоит в том, что число электронов, связанных с одним и тем же типом движения (т. е. двигающихся по одинаковым орбитам), не может превышать двух.

Этот факт противоречит обычному правилу, гласящему, что нормальное состояние атома (или иона) должно быть состоянием с наименьшей энергией. Легко показать, что это энергетически самое низкое состояние системы — по крайней мере, в случае ядра с достаточно большим положительным зарядом — осуществилось бы на самом деле, если бы все (N) электронов находились в одном и том же — а именно, в самом низком — *индивидуальном* состоянии, другими словами, если бы все они двигались вокруг ядра по самым маленьким «одноквантовым» орбитам. В действительности же (как показывает, например, анализ рентгеновых спектров) в этом состоянии (соответствующем границе поглощения K) находятся всего лишь два электрона. Следующее затем самое низкое состояние ($n=2$, $l=0$) занято также только двумя электронами и т. д., пока мы не дойдем до «внешних» электронов, которые определяют химические и оптические свойства атома и которые встречаются иногда парами, иногда одиночками в каждом состоянии.

Напомним, что в теории Бора каждое (индивидуальное) состояние описывается тремя квантовыми числами — главным, угловым и осевым. Вопрос о том, почему максимальное число электронов, которые могут находиться в данном квантовом состоянии, равняется двум, а, например, не одному или трем, был неясен. Этот вопрос до некоторой степени выяснился, когда обнаружилось, что боровские стационарные состояния в действительности двойные, и когда эта двойственность была истолкована, как результат собственного вращения или *спина электрона*. Таким образом, явилась возможность утверждать, что *каждое индивидуальное состояние можно связывать только с одним* электроном. Этот принцип был формулирован В. Паули в 1925 г. Впоследствии было доказано (Ферми, самим Паули и Зоммерфельдом), что его можно применять не только к связанным электронам в атомах и ионах, но и к *электронному газу*, состоящему из «свободных» электронов (проводимости) в металлическом теле.

Мы видели в предыдущем параграфе, что в случае распределения, разрешаемого принципом Паули, существует волновая функция χ, тождественно равная нулю для всякого другого распределения. Такой функцией является *антисимметрическая* функция, выражаемая (приблизительно) определителем (10а). Таким образом, принцип Паули можно включить в волновую теорию системы электронов, если только предположить, что *подобная система должна описываться антисимметрической* функцией.

Это простое и ясное истолкование принципа Паули было дано Дираком.

Надо сказать, что «принцип антисимметрии» Дирака не совсем эквивалентен принципу Паули в его первоначальной формулировке. Дело в том, что распределения, допускаемые принципом Паули, согласуются не только с антисимметрической функцией, но также со всеми другими функциями с более высокой симметрией. Мы видим, таким образом, что принцип антисимметрии Дирака имеет более ограничительный характер, чем принцип Паули. Однако, они становятся эквивалентными, если последний рассматривать не с чисто статистической, а с *динамической* точки зрения, т. е. если потребовать, чтобы система электронов, находящаяся первоначально в (коллективном) состоянии, удовлетворяющем принципу Паули, не могла перейти с течением времени в состояние, нарушающее этот принцип. Такие переходы неминуемо должны были бы происходить, если бы система электронов описывалась любой другой функцией χ, кроме антисимметрической.

Итак, мы можем сказать, что принцип антисимметрии Дирака представляет собой условие для сохранения принципа Паули с течением времени. Необходимо помнить, что для характеристики индивидуальных состояний мы должны прибавить к обычным квантовым числам (например n_x, n_y, n_z) четвертое «спиновое квантовое число» s, которое может принимать только два значения ($s = \pm 1$), и соответственно прибавить к трем пространственным координатам x, y, z четвертую «спиновую» координату ζ, также принимающую значения $+1$ и -1 (см. предыдущий параграф).

Общее доказательство постоянства характера симметрии многомерной функции $\psi(x_1, \ldots, x_N)$, которое было приведено выше на основании волнового уравнения (5), не содержащего явным образом элементов спина, следовало бы заменить, строго говоря, доказательством, основанным на более общем уравнении этого типа, учитывающем соответствующие эффекты. Не останавливаясь на этом вопросе, заметим только, что строгая теория приводит к тому же самому результату. Функция от N четверок координат $\chi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$ в действительности является совокупностью 2^N функций от соответствующих N троек пространственных координат. Это особенно ясно, если χ выражено через индивидуальные функции $\chi(x_l, y_l, z_l, \zeta_l)$, так как каждая из них эквивалентна двум функциям пространственных координат (относящихся к одному и тому же стационарному состоянию).

Если не учитывать явления спина, то принцип Паули сводится к исключению таких распределений, для которых совпадают квантовые числа более чем двух электронов. При определении стационарных состояний с помощью обыкновенных волновых функций от одних лишь пространственных координат, для описания системы N электронов приходится вводить, кроме антисимметричной функции, еще целый ряд функций более высокого порядка симметрии.

Рассмотрим для примера простейший случай двух электронов. Обозначая совокупность их декартовых координат через r_1, r_2, мы можем представить волновую функцию в виде:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 s_1}(r_1 \zeta_1)\, \psi_{n_2 s_2}(r_2 \zeta_2) - \psi_{n_1 s_1}(r_2 \zeta_2)\, \psi_{n_2 s_2}(r_1 \zeta_1)]. \qquad (11)$$

Если обычные квантовые числа обоих индивидуальных состояний совпадают: $n_1 = n_2 = n$, эта функция оказывается отличной от нуля

лишь при условии $s_1 \neq s_2$. Полагая $\psi_{ns}(r_1 \zeta) = \varphi_n(r)\,\delta_{s_1 \zeta}$, получаем в этом случае:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_n(r_1)\,\varphi_n(r_2)(\delta_{s_1 \zeta_1}\delta_{s_2 \zeta_2} - \delta_{s_1 \zeta_2}\delta_{s_2 \zeta_1}). \tag{11a}$$

Заметим, что с точки зрения своей зависимости от пространственных координат, эта функция является симметричной.

В случае $n_1 \neq n_2$ и $s_1 = s_2 = s$ функции могут быть представлены аналогичным образом, а именно в виде:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(r_1)\,\varphi_{n_2}(r_2) - \varphi_{n_1}(r_2)\,\varphi_{n_2}(r_1)]\,\delta_{s_{\zeta_1}}\delta_{s_{\zeta_2}}. \tag{11b}$$

Здесь пространственный множитель оказывается антисимметричной функцией координат, а спиновый — симметричной функцией. При $n_1 \neq n_2$ и $s_1 \neq s_2$ подобное разделение функции χ на пространственные множители с противоположными типами симметрии оказывается невозможным.

Мы можем, однако, в этом случае скомбинировать функцию (11) с функцией

$$\chi' = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 s_2}(r_1 \zeta_1)\,\psi_{n_2 s_1}(r_2 \zeta_2) - \psi_{n_1 s_2}(r_2 \zeta_2)\,\psi_{n_2 s_1}(r_1 \zeta_1)],$$

получающейся из нее перетасовкой спиновых состояний, соответствующих разным орбитам. Поскольку спиновые эффекты не принимаются во внимание, функция χ' соответствует состоянию с той же энергией, как и χ. Обе функции образуют, таким образом, «вырожденную группу».

Их можно поэтому заменить двумя новыми функциями, в частности функциями

$$\chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi + \chi'), \quad \chi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi - \chi'),$$

которые также являются нормированными и ортогональными друг к другу и которые обладают тем преимуществом, что они дают приближенное описание движения обоих электронов при учете их кулоновского взаимодействия.

Подставляя сюда предыдущие выражения для χ и χ', получаем:

$$\chi_{\mp} = \frac{1}{2} [\varphi_{n_1}(r_1)\,\varphi_{n_2}(r_2) \pm \varphi_{n_1}(r_2)\,\varphi_{n_2}(r_1)][\delta_{s_1 \zeta_1}\delta_{s_2 \zeta_2} \mp \delta_{s_1 \zeta_2}\delta_{s_2 \zeta_1}]. \tag{11c}$$

Мы видим, таким образом, что в случае двух различных орбит ($n_1 \neq n_2$) система двух электронов может находиться в четырех различных состояниях, из которых три характеризуются антисимметричной зависимостью волновых функций от пространственных координат, а одна — симметричной зависимостью. Первые три состояния получаются при $s_1 = s_2 = \pm 1$ и при $s_1 \neq s_2$, а четвертое только при $s_1 \neq s_2$.

Нетрудно убедиться, что пространственно-антисимметричные состояния имеют меньшую энергию, чем пространственно-симметричное состояние. В самом деле, в первом случае волновая функция обращается в нуль, если $r_1 = r_2$ и, вообще, становится весьма малой при близости r_1 и r_2. Это означает, что сближение обоих электронов

является мало вероятным событием. Даже не взаимодействуя, электроны, как бы избегают друг друга. Если принять во внимание энергию их взаимодействия $\frac{e^2}{r_{12}}$, то ясно, что среднее ее значение $e^2\overline{r_{1,2}^{-1}}$ для движения рассматриваемого типа должно быть меньше, чем для такого движения, когда электроны статистически совершенно не связаны друг с другом, т. е. когда их поведение описывается мультипликативной функцией. Наоборот, в случае пространственно-симметричной волновой функции электроны как бы питают симпатию друг к другу и стремятся сблизиться, в результате чего среднее значение энергии их взаимодействия $\frac{e^2}{r_{12}}$ получает повышенное значение.

Если не принимать во внимание спиновых сил (т. е. слабого взаимодействия между электронами, обусловленного их спиновыми магнитными моментами), то энергия всех трех состояний пространственно-антисимметричного типа является одинаковой. При учете же этих сил или в присутствии внешнего магнитного поля энергии этих состояний оказываются различными. В последнем случае это различие сводится к тому, что в одном из трех состояний проекции спинов обоих электронов в направлении поля (оси z) положительны ($s_1=s_2=1$), в другом отрицательны ($s_1=s_2=-1$), а в третьем противоположны по знаку ($s_1=-s_2$). При этом, однако, результирующий спин обоих электронов, т. е. результирующее значение их спинового момента количества движения, оказывается равным одному и тому же значению $\frac{h}{2\pi}$. Таким образом, во всех трех состояниях пространственно-антисимметричного типа спины электронов складываются, что соответствует симметричности спинового множителя в полных волновых функциях. Во внешнем магнитном поле этот результирующий спиновый вектор принимает три квантованные ориентации: по полю, против поля и *перпендикулярно к полю*. Что же касается пространственно-симметричного состояния, то оно характеризуется противоположностью спиновых векторов у обоих электронов, т. е. равенством нулю результирующего спина. Именно потому оно является единственным в своем роде.

Это единственное или «сингулетное» состояние пары электронов называется «пара-состоянием»; три же других состояния объединяются вместе под именем «орто-состояния».

Подобные пара- и орто-состояния наблюдаются, например, у возбужденных атомов гелия. При этом они практически не комбинируют друг с другом; другими словами, переход атома гелия из пара-состояния в орто-состояние (или обратно) является весьма мало вероятным событием. Подобные переходы могут происходить лишь под влиянием относительно весьма слабых сил, зависящих от спиновых магнитных моментов электронов.

Аналогичная ситуация наблюдается в молекуле водорода. В нормальном состоянии последней оба электрона движутся по одинаковым орбитам, причем результирующий спин их равен нулю (пара-состояние). При этом, однако, оба протона могут находиться как в пара-, так и в орто-состоянии. Опыт показывает, что пара-состояния (сингулетные) соответствуют четным значениям вращательного квантового числа, а орто-состояния (триплетные) — нечетным значениям его. Отсюда непосредственно следует, что *протоны*, так же как и электроны, *подчиняются принципу Паули*, т. е. описываются антисим-

метрическими функциями.[1] Имеются также косвенные данные (связанные со строением атомных ядер), свидетельствующие о том, что принципу Паули подчиняются также и *нейтроны*.

Эти данные основываются на том, что сложные системы (атомные ядра, атомы, ионы, молекулы) ведут себя с точки зрения движения центра тяжести как элементарные частицы, подчиняющиеся или не подчиняющиеся принципу Паули, в зависимости от того, состоят ли они из четного или нечетного числа элементарных частиц, подчиняющихся этому принципу.

В самом деле, при перестановке двух таких систем I и II волновая функция $\chi^{(I, II)}$, описывающая их движение, испытывает такое же изменение, как при попарной перестановке всех соответствующих элементарных частиц. А так как при каждой парной перестановке она, по предположению, меняет знак (этим и выражается принцип Паули для элементарных частиц), то мы получаем:

$$\chi^{(II,I)} = (-1)^n \chi^{(I, II)},$$

где n — общее число элементарных частиц в каждой из систем.

Таким образом, мы приходим к заключению, что систему тождественных сложных частиц, рассматриваемых как материальные точки, подчиняющиеся принципу Паули, нужно описывать при помощи симметрических или антисимметрических функций, в зависимости от того, состоят ли эти сложные частицы из четного или нечетного числа элементарных частиц (электронов, протонов и нейтронов). В частности, все нейтральные частицы, вроде атомов и молекул, следует описывать симметрическими функциями. Этот результат можно применить и к фотонам, если их трактовать, как нейтральные элементарные частицы, или же как пары нейтрино.

Применение изложенных принципов к атомным ядрам приводит к полному согласию с опытными данными (о спектрах — атомных и молекулярных, а также отчасти о теплоемкости), если считать, что ядра состоят из протонов и нейтронов; наоборот, прежнее представление о том, что в состав ядра входят электроны, приводило к ряду противоречий с опытными данными. Против присутствия электронов в ядрах говорят также сравнительно малые магнитные моменты последних (обнаруживающиеся в так называемой «сверхтонкой структуре» атомных спектров). Наряду с магнитным моментом, ядра имеют также и механический момент (момент вращения), который в случае протонов и нейтронов равен $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, так же как и в случае электронов. При этом результирующий механический момент или «спин» ядра равняется целому числу этих единиц, или вернее, половинок». Обычно это число мало (не превышая 9), так же, впрочем, как и результирующий спин электронной оболочки атомов. Следует

---

[1] Движение одного протона относительно другого может быть представлено так же, как и движение электрона вокруг ядра, функцей $f(r)\,Y_l(\theta, \varphi)$, где $f(r)$ — некоторая функция от их взаимного расстояния, а $Y_l(\theta, \varphi)$ — шаровая функция порядка l, которой соответствует вращательный момент $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$.

При четности l эта функция сохраняет свой знак при повороте радиуса-вектора r на 180°, что соответствует перестановке обоих протонов; при нечетности l она, наоборот, меняет свой знак. Таким образом, в первом случае она является пространственно-симметричной, а во-втором — антисимметричной.

при этом отметить, что у всех без исключения ядер, подчиняющихся принципу Паули, т. е. описываемых антисимметрическими функциями, это число нечетно, у ядер же, не подчиняющихся принципу Паули, т. е. описываемых симметричными функциями, оно четно.

§ 3. Метод квантованных волн

Принцип обезлички тождественных частиц (как элементарных, так и неэлементарных) выдвигает еще одну нерассмотренную выше возможность описания системы подобных частиц, а именно: при помощи волн в обычном трехмерном пространстве, с *квантованными амплитудами*, которым соответствует *целые числа* частиц.

Этот метод был впервые введен Дебаем в теорию теплового излучения для описания квантов световой энергии. Вместо того, чтобы связывать их с представлением об элементарных частицах (фотонах), движущихся в рассматриваемом объеме с отражающими стенками, подобно атомам идеального газа, Дебай предложил сохранить обычное представление о стоячих световых волнах, дополнив его условием, чтобы энергия каждой из подобных волн представляла собой целое кратное величины $h\nu$, где ν — частота соответствующих колебаний. Таким образом, Дебаевская теория сводится к тому, чтобы трактовать различные стоячие волны, как квантованные Планковские осцилляторы. При этом квантовые числа N_i, определяющие энергию различных волн, представляют собой с корпускулярной точки зрения число фотонов, находящихся в состоянии, которое описывается этими волнами в соответствии с принципами волновой механики.

Следует отметить, что уже самый факт введения волн обозначает квантование описываемых ими состояний. Так, например, в случае прямоугольного ящика со сторонами a, b, c это квантование определяется формулами:

$$|k_x| = \frac{n_x}{2a}, \quad |k_y| = \frac{n_y}{2b}, \quad |k_z| = \frac{n_z}{2c}, \tag{12}$$

которые уже были рассмотрены нами в § 3 предыдущей главы. Напомним, что целые числа n_x, n_y, n_z, представляющие собой, с волновой точки зрения, число узловых поверхностей, перпендикулярных к соответствующим осям, с корпускулярной точки зрения играют роль квантовых чисел, определяющих слагающие количества движения рассматриваемой частицы $\hbar\mathbf{k}$ — будь то фотон, электрон, протон или что-нибудь другое.

Эти квантовые числа, характеризующие различные состояния отдельной частицы, не следует смешивать с введенными выше квантовыми числами N_i, определяющими число одинаковых частиц, находящихся в соответствующем состоянии.

Тот факт, что числа N_i могут быть сколь угодно велики, показывает, что фотоны следует описывать в конфигурационном пространстве симметрическими функциями. При этом несохранение числа фотонов (при испускании или поглощении света) получает весьма простую и естественную интерпретацию, сводящуюся к изменению энергии соответствующей волны на один квант.

Дебаевский метод квантованных световых волн может быть распространен и на де-броглевские волны, описывающие поведение обыкновенных материальных частиц. В особенности просто обстоит

дело, если взаимодействием этих частиц можно пренебречь или если его можно заменить некоторым внешним (самосогласованным) полем. Подобную систему тождественных невзаимодействующих частиц (например, электронов) можно трактовать как идеальный газ и описывать волновой функцией вида

$$\psi = \sum_k C_k \psi_k, \tag{13}$$

где функции ψ_k, нормированные, согласно условию $\int |\psi_k|^2 dV = 1$, соответствуют различным стационарным состояниям отдельной частицы в заданном внешнем поле, а коэффициенты принимают квантованные значения

$$C_k = \sqrt{N_k}\, e^{i\theta_k}. \tag{13a}$$

При этом числа

$$|C_k|^2 = N_k$$

принимают целые значения, равные числу частиц, находящихся в соответствующем k-ом стационарном состоянии, тогда как фазы θ_k остаются совершенно произвольными. Общее число частиц N может быть выражено интегралом

$$N = \int \psi^* \psi dV = \sum |C_k|^2, \tag{13b}$$

а полная энергия всей системы — интегралом

$$E = \int \psi^* H \psi dV = \sum |C_k|^2 W_k, \tag{13c}$$

где H — оператор энергии для одной частицы, а W_k — его собственное значение.

Если рассматриваемые частицы удовлетворяют принципу Паули, то числа N_k могут принимать лишь значения 0 и 1. При этом условии методом квантованных волн можно пользоваться для описания, например, «электронного газа», т. е. системы электронов, взаимодействие которых заменено надлежаще выбранным внешним полем. Заметим, что это самосогласованное поле может быть определено из уравнения Пуассона для потенциала φ:

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho, \tag{14}$$

в котором объемная плотность заряда выражена через квантованную волновую функцию ψ по формуле:

$$\rho = e\psi^* \psi, \tag{14a}$$

где e — заряд одного электрона.

В методе квантованных волн принцип обезлички находит непосредственное выражение, так как при этом вопрос об индивидуальности частиц совсем не ставится и дело сводится лишь к определению их числа.

Несохранение этого числа при процессах «аннигиляции» (взаимного уничтожения) электронов и позитронов или при процессах «материализации» (образование пары электрон — позитрон) непосредственно интерпретируется в методе квантованных электронных волн, как умень-

шение или увеличение на 1 соответствующих квантовых чисел (при одновременном появлении или исчезновении двух фотонов).

Впрочем, с точки зрения дираковской теории позитронов, как дырок в распределении электронов по состояниям с отрицательной собственной энергией, общее число электронов, т. е. сумма квантовых чисел N_k, остается постоянной при вышеуказанных процессах.

Заметим, что дираковская теория позитронов была бы немыслима без принципа Паули, который ограничивает число электронов, находящихся в каждом из состояний с отрицательной энергией (с определенной ориентацией спина), единицей.

Если бы электроны не подчинялись принципу Паули, то понятие о «заполнении» состояний отрицательной энергии не имело бы смысла, и все электроны с положительной энергией провалились бы в этот дираковский «подвал», повинуясь общей тенденции всякой материальной системы перейти в состояние с наименьшей энергией.

Необходимо, впрочем, заметить что эта тенденция осуществляется лишь при *абсолютном нуле температуры.*

§ 4. Электронный газ при абсолютном нуле температуры

В классической статистической теории, не знающей принципа тождественности и считающей все распределения возможными, условию минимума энергии при абсолютном нуле температуры удовлетворяют, полагая, что все частицы газа находятся в одном и том же индивидуальном состоянии, а именно — в состоянии с наименьшей энергией, которое является «нормальным» для каждой из них в отдельности.

Такой же результат справедлив и в статистике квантовой для частиц, не подчиняющихся принципу Паули (т. е. описываемых симметрическими функциями).

Отличие соответствующего распределения от классического начинает сказываться лишь при температурах выше нуля. Что же касается распределения частиц, подчиняющихся запрету Паули, например, частиц электронного газа, то оно имеет совсем другой характер и может быть получено, если помещать по одному электрону в каждое из состояний с наименьшей энергией.

Примером распределения такого типа является нормальное распределение электронов в сложном атоме. Если рассматривать каждую пару состояний, отличающихся друг от друга только спиновым квантовым числом, как двойное состояние, тогда нормальное распределение получается помещением одного электрона в каждое из двойных состояний с наименьшей энергией. Это означает, что энергия системы или, что то же самое, среднее значение энергии одной частицы при абсолютном нуле температуры будет больше того значения, которое она имела бы по классической статистической теории. В частности, в случае идеального газа она должна была бы (классически) равняться нулю, потому что, по предположению, все частицы должны были бы находиться в покое. В случае же электронного газа, при этом условии только два электрона могут оставаться в покое (если оставить в стороне дираковские уровни отрицательной энергии) или, точнее, в состоянии наименьшей энергии; остальные должны распределиться попарно в состояниях с большей энергией.

Эта картина вызывает представление о большой гостинице, обитатели которой стремятся разместиться в нижних этажах, но ограничены

в этом отношении правилом, устанавливающим, что в каждой комнате может помещаться только одна супружеская чета (причем противоположным полам соответствует противоположное направление осей у электронов).

Приведенная аналогия подчеркивает то замечательное обстоятельство, что несмотря на предполагаемое отсутствие динамического взаимодействия, отдельные электроны статистически связаны между собой так, что они повинуются запрету (своего рода «жилищному закону»), выражаемому принципом Паули. Они ведут себя так, как будто бы они чувствовали присутствие друг друга: несмотря на стремление устроиться в более удобных, т. е. более низких этажах предоставленного им многоэтажного здания («небоскреба»), они не вторгаются в помещение, уже занятое более счастливой парочкой электронов.

На первый взгляд может показаться, что такое деликатное поведение электронов физически невозможно, что его можно истолковать, только приписав им какие-то «сверхфизические» свойства, эквивалентные «стремлению» нашего воображаемого населения собираться внизу здания, с одной стороны, и уважению его к ограничениям, накладываемым правилами общежития, с другой. На самом деле такие сверхфизические свойства не нужны. Стремление любой, не вполне изолированной от внешнего мира, системы частиц при температуре абсолютного нуля занять состояние с наименьшей энергией вытекает из определения абсолютного нуля температуры в связи с общим законом статистического или теплового равновесия. Что же касается правила Паули, то при справедливости его в некоторый момент времени, оно автоматически соблюдается во все времена, несмотря ни на какие возмущающие влияния. Этот его характер вытекает, как мы видели выше, из основных законов волновой механики в связи с дираковским принципом антисимметричности волновых функций.

Перманентность принципа Паули может быть выведена, по крайней мере приближенно, и из основной теоремы классической статистической механики — теоремы Лиувилля. При этом необходимо установить соответствие между стационарными состояниями квантовой теории и состояниями теории классической.

В последнем случае состояние материальной частицы определяется, как мы знаем, ее координатами x, y, z и слагающими количества движения g_x, g_y, g_z или, другими словами, некоторой точкой *фазового пространства*, образуемого совокупностью этих шести величин.

Рассмотрим сначала простейшее одномерное движение частицы по оси x между двумя стенками, перпендикулярными к этой оси и отстоящими друг от друга на расстоянии a. Фазовое пространство сводится при этом к плоскости x, g_x, а движение частицы описывается прямоугольником со сторонами $x=0$, $x=a$ и $g_x=\pm g$, где g — некоторая постоянная.

В классической теории эта постоянная может принимать любые значения. Согласно же квантовой теории, ее значения определяются формулой

$$g=\frac{hn}{2a},$$

где $n=1, 2, 3\ldots$

Таким образом, площадь прямоугольника, описываемого точкой, изображающей рассматриваемую частицу на фазовой плоскости $2ag$, равна целому кратному постоянной Планка h.

Этот результат легко обобщается на случай одномерного движения в любом силовом поле: квантовое условие Зоммерфельда выражается при этом равенством

$$\oint g dx = nh,$$

левая часть которого представляет собой не что иное, как площадь, ограниченную кривой движения на фазовой диаграмме.

Разность площадей, соответствующих двум соседним стационарным состояниям, т. е. состояниям, для которых значения n отличаются на 1, равна, следовательно, h. Другими словами, *на каждое квантованное состояние приходится в одномерном случае фазовая площадь h.*

Нетрудно показать, что в общем случае трехмерного движения каждому квантованному состоянию соответствует в классической статистике фазовый объем, равный h^3.

Рассмотрим, например, простейший случай трехмерного движения частицы в прямоугольном ящике со сторонами a, b, c.

При этом каждое квантованное состояние может быть представлено точкой в пространстве импульсов с координатами

$$g_x = \pm \frac{h}{2a} n_x, \quad g_y = \pm \frac{h}{2b} n_y, \quad g_z = \pm \frac{h}{2c} n_z$$

[Ср. формулы (12)]. Объем, приходящийся на каждую такую точку в положительном октанте (n_x, n_y, $n_z \geqslant 0$), равен $\frac{h^3}{8abc}$, а на совокупность всех восьми точек, связанных с данными абсолютными значениями квантовых чисел n_x, n_y, n_z

$$\frac{h^3}{V},$$

где $V = abc$ — объем ящика. Отсюда следует, что *фазовый* объем, приходящийся на одно квантованное состояние, равен h^3.

Этот результат остается в силе для трехмерного движения в любом (потенциальном) силовом поле. Форма «фазовых клеток», т. е. областей шестимерного фазового пространства, на которое приходится одно квантованное состояние, зависит специфическим образом от характера силового поля. Однако, *величина* этих клеток остается неизменно равной h^3.

С этой точки зрения принцип Паули для электронного газа может быть формулирован следующим образом: плотность электронов в фазовом пространстве (т. е. число электронов, приходящихся на единицу объема этого пространства) не должна превышать $\frac{1}{h^3}$, если рассматривать электроны с определенной ориентацией спина, или $\frac{2}{h^3}$ — если не обращать внимания на эту ориентацию.

При такой формулировке принципа Паули его перманентность, т. е. сохранение во времени, непосредственно вытекает, согласно законам классической механики, из теоремы Лиувилля, согласно которой плотность f континуума экземпляров данной частицы остается неизменной вблизи каждого экземпляра.

При этом необходимо лишь заменить континуум экземпляров конечным числом тождественных частиц — в рассматриваемом случае

электронов. Следует подчеркнуть, что этот результат остается справедливым и при учете взаимодействия между электронами по методу самосогласованного поля.

Мы видим, таким образом, что принцип Паули, не вытекая из законов классической механики, вместе с тем и не противоречит этим законам и что перманентность его автоматически обеспечивается этими законами при соблюдении его в некоторый начальный момент времени. В квантовой теории системы тождественных частиц (электронов) он играет, следовательно, такую же роль, как квантовые условия Бора — Зоммерфельда в квантовой теории одной частицы, а именно: роль добавочного условия, фиксирующего значение некоторых постоянных движения (в данном случае — постоянной фазовой плотности).

Это физическое значение принципа Паули может быть иллюстрировано применением его к простейшему частному случаю системы электронов — к системе свободных электронов в металлическом теле. Под свободными электронами при этом подразумеваются электроны, утратившие связь с определенными атомами, так сказать «коллективизированные» и способные перемещаться по всему объему V, занимаемому металлическим телом. Учитывая то обстоятельство, что действие, испытываемое каждым электроном со стороны остальных, в среднем компенсируется действием, испытываемым им со стороны положительных ионов, мы можем в первом приближении считать, что «самосогласованное поле», в котором движутся свободные электроны, равно нулю во всем объеме металла, сводясь к потенциальному скачку конечной величины U на его поверхности.

При таких условиях совокупность свободных электронов можно трактовать, как идеальный газ, запертый в объеме V, внутри которого частицы не испытывают никаких сил.

Мы вычислим прежде всего кинетическую энергию этого газа при абсолютном нуле температуры. Требованию минимума энергии, совместимого с принципом Паули, можно при этом удовлетворить, полагая, что электроны распределены с максимальной плотностью $\frac{2V}{h^3}$ внутри «импульсного» шара с центром в точке $g = 0$ и с некоторым радиусом g_0, тогда как за пределами этого шара они совершенно отсутствуют. Радиус g_0 может быть при этом определен из условия:

$$\frac{2V}{h^3}\frac{4\pi}{3}g_0^3 = N, \tag{15}$$

где N обозначает общее число (свободных) электронов.

Обозначая отношение $\frac{N}{V}$, т. е. объемную концентрацию электронов через n, получаем:

$$g_0 = \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} h. \tag{15a}$$

Заметим, что отношение $\frac{h}{g_0}$ равно минимальной длине де-бройлевских волн, связанных с движением рассматриваемых электронов.

Таким образом, эта минимальная длина волны оказывается равной

$$\lambda = \left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{\frac{1}{3}} \cong \frac{2}{\sqrt[3]{n}}, \tag{15b}$$

т. е. приблизительно равной удвоенному расстоянию между соседними электронами, если расположить их в узлах обыкновенной кубической решетки (при этом на каждый электрон приходится кубик с объемом $\frac{1}{n}$).

Переходя от количества движения к энергии $\frac{1}{2m}g^2$, мы для максимального значения кинетической энергии электрона получаем выражение:

$$W_0 = \frac{1}{2}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{16}$$

Что касается среднего значения энергии, приходящейся на один электрон, то оно может быть вычислено следующим образом.

Разобьем импульсный шар, рассмотренный выше, на шаровые слои. Объем слоя, заключенного между шарами с радиусом g и $g+dg$, равен $4\pi g^2 dg$. Если этот объем равен $\frac{h^3}{V}$, то он соответствует элементарной «фазовой клетке», на которую приходится одно квантовое состояние (без учета двух ориентаций спина). В общем случае число фазовых клеток, приходящихся на рассматриваемый слой, равно

$$\frac{V}{h^3}4\pi g^2 dg. \tag{16а}$$

Если $g < g_0$, то в каждой фазовой клетке содержатся два электрона (при $g > g_0$ — ни одного). Общая энергия всех электронов равна, следовательно:

$$E = \int_0^{g_0} \frac{1}{2m} g^2 2 \frac{V}{h^3} 4\pi g^2 dg,$$

т. е.

$$E = \frac{4\pi}{5}\frac{V}{mh^3} g_0^5 \tag{17}$$

или, согласно (15) и (16),

$$E = \frac{3}{5} N W_0,$$

откуда следует:

$$\overline{W} = \frac{3}{5} W_0.$$

Считая число свободных электронов равным числу атомов (предположение, которое вполне оправдывается в случае щелочных металлов) и, следовательно, объемную концентрацию их тождественной с концентрацией этих атомов, мы получаем для минимальной длины волны λ_0 значение, равное, примерно, удвоенному расстоянию между соседними атомами металла. А так как это расстояние сравнимо с диаметром орбиты электрона в изолированном атоме (при этом речь идет о наружных электронах, которые при конденсации металлического пара «коллективизируются»), причем диаметр орбиты связан с длиной волны электрона в нормальном состоянии соотношением де-Бройля $2\pi r = \lambda$, то мы видим, что минимальная длина волны свободных электронов в металле по порядку величины совпадает с длиной волны его в изо-

лированном атоме (в смысле де-Бройля). Это означает, что максимальная скорость свободных электронов в металле при абсолютном нуле температуры имеет тот же порядок величины, что и скорость валентных электронов в атомах. Таким образом, энергия W_0 должна измеряться несколькими вольтами. Она, следовательно, примерно в 100 раз больше, чем энергия $\frac{3}{2}kT$, которая соответствует частице газа, согласно классической теории, при обыкновенных температурах (порядка $T = 300°$ К). Это показывает, что при таких температурах средняя энергия электронов должна сохранять, примерно, такое же значение, как и при абсолютном нуле температуры. Поэтому при изучении тех свойств металлов, которые зависят от средней или полной энергии электронов, можно вести расчет в предположении $T = 0$.

К числу таких свойств относится, как мы сейчас покажем, *атомный объем* металла, или число атомов в единице объема, которое мы отождествляем с соответствующим числом электронов.

В предыдущих рассуждениях это число (n) считалось известным, и с его помощью вычислялась кинетическая энергия электронов по формулам (16) и (17а).

Эта связь между концентрацией свободных электронов и их средней кинетической энергией, являясь простым следствием принципа Паули, представляется на первый взгляд совершенно лишенной всякого динамического основания. Фактически, однако, движение электронов в металле, так же как и в отдельных атомах, должно быть тесно связано с силами, действующими на них, причем бо́льшая скорость соответствует бо́льшим силам.

Это соотношение может быть легко установлено в количественной форме, если вместо силы ввести соответствующую потенциальную энергию U. В случае ионных кристаллов, как например, каменной соли, потенциальная энергия какого-либо иона по отношению к окружающим его ионам, поскольку она зависит от их электрических зарядов, выражается следующим образом:

$$U = -\gamma \frac{e^2}{R},$$

где γ — численная постоянная порядка единицы, $\pm e$ — заряд иона и R — расстояние между соседними ионами.

Эта формула может быть использована для приближенного определения потенциальной энергии свободных электронов в металлическом теле, так как в среднем они должны располагаться между положительными ионами, связывая последние так же, как отрицательные ионы хлора связывают положительные ионы натрия в каменной соли. Заменяя $\frac{1}{R}$ через $n^{\frac{1}{3}}$ (что́ соответствует небольшому изменению численного коэффициента γ) и умножая предыдущее равенство на общее число свободных электронов N, мы получаем следующее выражение для потенциальной энергии электронов:

$$NU = -\gamma e^2 n^{\frac{1}{3}} N. \tag{18}$$

Прибавляя к этому выражению их кинетическую энергию

$$NW = N \cdot \frac{3}{5} W_0 = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} N,$$

мы получаем для полной энергии, как функции концентрации электронов, следующее выражение

$$E = \alpha n^{\frac{2}{3}} - \beta n^{\frac{1}{3}} \tag{18a}$$

где

$$\alpha = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} N \quad \text{и} \quad \beta = \gamma e^2 N. \tag{18b}$$

Эта формула позволяет вычислить из условия минимума полной энергии фактическое число n электронов в единице объема в условиях равновесия. Полагая

$$\frac{\partial E}{\partial n} = 0,$$

получаем, согласно (18a)

$$\frac{2}{3} \alpha n^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{3} \beta n^{-\frac{2}{3}} = 0, \quad \text{т. е.} \quad n^{\frac{1}{3}} = \frac{\beta}{2\alpha}. \tag{19}$$

Следует заметить, что эта формула соответствует следующему соотношению между кинетической и потенциальной энергией:

$$2\overline{W} = -U, \tag{19a}$$

которое может быть получено непосредственно из теоремы вириала для специального случая системы частиц, движущихся под действием кулоновых сил.

Подставляя в (19) численное значение постоянных α и β, получаем:

$$n^{\frac{1}{3}} \approx 5\gamma \cdot 10^7 \; см^{-1},$$

что по порядку величины соответствует обратному значению расстояния между соседними атомами.

Мы видим, таким образом, что кинетическая энергия электронного газа, определяемая на основании принципа Паули, при надлежащем выборе концентрации электронов находится в полном соответствии с тем значением, которое вытекает из чисто динамических принципов.

Если металл слегка сжат или растянут какими-нибудь внешними силами в виде положительного или отрицательного давления, то энергия его E увеличивается, по сравнению с тем ее значением, которое соответствует равновесию, на величину

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dR^2}\right)_0 (R - R_0)^2.$$

Полагая здесь

$$R = n^{-\frac{1}{3}} = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}},$$

имеем:

$$\frac{R - R_0}{R_0} = \frac{1}{3}\frac{V - V_0}{V_0},$$

и, следовательно,

$$E - E_0 = \frac{1}{2} K \frac{(V - V_0)^2}{V_0}, \tag{20}$$

где

$$K = \frac{1}{9}\frac{R_0^2}{V_0}\left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_0. \tag{20a}$$

Величина $E - E_0$ может быть определена как упругая энергия тела. Ее производная по объему $K\frac{V - V_0}{V_0}$ должна быть равна и противоположна внешнему давлению, приложенному к телу. Мы видим, таким образом, что величина K представляет собой *модуль сжимаемости тела.* Пользуясь выражением (18a) для энергии и принимая во внимание формулу (19), мы легко получаем:

$$K = \frac{1}{9V_0}\frac{\beta}{R_0} = \frac{\gamma}{9} e^2 n^{\frac{4}{3}}. \tag{20b}$$

Эта формула находится в удовлетворительном согласии с опытными данными относительно сжимаемости щелочных металлов как в смысле абсолютного значения K (которое имеет порядок $10^{10} - 10^{11}$ дин/см^2), так и в смысле относительных значений K для различных металлов с одинаковой валентностью (т. е. одинаковым зарядом ионов). Согласие это является, конечно, лишь грубо приближенным, ввиду тех упрощений, которые были сделаны при выводе выражения (18a) для энергии E.

В предыдущих рассуждениях мы предполагали, что состояния, отличающиеся друг от друга лишь ориентацией электронов, имеют одинаковую энергию. Это равенство нарушается в присутствии внешнего магнитного поля. Если напряженность поля равна H и если мы предположим, что магнитные моменты электронов μ ориентированы параллельно или антипараллельно по отношению к этому полю, то добавочные магнитные энергии обоих состояний будут иметь различные значения, а именно: $-\mu H$ — в случае параллельной и $+\mu H$ в случае антипараллельной ориентации. Мы рассмотрим вопрос о результирующем магнитном моменте металлического тела при этих условиях и абсолютном нуле температуры.

При отсутствии магнитного поля все N электронов распределены попарно с противоположными ориентациями в нижних $\frac{1}{2}N$ стационарных состояниях или клетках фазового «небоскреба». Магнитное поле стремится повернуть все электроны в одном и том же направлении, совпадающем с направлением поля. Так как, однако, два электрона не могут оставаться в одной и той же клетке, если их оси одинаково ориентированы, то они должны расстаться, и тот из них, ориентация

которого меняеется на противоположную, должен перейти в пустую клетку с большей энергией. Таким образом, уменьшение энергии, связанное с ориентацией пары электронов в направлении магнитного поля, по крайней мере, отчасти, компенсируется увеличением кинетической энергии, зависящим от перехода одного из них в верхний этаж фазового «небоскреба». Прежде чем расстаться со своим партнером и перейти вверх, электрон должен поэтому, так сказать, «решить», стоит ли предпринять этот шаг или нет, т. е. повлечет ли это, в конечном результате, увеличение или уменьшение энергии. В последнем случае он перейдет в более высокий этаж, так как при абсолютном нуле температуры нормальное состояние системы электронов соответствует наименьшей энергии, совместимой с принципом Паули. В первом случае он останется там же, где находился раньше.

По мере увеличения поля H электроны будут постепенно переходить в состояния со все большей и большей кинетической энергией. При отсутствии поля, наивысшей занятой клеткой является $\frac{1}{2}N$-ая. Обозначим через N' число электронов, перешедших в более высокие этажи под влиянием магнитного поля с напряженностью H. Наиболее высокие клетки в количестве $2N'$ будут при этом содержать по одному электрону, при чем наиболее высокой занятой клеткой будет $\left(\frac{1}{2}N+N'\right)$-ая.

Если поле еще усиливается, то им мобилизуется для ориентации пара электронов из наиболее высокой клетки с двумя электронами, находящаяся в $\left(\frac{1}{2}N-N'-1\right)$-ом этаже. Один из этих двух электронов остается в той же клетке, тогда как другой переходит в самую нижнюю пустую клетку, находящуюся в $\left(\frac{1}{2}N+N'\right)$-ом этаже. Если число N' очень мало по сравнению с N, то высота последовательных этажей, т. е. расстояние ΔW на шкале кинетической энергии, между последовательными состояниями, остается приблизительно постоянной. Таким образом, высота, на которую должен будет подняться последний из мобилизуемых электронов, т. е. увеличение его кинетической энергии, равна $2(N'+1)\Delta W$. Если N'-ый электрон является последним из переселяемых наверх, то мы должны иметь:

$$2N'\Delta W<\mu H \quad \text{и} \quad 2(N'+1)\Delta W>2\mu H$$

или приближенно, поскольку число N' очень велико в сравнении с единицей,

$$N'=\frac{\mu H}{\Delta W}.$$

Результирующий магнитный момент, соответствующий ориентации $2N'$ электронов, равен

$$2N'\mu=\chi H,$$

где

$$\chi=\frac{2\mu^2}{\Delta W} \tag{21}$$

магнитная восприимчивость электронного газа.

Так как величина ΔW имеет порядок $\frac{2W_0}{N}$, то χ должна иметь порядок величины $\frac{\mu^2 N}{W_0}$.

Более точно ΔW определяется из соотношения

$$4\pi V g_0^2 \Delta g_0 = h^3.$$

В связи с равенством

$$\Delta W \approx \frac{1}{m} g_0 \Delta g_0$$

оно дает:

$$\Delta W = \frac{h^3}{4\pi m V g_0} = \frac{h^3 g_0^2}{4\pi m V g_0^3} = \frac{h^3 W_0}{2\pi V g_0^3}$$

или, согласно (15),

$$\Delta W = \frac{4W}{3N},$$

так что окончательно мы получаем:

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{\mu^2 N}{W_0}. \tag{21a}$$

Эта формула была выведена Паули в 1927 г. Она определяет положительную или парамагнитную часть магнитной восприимчивости металла, зависящую от ориентации электронных осей, и остается справедливой для температур, которые достаточно малы в сравнении с $\frac{W_0}{k}$ и для магнитных полей, напряженность которых H мала в сравнении $\frac{W_0}{\mu}$.

Полагая $\mu = 0{,}9 \cdot 10^{-20}$ (магнетон Бора), мы получаем $\frac{W_0}{\mu} \cong 10^8$ гаусс, т. е. величину, значительно большую обычно применяемых полей. Таким образом, в области обычных полей и обычных температур спиновая парамагнитная восприимчивость металлов оказывается независимой как от поля, так и от температуры.[1]

§ 5. Определение самосогласованного поля в случае электронного газа при $T=0$ (метод Томаса — Ферми)

В главе X § 1 нам уже пришлось решать задачу о самосогласованном поле электронного газа при $T>0$. При этом мы имели в виду электронный газ малой концентрации, к которому применима классическая статистика и в, частности, формула Больцмана

$$n = Ce^{\frac{\varepsilon\varphi}{kT}} \tag{22}$$

[1] Л. Д. Ландау показал в 1931 г., что поступательное движение свободных электронов в магнитном поле, согласно квантовой механике, производит диамагнитный эффект, ослабляющий на одну треть парамагнитный эффект теории Паули (см. ниже главу XIX § 6).

для концентрации электронов n как функции результирующего электрического потенциала φ ($-\varepsilon$ — заряд электрона). Для определения этого потенциала предыдущая формула комбинировалась с уравнением Пуассона

$$\nabla^2\varphi = 4\pi\varepsilon n. \tag{22a}$$

Аналогичный метод может быть применен и к высококонцентрированному электронному газу. Подобный газ, частицы которого при абсолютном нуле температуры обладают весьма большой кинетической энергией [согласно формуле (16)], называется «вырожденным». Это определение не имеет, впрочем, абсолютного значения и относится лишь к не слишком высоким температурам, для которых величина kT, являющаяся мерой кинетической энергии теплового движения, согласно классической статистике, мала в сравнении с «нулевой» энергией (16).

В частном случае $T = 0$ соотношение между плотностью вырожденного газа n и потенциалом φ может быть найдено из следующих соображений.

Прежде всего мы можем связать эту плотность n в каждой точке пространства с максимальным значением кинетической энергии электронов в этой точке формулой (16), считая при этом энергию W_0 некоторой функцией положения.

Эту максимальную кинетическую энергию мы можем далее связать с потенциальной энергией электрона в результирующем (самосогласованном) поле $-\varepsilon\varphi$ соотношением:

$$W_0 = \varepsilon\varphi + \text{const}, \tag{23}$$

выражающим то обстоятельство, что из любой точки объема, занимаемого электронным газом, электроны (если не все, то по крайней мере некоторые) могут попадать в любую другую точку.

Более строгое обоснование равенства (23) будет дано ниже, исходя из общего закона распределения скоростей в электронном газе при $T > 0$.

Подставляя в (23) выражение (16) для W_0, получаем:

$$n = \frac{8\pi}{3}\frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}(\varepsilon\varphi + \text{const})^{\frac{3}{2}}.$$

Эта формула заменяет в рассматриваемом случае «классическую» формулу (22).

Комбинируя ее с уравнением Пуассона (22а), мы приходим к следующему уравнению для потенциала самосогласованного электрического поля:

$$\nabla^2 f = \gamma f^{\frac{3}{2}}, \tag{24}$$

где

$$f = \varepsilon\varphi + \text{const} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{32}{3}\pi^2\varepsilon^2\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{24a}$$

Это уравнение было впервые предложено Томасом (1927 г.) для приближенного описания распределения электронов в сложных атомах, где эти электроны можно трактовать, как некоторый газ, тяготеющий к центральному положительно заряженному ядру. Более строгий его вывод был дан несколько позже и, притом, независимо от Томаса, Ферми. Поэтому уравнение (24) называется уравнением Томаса—Ферми.

В применении к электронному газу в сложном атоме уравнение (24) несколько упрощается ввиду радиальной симметрии задачи. При этом мы имеем (ср. гл. VIII, § 2) $\nabla^2 f = \frac{1}{r}\frac{d^2(rf)}{dr^2}$, так что уравнение (24) принимает вид

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rf) = \gamma^2 f^{\frac{3}{2}}. \tag{24b}$$

При интегрировании его необходимо учесть следующие обстоятельства: во-первых, при приближении к точке $r \to 0$, где находится положительное ядро с зарядом $Z\varepsilon$, потенциал φ должен стремиться к $\frac{Z\varepsilon}{r}$ и, следовательно, функция f к $\frac{Z\varepsilon^2}{r}$; во-вторых, общее число электронов $\int_0^\infty n 4\pi r^2 dr$ в случае нейтрального атома должно равняться Z. Последнее требование эквивалентно условию $f = 0$ при $r = \infty$.

При соблюдении этих условий уравнение (24b) имеет вполне определенное решение, которое не может быть, однако, выражено в простой аналитической форме. По общему своему характеру оно совпадает с дебаевской функцией

$$f = \frac{c}{r} e^{-\varkappa r},$$

которая была получена нами в § 2 главы X при исследовании самосогласованного поля в растворе электролита. Это совпадение является наилучшим при малых значениях r. При возрастании же r функция Томаса—Ферми спадает быстрее, чем функция Дебая.

Следует, впрочем, иметь в виду, что уравнение Томаса—Ферми дает более или менее правильную картину распределения потенциала и плотности электронов лишь во *внутренних* областях сложного атома а не на его периферии, где плотность «электронной атмосферы» становится настолько незначительной, что учет взаимодействия электронов по методу самосогласованного поля (с включением в последнее полей *всех* электронов) приводит к совершенно неправильным результатам.

Этим, в частности, объясняется то обстоятельство, что согласно теории Томаса—Ферми, электронная атмосфера нейтрального атома простирается до бесконечности.

Мы рассмотрим еще для примера вопрос о самосогласованном поле электронного газа *в металлическом* теле или, вернее, вблизи поверхности последнего, где потенциальная энергия электрона быстро возрастает на некоторую величину εC при удалении электрона наружу. Решение этого вопроса может быть легко получено, если мы упростим нашу задачу, заменив положительные ядра или, вернее, ионы, *равно-*

мерным распределением положительного электричества, простирающимся до границ рассматриваемого тела. Это упрощение может быть допущено в случае металла, если валентные электроны трактуются как совершенно свободные внутри тела, в котором потенциал φ должен при этом иметь постоянное значение C. Это значит, что внутри тела электроны образуют равномерное распределение отрицательного электричества той же плотности ρ, как и плотность распределения положительного электричества.

Предполагая, что на каждый атом приходится один (валентный) электрон, мы имеем:

$$\rho = -\varepsilon n,$$

где n равно числу положительных ионов в единице объема.

Это соотношение, однако, должно видоизмениться вблизи поверхности тела, где электроны стремятся от него удалиться и, таким образом, выходят за пределы поверхности S, которая ограничивает равномерное распределение положительного заряда (и которую можно определить как поверхность тела). Таким образом, эти электроны должны образовать слой отрицательного заряда с наружной стороны поверхности, компенсируемый слоем положительного заряда с внутренней ее стороны, где имеет место нехватка отрицательного электричества. Металлическое тело представляется, следовательно, как бы покрытым двойным электрическим слоем или «конденсатором» чрезвычайно малой толщины с положительной внутренней обкладкой и отрицательной наружной обкладкой, причем потенциал C внутри его равняется скачку потенциала в этом двойном слое, если потенциал внешнего пространства (в бесконечности) считать равным нулю. Фактическое распределение потенциала и заряда в этом поверхностном двойном слое нашей упрощенной модели может быть легко вычислено с помощью уравнения (24), если поверхность тела рассматривать, как бесконечную плоскость, например, $x=0$. Если тело простирается в отрицательном направлении оси x до бесконечности, то мы должны иметь $\varphi = C$ при $x=-\infty$ и $\varphi=0$ при $x=\infty$. Последнее условие, в связи с соотношением (23а) и требованием, чтобы $n=0$ при $x=\infty$, показывает, что в нашем случае (нейтрального металлического тела) постоянная в (23а) равна нулю.

Уравнение (24) должно, таким образом, интегрироваться при условиях $f=0$ при $x=\infty$ и $f=C\varepsilon$ при $x=-\infty$. Так как f есть функция одной лишь координаты x, то это уравнение сводится к следующему:

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \gamma f^{\frac{3}{2}}. \tag{25}$$

Умножая его на $\frac{df}{dx}$, получаем:

$$\frac{d}{dx}\frac{1}{2}\left(\frac{df}{dx}\right)^2 = \frac{2}{5}\gamma\frac{d}{dx}f^{\frac{5}{2}},$$

так что

$$\left(\frac{df}{dx}\right)^2 = \frac{4}{5}\gamma f^{\frac{5}{2}} + \text{const}.$$

В области $x>0$ постоянная интеграции должна быть приравнена нулю, так как $\frac{df}{dx}$ исчезает вместе с f при $x=\infty$. При извлечении квадратного корня мы должны, далее, взять отрицательный знак, так как f, очевидно, убывает с увеличением x. Это приводит к уравнению

$$f^{-\frac{1}{4}}-f_0^{-\frac{1}{4}}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{5}}x$$

или

$$f(x)=\frac{1}{\left(f_0^{-\frac{1}{4}}+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{5}}x\right)^4}, \qquad (x>0), \tag{25a}$$

где f_0 — величина f при x, равном нулю.

Для отрицательной области ($x<0$) мы должны учесть в уравнении Пуассона также объемную плотность положительных зарядов ионов решетки металла, что приводит к уравнению:

$$\frac{d^2f}{dx^2}=\gamma f^{\frac{3}{2}}-4\pi\varepsilon n, \tag{25b}$$

причем граничным условием при $x\to-\infty$ будет:

$$f\to f_{-\infty}=\left(\frac{4\pi\varepsilon^2 n}{\gamma}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{25c}$$

Интегрируя таким же путем, как и выше, имеем:

$$\left(\frac{df}{dx}\right)^2=\frac{4}{5}\gamma f^{\frac{5}{2}}-2\gamma f_{-\infty}^{\frac{3}{2}}f+\frac{6}{5}\gamma f_{-\infty}^{\frac{5}{2}}.$$

Последующая интеграция приводит к трансцендентной функции, которую мы не будем здесь рассматривать ближе. $f_{-\infty}=C\varepsilon$ означает величину f при $x=-\infty$. Для того чтобы обеспечить непрерывность $\frac{df}{dx}$ при $x=0$, мы должны положить:

$$f_0=\frac{3}{5}f_{-\infty}=\frac{3}{5}C\varepsilon.$$

Численное значение C можно получить из (25c) и (24a), если концентрация $n_{-\infty}$, равная концентрации положительных ионов n, — известна. Пользуясь величиной $n=2\cdot10^{22}$ для натрия, получаем $\varphi_{-\infty}=C\approx3V$. Эффективная толщина соответствующего двойного слоя, измеряемого выражением $\frac{4f_0^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{\frac{\gamma}{5}}}$, согласно (25a), оказывается порядка $6\cdot10^{-9}$ *см.*, т. е. того же порядка величины, как и расстояние между соседними атомами в твердом теле.

Значение C, полученное приведенным методом, конечно, слишком мало; работа удаления электрона, вначале покоившегося в металле, лежит на самом деле между 10 и 20 вольтами. Следует, далее, отметить, что, согласно вывода уравнения (23а), сумму $\varepsilon\varphi + \text{const}$, нужно рассматривать, как максимальное значение кинетической энергии электрона в данном месте. При $\text{const} = 0$ эта максимальная кинетическая энергия как раз равна $\varepsilon\varphi$; это означает, что наиболее быстрые электроны имеют кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы выскочить из металла даже при температуре абсолютного нуля. Этот, очевидно, ошибочный результат обусловлен неспособностью теории определить фактическое силовое поле, которое действует на электрон в металле и которое заменяется сглаженным полем, в создании коего рассматриваемый электрон также принимает участие, причем заряд его размазывается по сравнительно большому объему.

«Внутренний» электрический потенциал металла, а также и всякого другого материального тела, по отношению к внешнему пространству, может быть вычислен весьма просто, исходя из предположения, что распределение электронов вокруг каждого атома (ядра) остается неизменным, несмотря на то, что эти атомы находятся в непосредственной близости друг к другу. Если поверхность тела определить, как поверхность, проходящую через ядра самых внешних атомов, то с внешней ее стороны окажется слой отрицательного электричества, образованный электронами, которые обращаются вокруг этих внешних ядер, и компенсированный положительным зарядом с внутренней стороны. Легко показать, что скачек потенциальной энергии в таком двойном слое равен

$$\varphi = 2\pi n\varepsilon \sum \bar{r}^2, \tag{26}$$

где r — расстояние электрона от соответствующего ядра, а $\sum \bar{r}^2$ — сумма средних значений $\bar{r}^2$ для всех электронов в атоме.[1]

Та же самая формула может быть получена путем усреднения электрического потенциала внутри тела и в предположении, что распределение отрицательного электричества вокруг каждого ядра остается радиально-симметричным. Представим себе, что атом состоит из ядра с зарядом $Z\varepsilon$ и компенсирующего сферического слоя отрицательного электричества с радиусом r. Электрический потенциал внутри подобного атома (который можно рассматривать как маленький шаровой конденсатор) равен $\frac{Z\varepsilon}{R}$, при $R < r$, а вне его равен нулю. Если объем, приходящийся в рассматриваемом теле на один атом, равен в среднем V_1, то среднее значение потенциала в объеме тела определяется выражением

$$\frac{Z\varepsilon}{V_1}\int^{r}\frac{4\pi R dR}{R} = \frac{2\pi Z\varepsilon r^2}{V_1},$$

т. е. $2\pi n Z\varepsilon r^2$, так как объем V_1 равен обратному значению числа атомов в единице объема. Заменяя Zr^2 суммой $\sum \bar{r}^2$ для всех электро-

[1] Срав. J. Frenkel, Phil. Mag., April 1917.

нов, мы получаем формулу (26). Согласно волномеханической теории, мы должны положить:

$$\overline{r^2} = \int r^2 \psi\psi^* dV, \tag{26a}$$

где ψ означает волновую функцию соответствующего электрона.

Приведенная теория не принимает в расчет того изменения в распределении отрицательного электричества, которое обусловлено взаимодействием атомов и которое становится особенно существенным на поверхности тела.

§ 6. Релятивистское уточнение теории электронного газа и применение ее к объяснению сверхплотного состояния материи в некоторых звездах [1]

Когда скорости электронов близки к скорости света (что имеет место в тяжелых атомах, а также в недрах некоторых звезд), метод Томаса — Ферми нуждается в видоизменении, соответствующем механике теории относительности.

Число электронов в единице объема, импульс (количество движения) которых заключен в интервале между g и $g+dg$, выражается в этом случае попрежнему формулой:

$$dn = \frac{8\pi}{h^3} g^2 dg, \tag{27}$$

если $g < g_0$ и 0, если $g > g_0$. Таким образом, максимальное значение g_0 связано с полным числом электронов в единице объема n формулой

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} g_0^3, \tag{27a}$$

как и в нерелятивистском случае.

Остается в силе также и условие $W = \varepsilon\varphi = f$, фиксирующее максимальное значение кинетической энергии. Принимая, однако, во внимание то обстоятельство, что в релятивистском случае кинетическая энергия связана с количеством движения формулой

$$W = m_0 c^2 (\sqrt{1 + g^2/m_0^2 c^2} - 1),$$

мы получаем следующее соотношение между n и f:

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} m_0^{\frac{3}{2}} c^3 \left(\frac{2f}{m_0 c^2} + \frac{f^2}{m_0^2 c^4}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{28}$$

в предельном случае $\frac{v}{c} \ll 1$ оно сводится к (23а).

Далее, для среднего значения кинетической энергии одного электрона $\overline{W}$ вместо формулы $\frac{3}{5} W_0 = \frac{3}{5} f$ получается выражение:

$$\overline{W} = \frac{1}{n} \int W dn = m_0 c^2 \left\{ -1 + \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} x^2 \sqrt{1 + x^2} dx \right\},$$

[1] Излагаемая ниже теория была развита мною в Zs. f. Phys. **50**, 234 (1928).

т. е.

$$\overline{W} = -m_0c^2 + \frac{3}{8}m_0c^2\frac{1}{x_0^3}\left\{x_0\sqrt{1+x_0^2}(1+2x_0^2) - \ln(x_0+\sqrt{1+x_0^2})\right\}, \quad (28a)$$

где $x_0 = \frac{g_0}{m_0c}$. Величину x_0 можно выразить через f с помощью соотношения:

$$m_0c^2(\sqrt{1+x_0^2}-1) = f, \quad \text{т. е.} \quad \sqrt{1+x_0^2} = 1 + \frac{f}{m_0c^2}.$$

Мы ограничимся рассмотрением предельного случая $x_0 \gg 1$, когда максимальная кинетическая энергия электронов весьма велика в сравнении с «энергией покоя». При этом формула (28a) сводится практически к виду

$$\overline{W} = \frac{3}{4}m_0c^2x_0 = \frac{3}{4}cg_0 = \frac{3}{4}\overline{W}_0. \quad (28b)$$

Согласно (27a), g_0 пропорционально $n^{1/3}$ т. е. обратно пропорционально среднему расстоянию между соседними атомами, если число электронов того же порядка, как и число атомов. Отсюда следует, что в случае релятивистского электронного газа с очень большой кинетической энергией, последняя зависит от среднего расстояния между атомами (т. е. от плотности тела) так же, как и потенциальная энергия $U = -\frac{\alpha\varepsilon^2}{R}$ электрических сил, которую можно переписать в виде

$$U = -\frac{\alpha'\varepsilon^2}{h}g_0,$$

где α' — численный коэффициент порядка 1.

Так как ε^2, примерно, в 1000 раз меньше, чем произведение hc,[1] то отсюда следует, что, при указанных условиях, потенциальной энергией электрических сил можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией.

Таким образом, полная энергия релятивистского электронного газа, который образуется при достаточно большом сжатии (ввиду большой концентрации электронов), неуклонно возрастает при дальнейшем увеличении сжатия, — совершенно так же, как возрастала бы потенциальная энергия электрических сил отталкивания, если бы положительные ионы отсутствовали вовсе, а заряд электронов был увеличен в несколько десятков раз.

Присутствие положительных ионов — или вернее ядер (так как при очень больших плотностях электроны должны утратить связь с индивидуальными ядрами) — должно сказываться, следовательно, лишь в увеличении отталкивательных сил (обусловленных зарядами этих ядер и отчасти их поступательным движением).

Силами, которые могут противостоять кинетическим силам в очень больших скоплениях материи, образующих звезды, являются *силы тяготения.*

Рассматривая звезду, как однородный шар радиуса R и массы M,

[1] Заметим, что оба выражения имеют одинаковую размеренность.

мы можем представить ее гравитационную энергию в виде $-\frac{3}{5}\frac{kM^2}{R}$, что соответствует энергии

$$V_g = -\frac{3}{5}\frac{kMm'}{R} \tag{29}$$

на 1 атом. Здесь $k = 6{,}66 \cdot 10^{-8}$ — гравитационная постоянная, а m' — масса одного атома, которую можно практически отождествить с массой ядра. Обозначая число атомов (ядер) в единице объема через n', имеем:

$$\frac{4\pi}{3} n'm'R^3 = M, \quad \text{т. е.} \quad R = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{M}{m'}\right)^{\frac{1}{3}} n'^{-\frac{1}{3}},$$

и, следовательно,

$$V_g = -\frac{3}{5}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} km'^{\frac{4}{3}} M^{\frac{2}{3}} n'^{\frac{1}{3}}. \tag{29a}$$

Если число электронов, приходящихся на атом, равно Z, то

$$n' = \frac{n}{Z}.$$

Потенциальная энергия гравитационных сил зависит, следовательно, от концентрации атомов или электронов таким же образом, как кинетическая энергия *релятивистского* электронного газа.

Заменяя в формуле (27) g через

$$h\left(\frac{3}{8\pi} n\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} hZ^{\frac{1}{3}} n'^{\frac{1}{3}}$$

и умножая на Z, мы получаем для средней кинетической энергии электронов, рассчитанной на 1 атом, выражение:

$$\overline{W}_a = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} hcZ^{\frac{4}{3}} n'^{\frac{1}{3}}. \tag{29b}$$

Сумма этой энергии и гравитационной энергии (29а) может быть представлена в виде

$$\overline{W}_a + V_g = -\gamma n'^{\frac{1}{3}}, \tag{30}$$

где

$$\gamma = \frac{3}{5}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} km'^{\frac{4}{3}} M^{\frac{2}{3}} - \frac{3}{4}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} hcZ^{\frac{4}{3}}. \tag{30a}$$

Если этот коэффициент имеет положительное значение, то силы, стягивающие звезду, должны преобладать над отталкивательными силами, поскольку последние сводятся к давлению электронного газа, так что в отсутствии иных сил звезда должна стремиться к неограниченному сжатию — или, вернее, сжатию, ограниченному лишь размерами положительных ядер. Заметим, что масса m' приблизительно

пропорциональна Z, причем $m' \approx 2m_H Z$, где $m_H = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ — масса атома водорода.

Пользуясь этой формулой, легко видеть, что $\gamma > 0$ при условии $M > M_1$, где M_1 несколько больше массы солнца ($2 \cdot 10^{33}$ г). Этот результат находится несомненно в тесной связи с тем обстоятельством, что массы различных звезд не очень сильно отличаются друг от друга, отклоняясь от массы солнца в ту или другую сторону не более чем в 100 раз.[1]

Если считать, то скорость электронов в звезде еще далека от скорости света, т. е. воспользоваться обычной нерелятивистской теорией электронного газа, присоединив лишь к электрической энергии энергию гравитационных сил, то для энергии звезд, отнесенной к одному атому, в предположении полной ионизации получается выражение

$$E = \frac{3}{10}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} Z^{\frac{5}{3}} n'^{\frac{2}{3}} - \gamma' n'^{\frac{1}{3}}, \tag{31}$$

где

$$\gamma' = \frac{3}{5}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} k m'^{\frac{4}{3}} M^{\frac{2}{3}} + \alpha\varepsilon^2 Z^{\frac{4}{3}}. \tag{31a}$$

Полагая здесь $\alpha = 1$, $\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$, $m' = 3{,}2 \cdot 10^{-24} Z$, получаем:

$$\gamma' = \left[7 \cdot 10^{-17}\left(\frac{M}{M_1}\right)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot 10^{-19}\right] Z^{\frac{4}{3}}.$$

Отсюда видно, что в случае звезд, масса которых не очень мала в сравнении с массой солнца, электрическими силами можно пренебречь по сравнению с силами гравитационными.

Следует отметить, однако, что при $M \approx M_1$, предыдущие формулы утрачивают смысл, так как из условия равновесия $\frac{dE}{dn'} = 0$ вытекает в этом случае, что $v_0 \approx 3 \cdot 10^{10}$. Для плотности $\rho = m'n'$ получается при этом значение $2 \cdot 10^6$, т. е. довольно близкое к тем, которые были получены в последнее время (из величины эйнштейновского смещения спектральных линий) для спутника Сириуса и некоторых других звезд (так называемых «белых карликов»).

Напомним в заключение, что предыдущие расчеты основаны на упрощающем предположении об однородности звезды и о равенстве нулю ее температуры. В действительности плотность ее должна возрастать по мере приближения к центру. Таким образом, легко себе представить, что во внутренних частях звезды мы имеем дело с реля-

---

[1] Л. Д. Ландау показал в 1937 г., что при указанных условиях электроны начинают захватываться положительными ядрами атомов, превращая часть протонов в нейтроны. При достаточных сжатиях, имеющих место во всякой звезде с массой, несколько большей, чем масса солнца, внутри этой звезды образуется, таким образом, нейтроновое ядро чрезвычайно большой плотности. Гравитационная энергия, освобождающаяся при образовании такого ядра, может служить источником лучеиспускания звезд в течение колоссальных периодов времени.

Эта гравитационная теория происхождения энергии, испускаемой звездами, относится только к «белым карликам». В случае обычных звезд, типа солнца основным источником энергии лучеиспускания является энергия, выделяющаяся при некоторых ядерных реакциях, сводящихся обычно, в конечном счете, к образованию гелия за счет водорода (Бете).

тивистским электронным газом, а в периферических — с нерелятивистским. Далее, внутренние части звезд имеют несомненно весьма высокую температуру, что должно увеличить давление электронного газа, обусловливая вдобавок лучистое давление (которое при высоких температурах может быть больше, чем давление гидростатическое).

Наконец, при достаточной величине градиента температура во внутренних частях звезды (превышающей так называемый адиабатический градиент), вещество звезды должно быть охвачено конвективным движением, аналогичным тому, которое происходит в атмосфере, т. е. оно должно подниматься в одних местах и опускаться в соседних.

ГЛАВА XIX

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К КВАЗИ-ГАЗООБРАЗНЫМ СИСТЕМАМ

§ 1. Распределение Больцмана-Гиббса в квантовой статистике

Мы видели выше, что понятие «состояния» имеет в квантовой механике совершенно иной смысл, чем в механике классической. Так, например, в случае одной частицы «стационарное состояние» квантовой механики охватывает совокупность множества различных состояний в смысле классической механики. Это положение можно понимать двояким образом. Во-первых, в том смысле, что на каждое квантованное состояние приходится некоторая область классического «фазового пространства» с объемом h^3. Эта точка зрения, подробно развитая нами в предыдущей главе, сводит различие между классической статистической теорией и квантовой статистикой к необходимости дробить обычное фазовое пространство не на сколь угодно малые элементы объема, а на элементарные клетки с объемом h^3 (что̀ находится, между прочим, в полном соответствии с гейзенберговским принципом неопределенности).

Во-вторых, можно исходить из того, что каждое квантованное состояние, характеризуясь определенным значением энергии и еще двух независимых постоянных движения, совместимо с любыми значениями координат частицы. При этом, вероятность нахождения этих координат в интервалах dx, dy, dz выражается произведением $|\psi_n|^2\, dx\, dy\, dz$, где $\psi_n = \psi_n^0 e^{-\frac{i2\pi W_n t}{h}}$ — волновая функция, описывающая рассматриваемое состояние. Таким образом, волновая механика является по отношению к механике классической, так сказать, «полустатистической» теорией, потому что в обычной статистической теории рассматривается вероятность не только тех или иных значений трех координат частицы, при заданных значениях обобщенных импульсов (под последними можно при этом понимать и три постоянные движения), но и вероятность тех или иных значений всех шести переменных, характеризующих состояние.

Решая вопрос о движении рассматриваемой частицы квантовомеханически, мы, следовательно, как бы *наполови̇ну решаем задачу классической статистики.* Задача квантовой статистики сводится, таким образом, к нахождению вероятности тех или иных квантованных значений трех постоянных движения, т. е. трех квантовых чисел n_1, n_2, n_3, характеризующих эти значения.

При этом сама постановка вопроса о *вероятности* этих значений предполагает возможность их изменения либо с течением времени для

одной и той же частицы, либо при переходе от одной частицы некоторого сорта к другой частице того же сорта.

Фактически между частицами должно существовать некоторое, хотя бы весьма слабое взаимодействие, которое может служить причиной перехода отдельных частиц и одних квантованных состояний в другие. При этом, поскольку взаимодействие является (в среднем) достаточно слабым, как это имеет место, например, в случае газообразных систем, сами стационарные состояния могут быть определены, исходя из предположения о полном отсутствии взаимодействия между частицами.

Именно таким образом строится квантовомеханическая теория переходных процессов, рассмотренная нами в § 7 главы XVII.

В том общем случае, когда взаимодействие между частицами рассматриваемой системы не может считаться малым и когда метод самосогласованного поля дает недостаточно точные результаты, вопрос об определении состояния частиц в квантовомеханической теории их движения утрачивает прежний смысл. В этом случае можно говорить лишь о различных (стационарных, квантованных) *состояниях всей системы частиц*. Заметим, что каждое подобное состояние соответствует совокупности классических состояний, заключенных в некоторой «клетке» $6N$-мерного фазового пространства, с объемом h^{3N}, где N обозначает число частиц, образующих рассматриваемую систему. Впрочем, это положение относится лишь к случаю системы N частиц *различного* сорта. При одинаковости всех частиц оказывается необходимым учесть «принцип обезлички», который может быть выражен заменой $N!$ фазовых клеток, отличающихся друг от друга лишь перестановкой частиц, *одной* из этих клеток. Таким образом, в этом случае, каждому квантованному состоянию всей системы соответствует в классической статистике фазовый объем

$$N!\,h^{3N}. \tag{1}$$

Квантованное состояние системы, состоящей из N частиц, без спина характеризуется совокупностью $3N$ квантовых чисел (при наличии спина к ним прибавляется еще N спиновых квантовых чисел). Волновые функции $\psi(1, 2, \ldots, N)$, характеризующие эти состояния, определяют вероятности различных конфигураций всех рассматриваемых частиц.

Таким образом, решение квантовомеханической задачи о стационарных состояниях системы частиц, так же, как и в случае отдельной частицы, является как бы половиной полного решения соответствующей задачи классической статистической механики. Решение второй половины этой задачи сводится к определению вероятностей различных квантованных состояний системы, т. е. различных совокупностей квантовых чисел, характеризующих эти состояния.

Эта задача приобретает физический смысл лишь в том случае, когда рассматриваемая система a не является вполне изолированной, но находится в слабом взаимодействии с окружающим миром, или хотя бы с некоторой его частью, которую мы обозначим через b. Систему $a+b$ можно при этом считать «замкнутой», т. е. совершенно изолированной от внешних воздействий.

Этот метод уже был применен нами в главе VI, в связи с классической (гиббсовой) теорией статистического равновесия, основанной на классической механике.

Благодаря предполагаемой малости взаимодействия систем a и b, состояние каждой из них можно описывать так, как если бы она была совершенно изолирована от другой. При этом условии взаимодействие между a и b сказывается в том, что a и b не будут неизменно пребывать в тех стационарных состояниях α' и β', в которых они находились в некоторый начальный момент, а будут переходить из этих состояний в некоторые другие состояния α'' и β'', или α''' и β''' и т. д., при условии, что сумма энергий систем a и b будет оставаться постоянной:

$$E_{\alpha'} + E_{\beta'} = E_{\alpha''} + E_{\beta''}. \tag{2}$$

Энергия их взаимодействия E_{ab} не входит в это равенство не только потому, что она сравнительно мала, но также и потому, что она учитывается нами, как причина переходов систем a и b из одного состояния в другое. Благодаря этим переходам, состояние системы a должно быть описано, согласно волновой механике, как суперпозиция некоторого числа различных стационарных состояний α', α'',... Если последние связаны с волновыми функциями $\psi_{\alpha'}$, $\psi_{\alpha''}$,..., нормированными обычным образом $\left(\int |\psi_\alpha|^2 dV_a = 1\right)$, то поведение системы a изображается функцией

$$\psi_\alpha = c_{\alpha'}\psi_{\alpha'} + c_{\alpha''}\psi_{\alpha''} + \ldots,$$

где $|c_\alpha|^2$ вероятность того, что система a находится в состоянии α Аналогичные результаты справедливы, конечно, и для b. Поведение же комбинированной системы (a, b) описывается произведением

$$\psi_{ab} = \psi_a \psi_b = c_{\alpha'\beta'}\psi_{\alpha'}\psi_{\beta'} + c_{\alpha''\beta''}\psi_{\alpha''}\psi_{\beta''} + \ldots,$$

где выражение $|c_{\alpha'\beta'}|^2 = |c_{\alpha'}|^2 |c_{\beta'}|^2$ представляет собой вероятность обнаружить одновременно a в состоянии α и b в состоянии β.[1]

Вместо того, чтобы говорить о вероятностях, удобнее вообразить себе большое число одинаковых «экземпляров» системы (a, b) и толковать произведение $|c_{\alpha'}|^2 \cdot |c_{\beta'}|^2$ как относительное число экземпляров, характеризуемых тем, что a находится в стационарном состоянии α', а b в стационарном состоянии β'. При таком соглашении мы можем говорить об (относительном) числе переходов между различными сложными состояниями (α, β) системы (a, b) за данный промежуток времени, и определить состояние статистического равновесия, как такое состояние, при котором *числа переходов между любыми двумя состояниями* $(\alpha'\beta')$ *и* $(\alpha''\beta'')$ *одинаковы для обоих противоположных направлений, в которых эти переходы могут совершаться.*

Число переходов из состояния $(\alpha'\beta')$ в состояние $(\alpha''\beta'')$, очевидно, должно быть пропорциональным числу $|c_\alpha|^2 \cdot |c_\beta|^2$, которое выражает вероятность обнаружить систему a в α' и одновременно b в β'; другими словами, оно должно быть пропорционально относительному числу систем (a, b), находящихся в состоянии $(\alpha'\beta')$ и, кроме того, пропорционально вероятности рассматриваемого перехода $f_{(\alpha'\beta')\to(\alpha''\beta'')}$,

[1] Если выражение для ψ_{ab} в виде произведения $\psi_a\psi_b$ справедливо в некоторый начальный момент, то оно остается приближенно справедливым для любого последующего момента, поскольку возмущающая энергия E_{ab} мала. В общем случае коэффициенты $c_{\alpha\beta}$ не равны произведению c_α на c_β.

которая, как известно, измеряется квадратом модуля матричного элемента энергии возмущения E_{ab} по отношению к функциям $\psi_{\alpha'}\psi_{\beta'}$ и $\psi_{\alpha''}\psi_{\beta''}$. Число переходов, происходящих за то же время в противоположном направлении, пропорционально произведению $|c_{\alpha''}|^2|c_{\beta''}|^2 f_{(\alpha''\beta'')\to(\alpha'\beta')}$, причем тривиальный коэффициент пропорциональности (опущенный нами) в обоих случаях имеет одно и то же значение. В главе XVII, § 7 было показано, что вероятности переходов в обоих направлениях $f_{(\alpha'\beta')\to(\alpha''\beta'')}$ и $f_{(\alpha''\beta'')\to(\alpha'\beta')}$ также равны между собой. Отсюда следует, что условие равновесия можно написать в следующем виде:

$$|c_{\alpha'}|^2|c_{\beta'}|^2=|c_{\alpha''}|^2|c_{\beta''}|^2. \tag{2a}$$

Сравнивая это уравнение с (2), мы видим, что ему можно удовлетворить только в том случае, если величины $|c_\alpha|^2$ и $|c_\beta|^2$ заданы выражениями вида:

$$|c_\alpha|^2=Ae^{-\frac{E_\alpha}{\theta}},\qquad |c_\beta|^2=Be^{-\frac{E_\beta}{\theta}} \tag{3}$$

с одним и тем же значением температурного параметра θ. Последнее условие выражает равенство температур a и b. Мы приходим, таким образом, к закону Больцмана — Гиббса.

Изложенный вывод закона распределения Больцмана — Гиббса является не вполне строгим, так как он предполагает, что состояние системы может быть описано в любой момент, как комбинация некоторого состояния a и некоторого состояния b, т. е., что $\psi_c=\psi_a\psi_b$, между тем, как в действительности ψ_c может представляться в виде *суммы* произведений волновых функций ψ_α и ψ_β, относящихся к различным стационарным состояниям систем a и b при отсутствии взаимодействия между ними. Полагая

$$\psi=\sum_\alpha\sum_\beta c_{\alpha\beta}\psi_\alpha(a)\psi_\beta(b),$$

мы получаем для вероятности одновременного осуществления состояния α системы a и β системы b выражение $|c_{\alpha\beta}|^2$, которое, вообще говоря, не может быть представлено в виде произведения вероятностей состояний α и β, взятых в отдельности.

Таким образом, условие статистического равновесия (2a) должно быть заменено более общим условием

$$|c_{\alpha\beta}|^2=|c_{\alpha'\beta'}|^2,$$

где α', β' обозначают совокупность состояний, в которые a и b под влиянием своего взаимодействия могут перейти из состояний α, β и которые обладают той же общей энергией:

$$E_{\alpha'}+E_{\beta'}=E_\alpha+E_\beta.$$

Из сопоставления этого равенства с предыдущим следует, однако, лишь то, что $|c_{\alpha\beta}|^2$ является некоторой функцией суммарной энергии $E_\alpha+E_\beta$; вид же этой функции остается совершенно неопределен-

ным. Для получения больцман — гиббсова распределения необходимо *предположить*, как это было сделано выше, что

$$|c_{\alpha\beta}|^2 = |c_\alpha|^2 |c_\beta|^2,$$

т. е. что вероятность суммарного состояния системы $a+b$ равна произведению вероятностей соответствующих состояний систем a и b, взятых в отдельности.

Предположение это может быть оправдано следующим образом. Волновые функции ψ_α определяются с точностью до множителя $e^{+i\varphi_\alpha}$, модуль которого равен 1 (так, чтобы условие нормировки $\int |\psi_\alpha|^2 dV_a = 1$ оставалось выполненым). При этом фазовые константы φ_α остаются совершенно произвольными, т. е. могут принимать различные, независимые друг от друга, значения для различных состояний α системы a. То же самое относится, конечно, и к системе b. При образовании функций $\psi_a = c_{\alpha'}\psi_{\alpha'} + c_{\alpha''}\psi_{\alpha''} + \ldots$ и $\psi_b = c_{\beta'}\psi_{\beta'} + c_{\beta''}\psi_{\beta''}$ можно зафиксировать константы φ_α и φ_β в фазовых множителях при функциях ψ_α и ψ_β и относить эти множители к амплитудным множителям c_α и c_β, т. е. положить

$$c_\alpha^0 = |c_\alpha^0| e^{i\varphi_\alpha}, \qquad c_\beta^0 = |c_\beta^0| e^{i\varphi_\beta},$$

где индекс 0 указывает на то, что имеются в виду значения соответствующих величин, относящиеся к исходному моменту времени $t=0$.

При представлении составной функции ψ_{ab} в виде суммы $c_{\alpha'\beta'}\psi_{\alpha'}\psi_{\beta'} + c_{\alpha''\beta''}\psi_{\alpha''}\psi_{\beta''} + \ldots$, неопределенность в фазах функций ψ_a и ψ_b оказывается эквивалентной введению произвольных множителей вида $e^{i(\varphi_\alpha+\varphi_\beta)}$ в коэффициенты $c_{\alpha\beta}$. Полагая, что в начальный момент времени $t=0$, последние сводятся к произведениям $c_\alpha c_\beta$, т. е. что

$$c_{\alpha\beta}^0 = |c_\alpha^{0*}||c_\beta^0| e^{i(\varphi_\alpha+\varphi_\beta)}$$

и, учитывая произвольность начальных фаз φ_α и φ_β, мы можем при вычислении величин $|c_{\alpha\beta}(t)|^2$ для $t>0$ заменить их средними значениями $|c_{\alpha\beta}(t)|^2$, соответствующими всевозможным значениям этих начальных фаз (в предположении равновероятности всех φ_α и φ_β в пределах от 0 до 2π). При таких условиях, величины $|c_{\alpha\beta}|^2$ сводятся к произведениям $|c_\alpha|^2|c_\beta|^2$ и при $t>0$, с точностью до малых членов, которыми можно пренебречь.

Заметим, что принцип несогласованности и беспорядочного распределения (начальных) фаз является квантовым аналогом принципа «элементарного беспорядка» в распределении частиц по координатам и импульсам, лежащего в основе вывода классической теоремы Больцмана для газа и обусловливающего «вероятностный» характер процесса возрастания вероятности состояния системы в целом с течением времени.

При этом так же как и в классическом случае, факт *приближения* к состоянию равновесия является *не достоверным* (ввиду неопределенности начальных фаз φ), но лишь *вероятным*.

Сохраняя внешне свою прежнюю форму, этот закон приобретает, однако, иное содержание, так как само понятие «состояния», вероятность которого им определяется, имеет в квантовой механике совершенно другой смысл, чем в механике классической. Напомним, что

в классической статистике состояние системы a определяется бесконечно малым объемом фазового пространства $d\Gamma_a$ и что закон Больцмана — Гиббса выражается в этом случае формулой:

$$dP_a = Ae^{-\frac{H(p,q)}{\theta}} \cdot d\Gamma_a, \tag{3a}$$

где H — энергия, выраженная в функции координат и импульсов, а dP_a представляет собой вероятность (или относительную длительность) состояний в интервале $d\Gamma_a$. В квантовой статистике мы имеем дело с дискретным рядом стационарных состояний α, характеризуемых различными значениями энергии E_α (которая является лишь функцией квантовых чисел), причем вероятность состояния α выражается формулой:

$$P_\alpha = Ae^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}, \tag{3b}$$

совпадающей с первой из формул (3) при $|c_\alpha|^2 = P_\alpha$. Произведение этого выражения на $\psi_\alpha \psi_\alpha^* dV$, где $dV = dx_1 \ldots dz_N$ — элемент объема конфигурационного пространства рассматриваемой системы, а ψ_α — волновая функция, соответствующая значению энергии E_α, представляет собой вероятность конфигурации dV в квантованном состоянии α.

Именно это произведение, а не множитель (3b), следует рассматривать, как непосредственный квантовый эквивалент классического выражения (3a). Разница между ними, сводящаяся в основном к отсутствию множителя $d\omega = dp_{x1} \ldots dp_{zN}$, характеризующего положение системы, в пространстве импульсов, обусловлена невозможностью совместного определения координат системы и соответствующих импульсов (принцип неопределенности): поскольку нами фиксируется элемент объема конфигурационного пространства dV, мы должны отказаться от определения положения рассматриваемой системы в пространстве импульсов.

Вероятность (3a) можно при этом представить в виде интеграла по конфигурационному пространству

$$P_\alpha = A \int \psi_\alpha^* e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}} \psi_\alpha dV. \tag{4}$$

Что касается постоянной A, то она определяется из условия

$$\sum_\alpha P_\alpha = 1,$$

т. е.

$$A^{-1} = Z = \sum_\alpha \int \psi_\alpha^* e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}} \psi_\alpha dV = \sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}. \tag{4a}$$

Нетрудно убедиться, что это выражение, которое мы будем в дальнейшем называть *квантовостатистической суммой* (или просто статистической суммой), имеет то же самое термодинамическое значение, как и статистический интеграл

$$\int e^{-\frac{H(q,p)}{\theta}} d\Gamma$$

классической теории.

Так, например, для среднего значения энергии системы $\overline{E} = \sum E_\alpha P_\alpha$ мы получаем выражение:

$$\overline{E} = \frac{1}{Z} \sum E_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \rho},$$

где $\rho = \frac{1}{\theta} = \frac{1}{kT}$. Полагая далее

$$Z = e^{-\frac{F}{\theta}}, \tag{4b}$$

мы приходим к выражению для средней энергии:

$$\overline{E} = F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta}, \tag{5}$$

совпадающему с тем, которое было дано в главе VI. Отсюда следует, что функция F представляет собой не что иное, как *свободную энергию системы.*

Если эта функция зависит, помимо температуры, от других макроскопических параметров, характеризующих систему, то, дифференцируя ее по этим параметрам, мы получим значения динамически сопряженных параметров, совершенно так же, как и в классической статистике.

Так, например, если F зависит от объема V, занимаемого системой, то величина

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{5a}$$

представляет собой внешнее давление, которому она должна подвергаться для того, чтобы занимать этот объем.

Предыдущая теория легко обобщается на тот случай, когда рассматриваемая система (a) обменивается с окружающим миром (b) не только энергией, но и частицами. При наличии частиц одного только сорта мы приходим при этом к следующему выражению для вероятности состояния (α), характеризуемого энергией E_α и числом частиц N_α:

$$P_\alpha = A e^{-\lambda N_\alpha - \rho E_\alpha}, \tag{6}$$

причем параметры λ и ρ имеют соответственно одинаковые значения для систем a и b. При наличии частиц нескольких сортов (1, 2...), мы получаем аналогичным образом

$$P_\alpha = A e^{-\lambda^{(1)} N_\alpha^{(1)} - \lambda^{(2)} N_\alpha^{(2)} - \ldots - \rho E_\alpha} \tag{6a}$$

Эти формулы выводятся совершенно так же, как и формула (3b) или как соответствующие классические формулы, т. е. исходя из уравнения для вероятности

$$P_{\alpha'} P_{\beta'} = P_{\alpha''} P_{\beta''},$$

выражающего условие компенсации между переходами $(\alpha', \beta') \to (\alpha'', \beta'')$ и $(\alpha'', \beta'') \to (\alpha', \beta')$, в связи с условиями сохранения полной энергии (без учета энергии взаимодействия) $E_{\alpha'} + E_{\beta'} = E_{\alpha''} + E_{\beta''}$ и полного числа частиц каждого сорта $N_{\alpha'}^{(i)} + N_{\beta'}^{(i)} = N_{\alpha''}^{(i)} + N_{\beta''}^{(i)}$ в системе $a + b$.

Существенное отличие предыдущих выражений от соответствующих выражений классической статистики заключается в отсутствии множителя $N!$ или $\prod_i N^{(i)}!$ в знаменателе. Напомним, что появление этого множителя в формуле (6а) главы VIII обусловливалось учетом числа различных распределений частиц каждого (i-го) сорта между обеими системами («фазами») a и b. При заданных значениях $N_a^{(i)}$ и $N_b^{(i)}$ число подобных распределений, получаемых перетасовкой частиц, находящихся в разных «фазах», равно

$$\frac{(N_a^{(i)}+N_b^{(i)}!)}{N_a^{(i)}!\,N_b^{(i)}!}=\frac{\text{const}}{N_a^{(i)}!\,N_b^{(i)}!}.$$

В квантовой статистике, при полной обезличке всех частиц одного и того же сорта, подобные перетасовки не приводят к новым состояниям. Поэтому введение делителей $N^{(i)}!$ в выражение (6а) оказывается лишним.

Средние значения чисел $N^{(i)}$ и энергии E (для a) определяются формулами:

$$\overline{N^{(i)}}=-\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\ln Z,\quad \overline{E}=-\frac{\partial}{\partial\rho}\ln Z, \tag{7}$$

где

$$Z=\sum_\alpha e^{-\sum\lambda_i N_\alpha^{(i)}-\rho E_\alpha}. \tag{7a}$$

Полагая

$$Z=e^{-\frac{F}{\theta}}, \tag{7b}$$

мы приходим к тем же самым термодинамическим соотношениям, которые уже были установлены нами в главе VII на основании классической статистической теории. При этом величина F играет роль свободной энергии, а величины $\mu^{(i)}=\lambda_i\,\theta$ представляют собой химические потенциалы, отнесенные к одной частице соответствующего сорта.

§ 2. Соотношение между квантовой и классической статистикой

Мы видим, таким образом, что замена классической статистики квантовой не оказывает никакого влияния на общую структуру формальной термодинамической теории. Это вполне понятно, ибо термодинамика может быть, как известно, построена на двух фундаментальных принципах, — невозможности «перпетуум мобиле» первого и второго рода — которые выражают непосредственно установленные экспериментальные факты.

Различие между термодинамикой, основанной на классической статистике и на статистике квантовой, заключается, следовательно, лишь в характере функциональной зависимости свободной энергии и связанных с ней других термодинамических величин (термодинамического потенциала, энергии, энтропии) от температуры, объема, а также других «внешних» — геометрических или динамических параметров.

Это различие становится особенно существенным при *низких температурах,* при температурах же достаточно высоких оно практически исчезает.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим, каким образом меняется свободная энергия вблизи абсолютного нуля температуры.

Число частиц, образующих рассматриваемую систему, мы будем при этом считать неизменным и соответственно этому определим свободную энергию по формуле:

$$F = -\theta \ln \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}. \tag{8}$$

При $\theta = 0$ система должна находиться в состоянии с наименьшим возможным значением энергии E_α, которые мы обозначим индексом $\alpha = 0$. Чтобы вычислить соответствующее значение F, мы положим сначала $\theta > 0$ и перепишем статистическую сумму в виде

$$\sum_{\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}} = e^{-\frac{E_0}{\theta}} \left(1 + \sum_{\alpha>0} e^{-\frac{E_\alpha - E_0}{\theta}}\right).$$

Формула (8) принимает при этом следующий вид:

$$F = E_0 - \theta \ln \left(1 + \sum_{\alpha>0} e^{-\frac{E_\alpha - E_0}{\theta}}\right), \tag{8a}$$

откуда следует, что при $\theta = 0$ свободная энергия сводится к E_0, т. е. к минимальному значению полной энергии системы.

Вопрос об изменении F вблизи абсолютного нуля сводится к вопросу о соответствующем изменении суммы

$$Z' = \sum_{\alpha>0} e^{-\frac{E_\alpha - E_0}{\theta}}. \tag{8b}$$

Так как энергия системы может принимать лишь дискретный ряд квантованных значений E_0, E_1, $E_2 \ldots$, то отношения $\frac{E_\alpha - E_0}{\theta}$ $(\alpha > 0)$ при $\theta \to 0$ должны стремиться к бесконечности и, следовательно, сумма Z' — к нулю. Отсюда следует, что свободная энергия должна оставаться равной E_0 не только при $\theta = 0$, но и при температурах, близких к $\theta = 0$. Более точно это может быть выражено следующим равенством:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T=0} = 0. \tag{9}$$

Это равенство впервые было предложено Нернстом в 1903 г. в виде постулата, получившего название «третьего принципа термодинамики». Нернст был приведен к нему не квантово-теоретическими соображениями, а путем анализа экспериментальных фактов, относящихся к поведению «конденсированных» (т. е. твердых и жидких) тел при очень низких температурах. Таким образом, принцип Нернста получил

теоретическое обоснование лишь значительно позже, именно после появления теории Бора, которая свела отличие между классической и квантовой статистикой к квантованию значений энергии E.

Заметим, что этим не исчерпывается различие между классической статистикой и *современной* квантовой статистикой, основанной на волновой механике и *на принципе обезлички тождественных частиц*. При неучете принципа обезлички сумма (8b) могла бы принимать большие значения при температурах, весьма близких к абсолютному нулю, определяемых условием $\theta = E_1 - E_0$, где E_1 — энергия первого возбужденного состояния системы. В самом деле, в случае, например, газообразной системы, состоящей из N одинаковых частиц, это первое возбужденное состояние могло быть осуществлено N различными способами, т. е. путем возбуждения одной из N частиц. Таким образом, член $e^{-\frac{E_1-E_0}{\theta}}$ в сумме (8b) фигурировал бы N раз, так что эта сумма свелась бы к $Ne^{-\frac{E_1-E_0}{\theta}}$. При более высоких степенях возбуждения мы имели бы еще более быстрое возрастание Z. При таких условиях равенства $F = E_0$ и (9) ограничивались бы областью температур

$$\theta \leqslant E_1 - E_0.$$

При учете принципа обезлички положение резко изменяется. Каждое слагаемое в сумме (8b) фигурирует всего лишь один раз, совершенно независимо от числа частиц, образующих систему; поэтому сумма (8b) остается малой при температурах θ, значительно более высоких, чем $E_1 - E_0$. При всех этих температурах свободная энергия остается приблизительно равной E_0. Ее зависимость от T может быть при этом представлена в виде ряда:

$$F = E_0 + \frac{1}{2} a_1 T^2 + \frac{1}{3} a_2 T^3 + \ldots, \tag{9a}$$

тогда как, согласно классической статистике, она должна была бы сводиться, в основном, к члену, пропорциональному первой степени T (и, кроме того, в случае газов, к члену, содержащему T под знаком логарифма).

Вспоминая, что производная свободной энергии по температуре равна взятой с обратным знаком *энтропии* системы S, мы можем выразить принцип Нернста (9) в форме:

$$S = 0 \quad \text{при} \quad T = 0, \tag{10}$$

которая была предложена Планком.[1]

Зависимость энтропии от температуры определяется, согласно (9a), рядом вида:

$$S = a_1 T + a_2 T^2. \tag{10a}$$

Наряду с определением энтропии по формуле $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, в классической статистике, основанной на гиббсовом каноническом распре-

[1] Заметим, что вначале энтропия при $T = 0$ считалась лишь постоянной величиной, независимой от состояния системы, и лишь впоследствии эту постоянную было предложено считать равной нулю.

делении (глава VI), было дано другое определение ее, применимое не только к статистическому равновесию, но и к неравновесным состояниям.

Именно, записав статистический интеграл $\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma$ в виде

$$\int e^{-\frac{H}{\theta}} \Omega(H)\, dH,$$

где

$$\Omega(H)\, dH$$

обозначает объем фазового пространства, соответствующий энергии между H и $H+dH$, мы показали, что величина $\Omega(H)$ играет роль вероятности состояния с энергией, лежащей в этом промежутке. Логарифм этой величины, умноженный на больцманову постоянную k, может быть определен как энтропия соответствующего состояния, причем состоянию равновесия, характеризуемому определенным значением энергии $H=H_0$, отвечает наименьшее значение свободной энергии

$$H-\theta \ln \Omega(H).$$

Эти результаты могут быть перенесены без существенного изменения и в квантовую статистику. При этом статистический интеграл заменяется суммой

$$Z=\sum_{\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}.$$

При не учете принципа обезлички эта сумма приблизительно совпадает в случае не слишком низких температур с значением статистического интеграла, разделенного на h^{3N}, где $\frac{d\Gamma}{h^{3N}}$ представляет число квантованных состояний, приходящихся на фазовый объем $d\Gamma$.

При учете принципа обезлички это совпадение в области не только низких, но, вообще говоря, и средних температур, не имеет места (см. ниже).

Если интервалы между соседними квантованными значениями энергии E_1-E_0, E_2-E_1, $E_3-E_2\ldots$, и т. д. малы в сравнении с $\theta=kT$, то сумму Z можно с достаточной степенью приближения заменить интегралом

$$Z=\int_{E_0}^{\infty} e^{-\frac{E}{\theta}} \Omega(E)\, dE, \tag{11}$$

где $\Omega(E)\,dE$ — число квантованных состояний, энергия которых лежит между E и $E+dE$.

Это число обычно называют статистическим или квантовым весом соответствующего интервала. В случае наличия отдельных групп квантованных состояний с одной и той же энергией («вырождение») функция $\Omega(E)$ может, строго говоря, принимать бесконечно большие значения. Если, однако, мы условимся подразделять энергию на такие промежутки, которые содержат большое число *различных* квантованных значений (и которые вместе с тем малы по сравнению с θ),

то подобного рода аномалии в функции $\Omega(E)$ отпадают, и эту функцию можно трактовать, как непрерывную функцию от E. Ее можно было бы назвать *статистической плотностью* на шкале энергии. Легко видеть, что логарифм этой статистической плотности может быть определен, как энтропия,[1] причем состоянию статистического равновесия отвечает минимум свободной энергии $E-\theta\ln\Omega(E)$ или, что то же самое, максимум энтропии при заданном значении E. Этот результат получается совершенно так же, как и соответствующий результат классической теории, а именно — из рассмотрения максимума подинтегральной функции в выражении (11). Значение $\ln\Omega(E)$, соответствующее этому максимуму (т. е. наиболее вероятному или среднему значению энергии), практически совпадает с исходным выражением для энтропии $-\frac{\partial F}{\partial T}$, как это явствует из приближенного равенства

$$F=E-\theta\ln\Omega(E)$$

в связи с соотношением

$$E=F-\theta\frac{\partial F}{\partial\theta}.$$

Мы уже упоминали выше, что при достаточно высоких температурах квантово-статистические выражения переходят в классические даже при учете принципа обезлички. Чтобы уяснить себе это, рассмотрим сначала частный случай газообразной системы. Каждая элементарная клетка фазового пространства всей системы $d\Gamma=h^{3N}$ соответствует в этом случае совокупности N элементарных клеток $d\gamma_i=h^3$ ($i=1, 2, \ldots, N$) фазового пространства отдельных частиц. При этом последние предполагаются распределенными по клеткам $d\gamma_i$ вполне определенным «персональным» образом. Если среди этих N клеток имеется N_1 клеток, соответствующих одному и тому же квантованному состоянию различных частиц, скажем, «первому», N_2 клеток соответствующих одному и тому же «второму» квантованному состоянию и т. д., то перетасовывая частицы между разными клетками, мы получаем

$$g=\frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots}$$

различных эквивалентных персональных распределений, соответствующих одному и тому же обезличенному распределению. Объем фазового пространства всей системы, приходящийся на это обезличенное распределение, равен gh^{3N}. Примем во внимание объем фазового пространства, заключенный в промежутке значений энергии между E и $E+\Delta E_1$ и рассмотрим величину

$$G=\frac{1}{h^{3N}}\int\limits_{E\leqq H\leqq E+\Delta E}d\Gamma,$$

т. е. число различных квантованных состояний всей системы в этом

[1] Во многих случаях представляется более удобным определить энтропию как логарифм от величины $\int\limits_{E_0}^{E}\Omega(E')\,dE'$, т. е. общего числа квантованных состояний с энергией, не превышающей заданное значение E (см. гл. XX, § 7).

промежутке, без учета принципа обезлички. С учетом этого принципа это число уменьшается в g раз, где g принимает одно из значений, определяемых предыдущей формулой, в зависимости от чисел $N_1, N_2, \ldots$

Если число P очень велико по сравнению с максимальным значением $g = N!$, то оно должно преимущественно слагаться из таких состояний системы, которым соответствуют максимальные значения g.

Эти максимальные значения получаются в том случае, когда «числа распределений» $N_1, N_2, \ldots$ равны либо нулю, либо единице (при условии, конечно, что их сумма равна заданному числу N). Это обстоятельство не имеет, разумеется, ничего общего с принципом Паули и является непосредственным следствием преобладания в выражении P таких распределений, которые могут осуществляться максимальным числом различных комбинаций.

Итак, если величина $G \gg N!$, то отношение $\frac{G}{N!}$ можно отождествить с числом обезличенных квантованных состояний рассматриваемой системы частиц (газа) в интервале энергии $(E, E + \Delta E)$, т. е. с числом $\Omega(E)\,dE$. Мы получаем, таким образом, приближенное равенство:

$$\Omega(E)\,dE \approx \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int\limits_{E \leqslant H \leqslant E+\Delta E} d\Gamma \tag{12}$$

при условии

$$\Omega(E)\,\Delta E \gg 1. \tag{12a}$$

Замена статистической суммы $\sum\limits_{\alpha} e^{-\frac{E}{\theta}}$ интегралом (11) возможна, как уже указывалось выше, лишь в том случае, если промежутки между соседними квантованными значениями энергии $(E_\alpha - E_{\alpha-1})$ малы по сравнению с θ. Что касается дифференциалов dE, то они должны быть также велики по сравнению с этими промежутками, но, во всяком случае, не должны превышать θ.

Если неравенство (12а) выполнено при $\Delta E = \theta$, т. е. если

$$\theta \gg \frac{1}{\Omega(E)}, \tag{12b}$$

то интеграл (11) должен практически совпадать с классическим статистическим интегралом

$$\int e^{-\frac{H}{\theta}}\,d\Gamma,$$

разделенным на $N!\,h^{3N}$. При этом величина свободной энергии, а следовательно и всех других термодинамических величин, связанных с ней, должна сводиться к обычному «классическому» виду.

Температура θ, при которой исчезает влияние «обезлички» на статистические и термодинамические величины, весьма различна для различных систем. Она, вообще говоря, тем выше, чем больше *концентрация* частиц, т. е. чем больше число частиц в единице объема, а также чем меньше их масса. В случае обыкновенных газообразных тел она очень мала — гораздо меньше, чем температура $\theta \approx E_1 - E_0$, при которой начинают исчезать эффекты, обусловленные дискретностью квантованных значений внутренней энергии *отдельных молекул* (дискретность значений энергии поступательного движения

остается практически незаметной вплоть до самых низких температур).

Наоборот, она весьма велика в случае сильно сжатого электронного газа (в металле или сложном атоме) или же в случае фотонового газа (излучения).

Заметим, что квантовые эффекты, связанные как с дискретностью значений энергии, так и с принципом обезлички, должны исчезнуть, если, оставляя температуру неизменной, стремить к нулю значение планковской постоянной $\hbar$. При этом формулы квантовой статистики должны переходить в соответствующие формулы статистики классической.

§ 3. Применение квантовой статистики к идеальному газу

Мы применим теперь предыдущие результаты к определению равновесного распределения в идеальном газе,[1] состоящем из N тождественных частиц. Всякое распределение задается указанием числа частиц $N_1, N_2 \ldots N_k$, находящихся в различных индивидуальных состояниях $1, 2 \ldots\ldots k$. Каждое из чисел последнего ряда может представлять совокупность трех или четырех квантовых чисел, определяющих соответствующие состояния. Например, k заменяет совокупность чисел $n_x^{(k)}, n_y^{(k)}, n_z^{(k)}, s^{(k)}$. Наша задача состоит в определении *средних значений* чисел N_k, соответствующих выражению (3b) для вероятности разных (совокупных) состояний всей системы. Эти средние значения для N_k, которые мы обозначим через $\overline{N}_k$, строго говоря, не соответствуют определенному постоянному распределению. В действительности такое распределение и не существует, потому что число частиц, находящихся в каждом из состояний, не вполне постоянно, а быстро и неправильно колеблется (флюктуирует) около среднего значения $\overline{N}_k$. Эти колебания или флюктуации можно оценить, вычислив средние значения квадратов разностей $N_k - \overline{N}_k$. Таким образом, *равновесное распределение определяется как среднее распределение частиц между индивидуальными состояниями, соответствующее закону вероятности* (3b) *для результирующих совокупных состояний.*

Заметим, что числа α, которыми нумеруются эти состояния, изображают определенную совокупность значений чисел распределения $N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)}, \ldots, N_k^{(\alpha)}, \ldots$, причем нулевые значения последних (для незанятых индивидуальных состояний) тоже принимаются в расчет. Энергия E_α комбинированного состояния α равна (так как взаимодействием между частицами мы пренебрегаем, или учитываем его с помощью эквивалентного внешнего поля):

$$E_\alpha = \sum_k N_k^{(\alpha)} W_k, \tag{13}$$

где W_k — энергия одной частицы в соответствующем индивидуальном состоянии, а суммирование распространяется на все такие состояния.

[1] Нужно помнить, что под идеальным газом подразумевается система частиц, которые, по предположению, не действуют друг на друга. Они могут, однако, подвергаться действию внешних сил, включающих силовое поле, которое приближенно описывает их фактическое взаимодействие.

Среднее значение какой-либо функции F от α или, что то же самое, от чисел $N_k^{(\alpha)}$ выражается формулой:

$$\overline{F} = \sum_{\alpha} F_\alpha P_\alpha \tag{13a}$$

или, согласно (3b),

$$\overline{F} = \frac{\sum F_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}}{\sum e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}}. \tag{13b}$$

При выполнении суммирования следует различать три случая:

I. *Классическая* («индивидуалистическая») *статистика.* Здесь принцип обезлички не признается, и отдельные частицы не лишаются своей индивидуальности. Поэтому, распределение, заданное числами $N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)}$, рассматривается не как *одно* состояние всей системы, а как *совокупность эквивалентных состояний,* отличающихся друг от друга индивидуальностью частиц, находящихся в различных состояниях. Число этих возможных эквивалентных состояний системы равно.[1]

$$g_\alpha = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots}, \tag{14}$$

т. е. равно числу различных распределений N предметов между целым рядом ящиков, причем в k-ом ящике должно быть N_k предметов.

Таким образом, в уравнении (13a) каждый член под знаком суммы $e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}$ нужно повторить g_α раз или, другими словами, нужно заменить $e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}$ произведением $g_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}$.

2. *Новая «квантовая» статистика симметрического типа,* называемая статистикой Бозе — Эйнштейна (Бозе ввел ее для случая фотонов, а Эйнштейн — для частиц обыкновенной материи). В этом случае состояние α считается вполне заданным числами распределения $N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)} \ldots$ и принимается во внимание один раз («обезличка»). Чтобы яснее показать разницу между этой статистикой и классической статистикой, введем, как и раньше, множитель g_α, выражающий, сколько раз нужно повторить каждое состояние, характеризуемое данными значениями чисел $N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)}, \ldots$. В рассматриваемом случае этот множитель определяется не формулой (14), а формулой

$$g_\alpha = 1. \tag{14a}$$

3. *Новая статистика антисимметрического типа,* называемая статистикой Паули, Ферми и Дирака.

В этом случае нужно учитывать только такие состояния α, для которых числа распределения $N_k^{(\alpha)}$ равны единице или нулю, согласно принципу Паули. Это ограничение эквивалентно умножению каждого члена $e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}$ под знаком первоначальной суммы на множитель

$$g_\alpha = \begin{cases} 1, & \text{если все } N_k^{(\alpha)} = 0 \text{ или } 1 \\ 0, & \text{если некоторые } N_k^{(\alpha)} > 1. \end{cases} \tag{14b}$$

[1] Здесь подразумевается, что $N_k! = 1$, если $N_k = 0$.

Множители, определяемые приведенными формулами, обычно называют «статистическими весами» соответствующих совокупных состояний. Вводя их, мы можем заменить (13a) выражением

$$\overline{F}=\frac{\sum F_\alpha g_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}}{\sum g_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}}}, \tag{15}$$

в котором предполагается, что каждое обезличенное состояние α входит в сумму только один раз.

Чтобы вычислить искомое среднее распределение, мы должны положить в предыдущем уравнении $F_\alpha=N_k^{(\alpha)}$. Однако, можно сделать это проще, вычислив среднее значение полной энергии E. Полагая $F_\alpha=E_\alpha$ и принимая во внимание, что

$$E_\alpha e^{-\rho E_\alpha}=-\frac{d}{d\rho}e^{-\rho E_\alpha},$$

где

$$\rho=\frac{1}{\theta},$$

имеем

$$\overline{E}=-\frac{\frac{d}{d\rho}\sum g_\alpha e^{-\rho E_\alpha}}{\sum g_\alpha e^{-\rho E_\alpha}} \quad \text{или} \quad \overline{E}=-\frac{d}{d\rho}\lg Z, \tag{16}$$

где

$$Z=\sum g_\alpha e^{-\rho E_\alpha} \tag{16a}$$

статистическая сумма.

Заметим, что статистическая сумма Z — величина обратная коэффициенту A в уравнении (3b) или, вернее, в формуле $P_\alpha=Ag_\alpha e^{-\rho E_\alpha}$, точно так же, как ρ есть величина, обратная $\theta=kT$.

В случае классической («индивидуалистической») статистической теории значение Z легко вычислить, так как оно сводится к N-ой степени суммы

$$Z=\sum_k e^{-\rho W_k}, \tag{16b}$$

распространенной на все состояния *одной* частицы. В самом деле, по хорошо известной обобщенной формуле бинома Ньютона, мы имеем:

$$\left(\sum_k x_k\right)^N=\sum\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}x_1^{N_1}x_2^{N_2}\ldots,$$

что при $x_k=e^{-\rho W_k}$ обращается в (16a) на основании формулы (13).

Таким образом, мы получаем

$$Z_{\text{класс}}=z^N,$$

откуда на основании (16)

$$\overline{E}=-N\frac{\partial}{\partial\rho}\lg z=N\frac{\sum W_k e^{-\rho W_k}}{\sum e^{-\rho W_k}}.$$

С другой стороны, из (13) непосредственно следует, что

$$\overline{E} = \sum_k \overline{N}_k W_k.$$

Сравнивая это выражение с предыдущим, получаем соотношение

$$\overline{N}_k = \frac{Ne^{-\rho W_k}}{\sum e^{-\rho W_k}} = \frac{N}{z} e^{-\frac{W_k}{\theta}}, \tag{17}$$

вполне подобное первоначальному выражению (3b) для всей системы. Формула (17) представляет то распределение частиц по индивидуальным состояниям, которое следует подразумевать под законом Больцмана (или Максвелла-Больцмана).

Нужно заметить, что в классической статистике мы имеем дело с неквантованными состояниями и что «индивидуальные состояния», перенумерованные числами k, не имеют здесь определенного смысла. Если вспомнить, что квантованное состояние соответствует определенному объему классического фазового пространства

$$\int \ldots \int dx\, dy\, dz\, dg_x\, dg_y\, dg_z = h^3,$$

то переход к классической статистике можно сделать, сохраняя в принципе идею квантования, но вместе с тем считая h бесконечномалой величиной так, чтобы последовательные квантованные состояния лежали бесконечно близко друг от друга. В этом случае разные величины, как, например, энергия W, принимающие разные дискретные значения W_k для различных квантованных состояний, можно рассматривать, как непрерывные функции переменных x, y, z, g_x, g_y, g_z, т. е. совершенно так же, как и в классической механике, где нет никакого квантования.

При этих условиях выражение (16b) для z можно заменить интегралом

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\rho W} d\gamma, \tag{18}$$

где $d\gamma$ — элемент объема фазового пространства индивидуальной частицы ($d\gamma = dx\, dy\, dz\, dg_x\, dg_y\, dg_z$), и интегрирование распространяется по всей области фазового пространства, в которой частица может находиться. Выражение (17) заменяется соответственно этому следующим:

$$dN = N \frac{e^{-\frac{W}{\theta}} d\gamma}{\int e^{-\frac{W}{\theta}} d\gamma}, \tag{18a}$$

где dN — число частиц, состояние которых — в классическом смысле этого слова — заключается внутри элемента объема $d\gamma$ фазового пространства. Мы видим, между прочим, что постоянная h^3, встречающаяся в (18), вовсе не входит в (18a), поэтому и в первом выражении ее можно отбросить, поскольку дело идет о выводе закона распределения, и определить величину z просто как интеграл $\int e^{-\frac{W}{\theta}} d\gamma$ («статистический интеграл» для одной частицы).

Переход к классической теории можно произвести и раньше, а именно при вычислении величины Z, относящейся не к одной частице, а ко всей системе. Обозначая фазовые пространства индивидуальных частиц через $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_N$, мы можем задать состояние всей системы (в классическом смысле) элементом объема $d\Gamma = d\gamma_1, d\gamma_2 \ldots d\gamma_N$ результирующего фазового пространства. При этом квантованное состояние системы, очевидно, должно соответствовать объему

$$\int d\Gamma = h^{3N}$$

этого пространства. Полагая, что h стремится к нулю, мы можем, как и раньше, фактически уничтожить квантование. Если, далее, рассматривать частицы, как неодинаковые, определяя весовой множитель формулой (14), то можно положить просто:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\rho E}\, d\Gamma.$$

Последнее соотношение следует из того, что интегрирование по Γ автоматически обеспечивает повторение каждого состояния, описываемого числами распределения $N_1, N_2, \ldots$, ровно $\frac{N!}{N_1! N_2! \ldots}$ раз. Так как при этом элементы объема $d\gamma_1, d\gamma_2, \ldots d\gamma_N$ предполагаются бесконечно малыми (как следствие того, что h бесконечно мало), то совпадение нескольких таких элементов друг с другом (в том случае, если вообразить себе, что индивидуальные фазовые пространства налагаются одно на другое) можно считать практически исключенным. Поэтому числа N_k должны быть равны или единице или нулю, так что весовой множитель g обращается в постоянную $N!$.

Обратимся теперь к вычислению чисел $\overline{N_k}$ для случая квантовой статистики. Для этого мы должны сохранить первоначальное определение Z как суммы и воспользоваться выражениями (14a) или (14b) для весового множителя g. При этих условиях сумма Z, в противоположность классическому случаю, не обращается в произведение множителей, относящихся к отдельным частицам (вполне естественное обстоятельство, если принять во внимание, что их нельзя отличить одну от другой), и точное вычисление ее представляет большие затруднения. Эти затруднения можно обойти, если вместо системы с *заданным* числом частиц рассматривать бесконечно большое число одинаковых систем, со всевозможными значениями числа N.

Средние значения N и E определяются согласно (6) формулами:

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \lg Z; \quad \overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \rho} \lg Z,$$

где

$$Z = \sum_{N,\, E} e^{-\lambda N - \rho E} \tag{19a}$$

(мы опустили весовой множитель g, подразумевая, что приняты во внимание только дозволенные распределения).

Рассмотрим сначала распределения симметрического типа (соответствующие $g=1$ для любых значений чисел распределения $N_1, N_2 \ldots$). Полагая

$$N=\sum_k N_k \quad \text{и} \quad E=\sum_k N_k W_k$$

(причем значек k относится, как и раньше, к различным квантованным состояниям *отдельной* частицы), мы можем написать Z в виде

$$Z=\sum_{N_1, N_2 \ldots} e^{-\sum_k (\lambda+\rho W_k) N_k}, \tag{19b}$$

где $\sum_{N_1, N_2 \ldots}$ — суммирование по всем значениям каждого из чисел N_k от 0 до ∞, независимо от общего числа частиц $N=\sum_k N_k$. Это обстоятельство — независимость различных N_k друг от друга (которое имеет место, если отбросить ограничивающее условие $\sum_k N_k = \text{const}$) — и позволяет легко вычислить написанное выше выражение. Действительно, последнее, очевидно, обращается в произведение сумм

$$\sum_{N_k=0}^{\infty} e^{-(\lambda+\rho W_k) N_k}=\frac{1}{1-e^{-(\lambda+\rho W_k)}},$$

относящихся к каждому индивидуальному состоянию, взятому в отдельности,[1] и, следовательно, согласно (19),

$$\left.\begin{aligned} \overline{N}&=\sum_k \frac{1}{e^{\lambda+\rho W_k}-1} \\ \overline{E}&=\sum_k \frac{W_k}{e^{\lambda+\rho W_k}-1} \end{aligned}\right\}. \tag{20}$$

Эти выражения показывают, что среднее число частиц в различных (индивидуальных) состояниях при наличии статистического равновесия определяется следующим законом:

$$\overline{N_k}=\frac{1}{e^{\lambda+\rho W_k}-1}. \tag{20a}$$

---

[1] Чтобы это было яснее, положим для краткости $e^{-\lambda+\rho W_k}=x_k$. Тогда

$$Z=\sum_{N_1, N_2 \ldots} x_1^{N_1} x_2^{N_2} \ldots = \sum_{N_1} x_1^{N_1} \sum_{N_2} x_2^{N_2} \ldots = \prod \sum_{N_k=0}^{\infty} x_k^{N_k} = \prod \frac{1}{1-x_k}.$$

В случае распределений антисимметрического типа (соответствующих $g=1$ для $N_k=1$ и $g=0$ для $N_k>1$), мы получаем таким же образом:

$$Z=\prod_k \sum_{N_k=0}^{1} e^{-(\lambda+\rho W_k)N_k}=\prod_k [1+e^{-(\lambda+\rho W_k)}]$$

или

$$\lg Z=\sum_k \lg(1+e^{-(\lambda+\rho W_k)}), \tag{21}$$

откуда

$$\overline{N}=\sum_k \overline{N}_k \quad \text{и} \quad \overline{E}=\sum_k \overline{N}_k W_k,$$

где

$$\overline{N}_k=\frac{1}{e^{\lambda+\rho W_k}+1}. \tag{21а}$$

Интересно проверить изложенный выше способ, применив его к классической статистике (соответствующей $g=\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}$) и сравнив результат с тем, который был получен нами раньше при заданном постоянном значении N. Заменяя выражение (19а) для Z на

$$Z=\sum_{N_1 N_2} \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} e^{-\lambda N-\rho E}=\sum_{N_1 N_2} \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} x_1^{N_1} x_2^{N_2}\ldots x_k^{N_k}\ldots,$$

где $x_k=e^{-\lambda-\rho W_k}$, получаем:

$$Z=\sum_N (x_1+x_2+\ldots)^N=\frac{1}{1-z}$$

при естественном предположении, что сумма

$$z=\sum_k x_k=e^{-\lambda}\sum_k e^{-\rho W_k}$$

меньше единицы. Отсюда получается, согласно формуле (19),

$$\overline{N}=\frac{z}{1-z} \quad \text{и} \quad \overline{E}=\sum_k \frac{W_k x_k}{1-z},$$

и, следовательно,

$$\overline{N}_k=\frac{x_k}{1-z}=\text{const}\, e^{-\rho W_k},$$

т. е. закон распределения Больцмана.

Последнее выражение, так же как соответствующие выражения (20а) и (21а) для средних значений чисел распределения в квантовой статистике, можно, разумеется, вычислить непосредственно, не прибегая к рассмотрению среднего значения энергии E.

Рассмотрим теперь более общую задачу, а именно — определение среднего значения любой функции $F(N_k)$ числа частиц N_k, находя-

щихся в определенном состоянии k. Это можно сделать наиболее просто с помощью выражения (6) § 1 для вероятности данного распределения при произвольности общего числа частиц, т. е. определяя среднее значение F формулой

$$\overline{F}=\frac{\sum Fe^{-\lambda N-\rho E}}{\sum e^{-\lambda N-\rho E}} \tag{22}$$

вместо (13а) и (15).

Полагая $N=\sum N_k$ и $E=\sum N_k W_k$ и пользуясь тем обстоятельством, что числа $N_1, N_2, \ldots$ можно трактовать как независимые переменные, мы получаем

$$\overline{F(N_k)}=\frac{\sum\limits_{N_k} F(N_k)\, e^{-\sigma_k N_k}}{\sum\limits_{N_k} e^{-\sigma_k N_k}} \qquad (\sigma_k=\lambda+\rho W_k), \tag{22a}$$

при чем множители, относящиеся ко всем состояниям, отличным от k-го, в числителе и знаменателе сокращаются.

При $F(N_k)=N_k$ мы получаем

$$\overline{N_k}=-\frac{d}{d\sigma_k}\lg\left(\sum_{N_k} e^{-\sigma_k N_k}\right). \tag{22b}$$

В статистике Бозе—Эйнштейна число N_k может принимать все значения от 0 до ∞, так что в этом случае

$$\sum_{N_k} e^{-\sigma_k N_k}=\frac{1}{1-e^{-\sigma_k}}$$

и, следовательно,

$$\overline{N_k}=\frac{d}{d\sigma_k}\lg(1-e^{-\sigma_k})=\frac{1}{e^{\sigma_k}-1},$$

в согласии с (20а).

В случае статистики Ферми ($N_k=0,1$) получаем:

$$\sum_{N_k} e^{-\sigma_k N_k}=1+e^{-\sigma_k},$$

следовательно,

$$\overline{N_k}=-\frac{d}{d\sigma_k}\lg(1+e^{-\sigma_k})=\frac{1}{e^{\sigma_k}+1}$$

в согласии с (21а).[1]

[1] Заметим, что свободная энергия $F=kT\lg Z$ выражается в случае газа, подчиняющегося статистике Бозе, формулой

$$F=kT\sum_k \lg\left[1-e^{-(\lambda+\rho W_k)}\right],$$

а в случае газа, подчиняющегося статистике Ферми, формулой

$$F=kT\sum_k \lg\left[1+e^{-(\lambda+\rho W_k)}\right].$$

Интересные результаты получаются, если положить

$$F(N_k)=(N_k-\overline{N}_k)^2=(\Delta N_k)^2.$$

Среднее значение этого выражения определяет квадратичное отклонение (флюктуацию) от среднего (наиболее вероятного) распределения частиц между различными индивидуальными состояниями. Так как

$$\overline{(N_k-\overline{N}_k)^2}=\overline{N_k^2}-2\overline{N}_k\overline{N}_k+(\overline{N}_k)^2,$$

то наша задача сводится к вычислению $\overline{N_k^2}$

Согласно (22а) мы имеем

$$\overline{N_k^2}=Z_k^{-1}\frac{d^2}{d_k^2}Z_k,$$

где $Z_k=\sum_{N_k} e^{-\gamma_k N_k}$. Таким образом, в случае статистики Бозе — Эйнштейна мы получаем

$$\overline{(\Delta N_k)^2}=\overline{N}_k(1+\overline{N}_k), \tag{23}$$

а в случае статистики Паули — Ферми

$$\overline{(\Delta N_k)^2}=\overline{N}_k(1-\overline{N}_k), \tag{23a}$$

тогда как классическая статистика характеризуется соотношением

$$\overline{(\Delta N_k)^2}=\overline{N}_k, \tag{23b}$$

к которому сводятся (23) и (23а) в предельном случае малости N_k.

Добавочный член $\pm(\overline{N}_k)^2$ в формулах (23) и (23а) соответствует статистической корреляции частиц между собой, — корреляции, являющейся характерной чертой квантовой статистики.

Ее можно также интерпретировать, с точки зрения волновой механики, как результат интерференции квантованных волн, описывающих рассматриваемые частицы, в предположении, что волны, соответствующие различным индивидуальным состояниям, *некогерентны* (т. е. не находятся в определенных фазовых соотношениях по отношению друг к другу). Эта интерпретация была впервые указана Эйнштейном в связи с флюктуациями энергии в поле теплового излучения, определяемого формулой Планка.

Заметим, что формула (23) непосредственно вытекает из представления о квантованных волнах, если трактовать число частиц N_k, как число квантов энергии, связанных с соответствующей волной (ψ_k) и если при этом под квантом энергии подразумевать не энергию W_k, а разность

$$\Delta W_k=W_k-\mu, \tag{24}$$

где

$$\mu=-\lambda\theta \tag{24a}$$

«химический потенциал» рассматриваемого газа, определяемый из условия

$$\sum_k N_k=N=\text{const}. \tag{24b}$$

Предполагая, что квантованные волны разных типов (соответствующие различным значениям k) совершенно не связаны друг с другом, и применяя к каждой из них закон распределения Больцмана, т. е. считая вероятность колебаний с N_k квантами энергии пропорциональной выражению

$$e^{-\frac{N_k \Delta W_k}{\theta}} = e^{-\sigma_k N_k},$$

мы непосредственно переходим к формуле (23).

§ 4. *Вывод статистически-равновесного распределения для частиц газа, исходя из их взаимодействия друг с другом*

Закон равновесного распределения, на котором основывались выводы предыдущего параграфа, был найден нами в § 1, исходя из предположения, что данная система составляет часть другой, большей системы. Теперь мы получим те же результаты другим способом, а именно — подразделяя нашу систему на части и рассматривая равновесие между этими частями. В этом подразделении системы на части мы пойдем до конца, т. е. до частиц, составляющих эту систему. В случае газа это возможно, так как можно предположить, что взаимная энергия частиц (или та часть ее, которая не учитывается эквивалентным самосогласованным полем) в среднем очень мала по сравнению с суммой их индивидуальных энергий. Поэтому взаимную энергию частиц можно рассматривать, как причину переходов отдельных частиц из некоторого индивидуального состояния в какое-либо другое состояние. Эти состояния описываются независимо от взаимной энергии совершенно так же, как это делалось при рассмотрении системы (*a*, *b*). Условие равновесия получается, как и в предыдущем случае, приравниванием числа переходов данного типа числу обратных переходов, происходящих за то же время (принцип детального равновесия).

Состояние частицы удобно описывать при этом *не точно,* а соединяя несколько соседних состояний в группы. Число стационарных состояний в 1-й, 2-й, 3-й группе мы будем обозначать через $g_1, g_2, \ldots$, а число частиц, относящихся к этим группам, через $Q_1, Q_2, Q_3, \ldots$. Таким образом, среднее число частиц, связанных с одним из состояний, входящих в группу, равно

$$\overline{N_i} = \frac{Q_i}{g_i}.$$

Выберем какую-нибудь частицу, принадлежащую к i'-ой группе, и другую, принадлежащую к k'-ой группе состояний. Их взаимодействие сказывается в том, что они могут совершать переходы из своих начальных состояний в какие-то другие состояния, принадлежащие соответственно к группам i'' и k''. Обозначим вероятность такого перехода за единицу времени через $f_{(i', k') \to (i'', k'')}$.

Эта вероятность должна быть равна вероятности обратного перехода $f_{(i'', k'') \to (i', k')}$ и отлична от нуля только в том случае, если сумма энергий обеих частиц одинакова для начального и конечного состояний. Так как энергии отдельных частиц, принадлежащих к одной и той же группе, по предположению, приблизительно равны, то эти энергии можно занумеровать числом, определяющим их принадлеж-

ность к данной группе. Тогда упомянутое только что условие для энергии можно написать в виде:

$$W_{i'} + W_{k'} = W_{i''} + W_{k''}. \tag{25}$$

По обычному статистическому представлению число переходов типа $(i', k') \to (i'', k'')$ в нашем «идеальном газе» должно равняться произведению коэффициента вероятности $f_{(i',k')\to(i'',k'')}$ на числа $Q_{i'}$ и $Q_{k'}$, с одной стороны, и на числа $g_{i''}$ и $g_{k''}$,—с другой. В самом деле, $f_{(i',k')\to(i'',k'')}$ есть вероятность перехода из пары неточно определенных состояний группы i' и k' *в другую пару неточно определенных состояний* групп i'' и k''. Чтобы получить все переходы в последние две группы, мы должны умножить f на число отдельных состояний в каждой из них, а также на число пар частиц в начальных состояниях. Приравнивая число прямых переходов числу обратных переходов, определяемых таким же образом, и сокращая коэффициенты f ввиду их равенства, мы получим условие равновесия в виде:

$$Q_{i'} Q_{k'} g_{i''} g_{k''} = Q_{i''} Q_{k''} g_{i'} g_{k'}$$

или

$$\frac{Q_{i'}}{g_{i'}} \cdot \frac{Q_{k'}}{g_{k'}} = \frac{Q_{i''}}{g_{i''}} \cdot \frac{Q_{k''}}{g_{k''}}, \tag{25a}$$

что в соединении с условием для энергии (25) приводит к классическому (больцмановскому) закону распределения

$$\frac{Q_i}{g_i} = N_i = Ae^{-\rho W_i}.$$

Чтобы получить законы распределения, соответствующие квантовой статистике, мы должны видоизменить предыдущие рассуждения. Эти изменения особенно ясны в случае распределений антисимметричного типа, т. е. удовлетворяющих принципу Паули. Заметим, прежде всего, что в этом случае числа Q_i не должны превышать соответствующих чисел g_i, так как число частиц в каждом состоянии не должно быть больше единицы. Чтобы обеспечить постоянство выполнения этого принципа, несмотря на переходы, мы должны допустить переходы $(i', k') \to (i'', k'')$ только в те состояния совокупностей i'', k'', которые не были заняты до того, как эти переходы имели место. Число таких свободных состояний в обеих группах равно соответственно $g_{i''} - Q_{i''}$ и $g_{k''} - Q_{k''}$. Полное число переходов $(i', k') \to (i'', k'')$ будет, таким образом, пропорционально не $Q_{i'}$, $Q_{k'}$, $g_{i''}$, $g_{k''}$, а произведению

$$Q_{i'} Q_{k'} (g_{i''} - Q_{i''})(g_{k''} - Q_{k''}).$$

Приравнивая это произведение произведению

$$Q_{i''} Q_{k''} (g_{i'} - Q_{i'})(g_{k'} - Q_{k'}),$$

определяющему число обратных переходов (так как коэффициенты

пропорциональности в обоих случаях одинаковы), мы получим условие равновесия в виде:

$$\frac{Q_{i'}}{g_{i'}-Q_{i'}}\cdot\frac{Q_{k'}}{g_{k'}-Q_{k'}}=\frac{Q_{i''}}{g_{i''}-Q_{i''}}\cdot\frac{Q_{k''}}{g_{k''}-Q_{k''}}, \tag{26}$$

которое вместе с (25) показывает, что

$$\frac{Q_i}{g_i-Q_i}=Ae^{-\rho W_i}.$$

Заменяя $\frac{Q_i}{g_i}$ на $\overline{N}_i$, получаем:

$$\frac{\overline{N}_i}{1-\overline{N}_i}=Ae^{-\rho W_i} \quad \text{или} \quad N_i=\frac{1}{\frac{1}{A}e^{\rho W_i}+1},$$

т. е. закон распределения Паули — Ферми (21а), выведенный нами в предыдущем параграфе ($e^{-\lambda}=A$). Чтобы получить закон распределения Бозе — Эйнштейна, выражаемый формулой (20), мы должны, очевидно, заменить в (26) знак — на знак +, иными словами, написать условие равновесия в виде:

$$\frac{Q_{i'}}{g_{i'}+Q_{i'}}\cdot\frac{Q_{k'}}{g_{k'}+Q_{k'}}=\frac{Q_{i''}}{g_{i''}+Q_{i''}}\cdot\frac{Q_{k''}}{g_{k''}+Q_{k''}}, \tag{26а}$$

откуда, в связи с условием (25), для энергии получается:

$$\frac{Q_i}{g_i+Q_i}=Ae^{-\rho W_i}, \text{ т. е. } \overline{N}_i=\frac{1}{\frac{1}{A}e^{\rho W_i}-1},$$

в согласии с (20а).

Этот результат легче получить, чем истолковать, потому что если уравнение (26), относящееся к распределению антисимметричного типа, можно истолковать, допустив, что число свободных состояний в группе i нужно уменьшить на число частиц Q_i, принадлежащих к этой группе, то мы должны прийти к заключению, что в случае распределения симметричного типа число свободных состояний, наоборот, *увеличивается* с каждым новым пришельцем. Этот результат был формулирован Л. Бриллюэном в немного менее абсурдной форме, а именно: если мы заменим квантованные состояния соответствующими единичными клетками фазового пространства, а группы состояний — объемами больших размеров, содержащих много прилегающих друг к другу клеток, то мы можем сказать, что частицы, которые описываются антисимметричными волновыми функциями, занимают объем величины h^3 и этим самым уменьшают объем, имеющийся в запасе для других частиц. Частицы же, описываемые симметричными функциями, занимают как бы *отрицательный* объем той же величины и, таким образом, увеличивают объем, имеющийся в распоряжении для других частиц. Конечно, это толкование в принципе не лучше предыдущего.

Действительный источник затруднения, с которым мы встретились, лежит, как легко видеть, в том, что в нашем выводе закона распределения мы с самого начала забыли про принцип тождественности,

т. е. про невозможность индивидуализации отдельных частиц, составляющих наш газ. Мы рассуждали так, как если бы мы знали, что та *самая частица*, которая первоначально была в некотором состоянии группы i', в конце концов, т. е. после перехода, окажется в одном из состояний группы i''. Однако, такое рассуждение в корне неправильно, и если мы все-таки хотим за него держаться, то мы должны быть готовы ко всякого рода странным выводам. Было бы ошибкой думать, что эти выводы в случае распределений антисимметричного типа имеют больше смысла, чем в случае распределений симметричного типа. В обоих случаях наивный мыслитель принужден приписывать частицам почти человеческие свойства для того, чтобы истолковать заключения, основные на ложных представлениях (старой механики) о поведении этих частиц. Совершенно так же странно воображать, что электроны воздерживаются от перехода в какое-нибудь состояние потому, что оно уже занято другими, как и представлять себе, что частицы другого рода, наоборот, стремятся попасть в состояния, уже занятые им подобными частицами. Подобные «инстинкты» обособления или «стадности» можно приписывать частицам, конечно, только в фигуральном смысле.

То обстоятельство, что причина всех недоразумений лежит в нарушении принципа тождественности, можно иллюстрировать следующими соображениями. Если считать, что частицы различимы между собой, то распределение, характеризуемое данными числами N_1, $N_2\ldots$, нужно рассматривать, как одно из числа $g=\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}$, эквивалентных, но тем не менее разных распределений. Если, сохраняя принцип индивидуальности отдельных частиц, мы хотим тем не менее приписывать всем таким распределениям один и тот же вес, например, максимальный вес $N!$, тогда мы должны предположить, что число способов, которыми N_i частиц могут быть распределены в одном и том же состоянии, равно $N_i!$. Это, очевидно, означало бы, что вероятность вхождения новой частицы в данное состояние возрастает с увеличением числа частиц, уже находящихся в этом состоянии, как $N_i!$. Заменяя состояние совокупностью состояний, мы должны заменить число $N_i!$ произведением

$$g_i(g_i+1)(g_i+2)\ldots(g_i+Q_i-1),$$

представляющим собой вероятность нахождения Q_i частиц в совокупности g_i соседних состояний.

Предыдущие соображения относятся и распределениям симметричного типа. В классическом распределении вероятность нахождения Q_i частиц в совокупности g_i состояний пропорциональна $g_i^{Q_i}$, а в распределениях антисимметричного типа — произведению $g_i(g_i-1)\ldots(g_i-Q_i+1)$. Эти результаты тесно связаны с полученными выше выражениями (23) и (23а) для средних квадратичных флюктуаций.

Мы приведем еще один вывод полученных результатов, по существу эквивалентный предыдущему, т. е. основанный на учете взаимодействия между частицами, но не кинетический, а чисто *статистический*, т. е. заключающийся в подсчете *вероятности* различных распределений, точнее числа эквивалентных способов, которыми рассматриваемое распределение может быть осуществлено. Равновесное распределение может быть определено при этом, как *наиболее вероятное*, т. е. осуществляющееся наибольшим числом способов при заданном числе частиц N и их общей энергии.

Подобный способ уже был применен нами в главе III при выводе распределения Больцмана для газа. Мы должны теперь видоизменить этот способ в соответствии с принципом обезлички.

Наша задача сводится к определению числа P различных способов, которыми можно распределить частицы газа между разными группами состояний $i=1, 2, 3, \ldots$, так, чтобы в i-ой группе, состоящей из g_i состояний, содержалось Q_i частиц. При этом должны быть соблюдены условия:

$$\sum_i Q_i = N \text{ и } \sum_i Q_i W_i = E, \tag{27}$$

из которых второе учитывает неявным образом возможность обмена энергии между частицами, т. е. их взаимодействие друг с другом.

Искомое число способов P должно равняться произведению чисел P_i, относящихся к различным группам состояний.

В случае частиц, подчиняющихся принципу Паули, мы имеем, очевидно,

$$P_i = \frac{g_i}{Q_i!\,(g_i - Q_i)!}, \tag{27a}$$

т. е. число различных распределений Q_i частиц между g_i различными состояниями ($g_i \geqslant Q_i$) по одной (максимально) в каждом из этих состояний, должно равняться числу сочетаний из g_i состояний по Q_i. Заметим, что при этом мы перетасовываем не частицы между разными состояниями, как это делается в классической статистике, но переставляем между собой вакантные и занятые (одной частицей) состояния.

В случае частиц, не подчиняющихся принципу Паули, определение числа P_i можно, по Бриллюэну, произвести следующим наглядным образом. Представим себе ряд g_i перегородок, отделяющих различные состояния i-ой группы друг от друга. Слева от первой перегородки поместим одну за другой частицы, находящиеся в первом состоянии; между первой и второй перегородками — частицы, находящиеся во втором состоянии, и т. д.; наконец, между $(g_i - 1)$-ой и последней g_i-ой перегородкой поместим, также одну за другой, частицы, находящиеся в g_i-ом состоянии. Мы получим, таким образом, ряд, состоящий из $Q_i + g_i$ предметов — частиц и перегородок. Этот ряд заканчивается определенной g_i-ой перегородкой, которую мы не будем трогать. Все же остальные «предметы» мы можем переставлять одни на места других. При этом искомое число P_i может быть определено, как число различных перестановок между частицами и перегородками. Для того чтобы найти это число, нужно, очевидно, разделить общее число перестановок между всеми (подвижными) предметами $(Q_i + g_i - 1)!$ на число перестановок между частицами Q_i (в соответствии с принципом обезлички) и на число перестановок между $g_i - 1$ перегородками. Мы получаем, таким образом,

$$P_i = \frac{(Q_i + g_i - 1)!}{Q_i!\,(g_i - 1)!}. \tag{27b}$$

Наша задача сводится теперь к определению максимума произведения $\prod_i P_i$, или, что то же самое, суммы $\sum_i \lg P_i$ при условиях (27).

Пользуясь тем же методом, который был применен нами в § 3 главы III, мы приходим к вариационному уравнению:

$$\sum_i \left(\frac{d \lg P_i}{dQ_i} - \lambda - \rho W_i\right) \delta Q_i = 0,$$

эквивалентному равенствам

$$\frac{d \lg P_i}{dQ_i} - \lambda - \rho W_i = 0, \tag{28}$$

где λ и ρ — постоянные (лагранжевы множители).

Полагая

$$\lg Q_i! = \sum_1^{Q_i} \lg x \approx \int_0^{Q_i} \lg x \, dx = Q_i (\lg Q_i - 1)$$

и точно также

$$\lg (g_i \pm Q_i)! = (g_i \pm Q_i) [\lg (g_i \pm Q_i) - 1],$$

и замечая далее, что

$$\frac{d \lg Q_i!}{d Q_i} = \lg Q_i, \quad \frac{d}{d Q_i} \lg (g_i \pm Q_i)! = \pm \lg (g_i \pm Q_i),$$

получаем в случае статистики Ферми:

$$\lg \frac{Q_i}{g_i - Q_i} + \lambda + \rho W_i = 0,$$

т. е:

$$Q_i = \frac{g_i}{e^{\lambda + \rho W_i} + 1}, \tag{28a}$$

а в случае статистики Бозе:

$$\lg \frac{Q_i}{Q_i + g_i - 1} + \lambda + \rho W_i = 0,$$

т. е.

$$Q_i = \frac{g_i - 1}{e^{\lambda + \rho W_i} - 1}.$$

или, при условии $g_i \gg 1$,

$$Q_i = \frac{g_i}{e^{\lambda + \rho W_i} - 1}. \tag{28b}$$

Эти формулы совпадают с теми, которые были получены в предыдущем параграфе $\left(\frac{Q_i}{g_i} = \overline{N}_i\right)$.

§ 5. Предельные формы законов квантовой статистики для идеального газа.

Классический закон распределения Больцмана можно рассматривать, как предельную форму, к которой стремятся оба квантовых закона распределения — закон Бозе — Эйнштейна, выражаемый формулой (28b)

или (21а), и закон Паули — Ферми, выражаемый формулой (28а) или (20а) — при увеличении параметра λ. В самом деле, при достаточно больших значениях этого параметра все три закона принимают один и тот же вид:

$$\overline{N}_k = e^{-\lambda-\rho W_k}. \tag{29}$$

Для численно малых значений λ (этот параметр может быть, вообще говоря, как положительным, так и отрицательным) рассматриваемые три закона распределения оказываются существенно различными. Различие между ними может быть формулировано следующим образом: *концентрация частиц в состояниях с наименьшей энергией в классическом распределении меньше, чем в распределении симметричного типа* (Бозе — Эйнштейна), и больше, чем в распределении антисимметричного типа (Паули — Ферми).

На практике система частиц, образующих идеальный газ, характеризуется обычно не параметром λ, а общим числом частиц $N = \sum N_k$ (или θ). Параметр λ оказывается при этом функцией от N и θ, различной для распределений различного типа или, как говорится, различных «статистик» и имеет, вообще говоря, весьма сложный вид. Эта функция может быть точно вычислена лишь в случае очень высоких или, наоборот, очень низких температур.

Если температура очень высока, т. е. параметр ρ очень мал, то частицы должны быть распределены в очень широком промежутке состояний, простирающихся от нормального состояния вплоть до таких состояний, для которых значение

$$\rho W_k = \frac{W_k}{\theta}$$

или, вернее, разность между этим значением и значением, соответствующим нормальному состоянию ($W = W_0 =$ минимум), становится сравнимой с единицей. Отсюда вытекает, что средние значения $\overline{N}_k$ для каждого из этих состояний должны быть очень малы (если только число частиц N не слишком велико) и, следовательно, параметр λ очень велик. «Квантовые» законы распределения, которые могут быть представлены формулой:

$$\overline{N}_k = \frac{1}{e^{\lambda+\rho W_k} \pm 1} \tag{29а}$$

должны при этом сводиться к классической форме (29), так что параметр λ может быть определен приближенно из уравнения:

$$e^{-\lambda} \sum_k e^{-\rho W_k} = N,$$

т. е.

$$\lambda = \lg \left[\frac{\sum_k e^{-\rho W_k}}{N} \right].$$

Если, наоборот, температура очень низка, т. е. ρ очень велико, то λ можно определить приближенной формулой:

$$\lambda = -\rho\mu,$$

где $\mu = W_{\min} (= W_0)$ — для распределения симметричного типа и $W_{\max}$ при абсолютном нуле температуры ($\rho = \infty$) — для распределения антисимметричного типа. В самом деле, подставляя предыдущее значение λ в (29а), получаем:

$$\overline{N}_k = \frac{1}{e^{\rho(W_k - \mu)} \pm 1}. \tag{29b}$$

В случае нижнего знака, соответствующего концентрации частиц в нижнем состоянии, мы получаем $\overline{N}_k = \infty$ при $W_k = W_0$ и $N_k \approx 0$ при $W_k > W_0$. В случае же верхнего знака, соответствующего (при $\rho = \infty$) равномерному распределению всех N частиц между нижними состояниями (см. § 4 главы XVII), мы получаем $\overline{N}_k = 1$ при $W_k < \mu$ и $N_k = 0$ при $W_k > \mu$.

Следует заметить, что параметр λ стремится к «классическому» виду не только при очень высоких температурах, но также при сравнительно малых значениях N (или точнее $\frac{N}{V} = n$, где V — объем газа).

Средние значения чисел N_k очень малы в сравнении с единицей в обоих случаях, так что мы получаем для обоих квантовых распределений тот же самый закон (29), что и для классического. При малых значениях N оба квантовых распределения становятся одинаковыми, *оставаясь, однако, существенно отличными от классического*, поскольку они относятся к дискретному ряду квантованных состояний, а не к непрерывному ряду состояний, получающемуся в классической статистике.

Это различие становится особенно существенным при низкой температуре и постепенно исчезает по мере повышения ее. Действительно, при достаточно малых значениях ρ, т. е. достаточно высоких температурах, произведение ρW_k изменяется почти непрерывно, когда мы переходим от квантованных состояний с меньшей энергией к состояниям с большой энергией. Другими словами, величина ρW_k изменяется при этом так, как если бы ступеньки энергии были бесконечно малы или константа h бесконечно мала. Но, как мы видели, это практически эквивалентно замене квантовой теории классической.

Следует еще раз подчеркнуть, что классическая и квантовая статистика отличаются друг от друга двумя совершенно различными чертами: во-первых, определением индивидуальных состояний, и, во-вторых, определением коллективных состояний с точки зрения принципа обезлички. Первое из этих отличий существенно, если последовательные квантованные состояния лежат далеко друг от друга на шкале энергий или если температура низка; второе становится существенным, если число (точнее, концентрация) частиц очень велико.

Мы рассмотрели только что тот случай, когда N мало, тогда как ступеньки энергии остаются высокими. Здесь мы можем воспользоваться классическим законом распределения, но не имеем права заменять суммы $\sum_k e^{-\rho W_k}$ интегралами, как это делается в классической теории. Мы рассмотрим теперь другой случай «полуклассического» распределения, соответствующий большим значениям N, но малым значениям ступенек энергии $W_{k+1} - W_k$ (умноженным на ρ).

В этом случае мы должны сохранить характерную форму квантовых законов распределения, но можем заменить квантованные состояния соответствующими элементами объема классического фазового пространства. Если не делать отличия между обоими состояниями, связанными с различными значениями добавочного квантового числа, характеризующего ориентацию «оси» электронов или поляризацию фотонов, то число квантовых состояний, заключенных в фазовом объеме $d\gamma = \int \dots \int dx\, dy\, dz\, dg_x\, dg_y\, dg_z$ (для отдельной частицы) можно считать равным $\frac{2}{h^3} d\gamma$. Среднее число частиц, находящихся в случае стационарного распределения в классическом «интервале состояний» $d\gamma$, может быть, таким образом, представлено формулой

$$dN = \frac{2}{h^3} \frac{d\gamma}{e^{(\rho W - \mu)} \pm 1}, \tag{30}$$

причем энергию W можно рассматривать в этом случае как функцию переменных x, y, z, g_x, g_y, g_z. Оба знака в (30) относятся, так же как и прежде, к обоим типам квантовых распределений.

В случае идеального газа, заключенного в сосуде с объемом V, при отсутствии внешних сил можно положить

$$d\gamma = V dg_x\, dg_y\, dg_z, \tag{30a}$$

так как энергия W в этом случае зависит только от слагающих количества движения. Поскольку она является симметричной функцией этих слагающих, представляется удобным заменить «прямоугольный» элемент объема в пространстве импульсов $dg_x dg_y dg_z$ сферическим элементом объема, содержащим все значения количества движения в пределах между g и $g + dg$, независимо от его направления. Это дает:

$$d\gamma = 4\pi V g^2 dg. \tag{30b}$$

Для энергии W мы должны, вообще говоря, воспользоваться релятивистским выражением:

$$W = c\sqrt{(m \cdot c)^2 + g^2}$$

или, если большие скорости встречаются очень редко, — обычным нерелятивистским выражением.

$$W = \frac{1}{2m} g^2$$

(энергия покоя $m_0 c^2$ может быть опущена при этом, как несущественная константа).

Особенный интерес представляет случай электронного газа при абсолютном нуле температуры. В этом случае ($\rho = \infty$), как уже упоминалось выше, химический потенциал μ сводится к максимальному значению энергии электронов W. При этом под W подразумевается, вообще говоря, сумма кинетической энергии $\frac{1}{2m} g^2$ и потенциальной энергии $-e\varphi$ в некотором силовом поле — внешнем или самосогласованном. Так как химический потенциал μ представляет собой постоянную, не зависящую как от скоростей, так и от координат, то отсюда

вытекает, что при $T=0$ *максимальная* кинетическая энергия электрона в каждой точке пространства связана с его потенциальной энергией в этой точке соотношением:

$$\frac{1}{2m} g^2_{\max} - e\varphi = \mu = \text{const},$$

которое уже было введено нами без строгого обоснования в § 5 предыдущей главы и на котором основывается метод Томаса—Ферми для определения пространственного распределения электронов в вырожденном электронном газе.

§ 6. Свойства электронного газа в металлических телах при $T>0$

Как уже было отмечено выше, электронный газ в металлических телах (образованный совокупностью валентных или свободных электро-

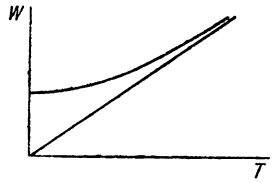


Рис. 51.

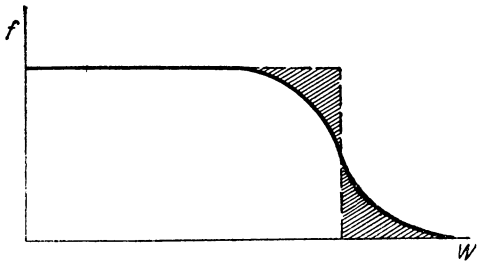


Рис. 52.

нов) остается «вырожденным» вплоть до температур в несколько тысяч и даже десятков тысяч градусов.

Это означает, что среднее значение кинетической энергии электронов остается в этих пределах практически независимым от температуры.

Мы обратимся теперь к вычислению ее зависимости от температуры в области низких и средних температур (до нескольких тысяч градусов), при которых тепловые свойства электронного газа остаются существенно отличными от тех, которые определяются классической статистикой.

Забегая несколько вперед, заметим, что зависимость средней энергии $\overline{W}=\frac{1}{2m}\overline{g^2}$ от температуры по сравнению с классическим выражением $\frac{3}{2}kT$ изображена графически на рис. 51. При достаточно высокой температуре величина W стремится асимптотически к классическому значению $\frac{3}{2}kT$. При более низких температурах, ее увеличение происходит тем медленнее, чем больше ее начальное значение.

При температурах, удовлетворяющих условию $kT \ll \mu$, выражение

$$f=\frac{1}{e^{\beta(W-\mu)}+1},$$

рассматриваемое как функция W, представляет собой практически прямую линию $f=1$, поскольку W заметно меньше, чем μ. Когда W

приближается к этому критическому значению, $f(W)$ начинает падать, становится равной $\frac{1}{2}$ при $W=\mu$ и стремится асимптотически к нулю, когда W увеличивается за пределы этого значения (рис. 52). Обе площади, заштрихованные на рис. 52, приблизительно равны, так как они представляют собой число электронов ΔN с энергией, близкой к μ, которые перемещаются из области $W<\mu$ в область $W>\mu$, по мере того как температура возрастает от нуля до данного значения. В самом деле, уравнение (30) в связи с соотношением

$$\frac{1}{m}gdg=dW$$

дает:

$$\Delta N=\frac{8\pi Vm}{h^3}\int_{\mu}^{\infty}\frac{gdW}{e^{\rho(W-\mu)}+1}=\frac{8\pi Vm}{h^3}\int_{0}^{\mu}gdW\left(1-\frac{1}{e^{\rho(W-\mu)}+1}\right), \qquad (31)$$

если общее число электронов N остается постоянным.

Мы можем заменить g в подъинтегральной функции через $g_{\max}$, так как разность $g-g_{\max}$ заметно отличается от нуля лишь при исчезающих значениях этой функции. Полагая $W-\mu=\xi$, мы должны иметь соотношение:

$$\int_{0}^{\infty}\frac{d\xi}{e^{\rho\xi}+1}=\int_{-\infty}^{0}\left(1-\frac{1}{e^{\rho\xi}+1}\right)d\xi, \qquad (31a)$$

которое легко проверяется, подтверждая правильность предыдущего утверждения. В самом деле, заменяя ξ во втором интеграле на $\xi'=-\xi$, имеем:

$$1-\frac{1}{e^{\rho\xi}+1}=\frac{e^{\rho\xi}}{e^{\rho\xi}+1}=\frac{1}{1+e^{-\rho\xi}}=\frac{1}{e^{\rho\xi'}+1},$$

так что

$$\int_{-\infty}^{0}\left(1-\frac{1}{e^{\rho\xi}+1}\right)d\xi=-\int_{\infty}^{0}\frac{1}{e^{\rho\xi'}+1}d\xi'=\int_{0}^{\infty}\frac{d\xi'}{e^{\rho\xi'}+1}.$$

Когда температура повышается, увеличение общей энергии ΔE электронного газа по отношению к значению E, соответствующему абсолютному нулю температуры, может быть представлено формулой:

$$\Delta E=\frac{8\pi Vm}{h^3}\left[\int_{0}^{\mu}Wg(f-1)\,dW+\int_{\mu}^{\infty}Wgf\,dW\right]$$

или приближенно

$$\Delta E\approx\frac{8\pi mg_{\max}V}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{0}(\mu+\xi)(f-1)\,d\xi+\int_{0}^{\infty}(\mu+\xi)f\,d\xi\right],$$

что в силу (31a) сводится к

$$\Delta E=\frac{16\pi Vmg_{\max}}{h^3}\int_{0}^{\infty}\frac{\xi d\xi}{e^{\rho\xi}+1}=\frac{16\pi Vmg_{\max}}{h^3\rho^2}\int_{0}^{\infty}\frac{\eta d\eta}{e^{\eta}+1}.$$

Интеграл $I=\int\frac{\eta d\eta}{e^{\eta}+1}$ может быть легко вычислен путем разложения знаменателя в ряд по формуле:

$$\frac{1}{e^{\eta}+1}=e^{-\eta}\,\frac{1}{1+e^{-\eta}}=e^{-\eta}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n e^{-n\eta}.$$

Это дает:

$$I=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(n+1)^2}=1-\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}-\ldots=\frac{\pi^2}{12}$$

Разделяя предыдущее выражение для ΔE на N и пользуясь формулой (15а) главы XVII, получаем в связи с равенствами:

$$\rho=\frac{1}{kT}\quad\text{и}\quad\frac{g_{\max}^2}{m}=2\mu,$$

$$\Delta\overline{W}=\frac{\pi^2}{4\mu}k^2T^2. \tag{32}$$

Таким образом, теплоемкость электронного газа, отнесенная к одному электрону, равна:

$$c_e=\frac{\pi^2}{2\mu}k^2T. \tag{32а}$$

Она исчезает при $T=0$ и чрезвычайно мала по сравнению с классическим значением $\frac{3}{2}k$ при обычных температурах при $\left(T=273\right.$ отношение $\frac{c_e}{\frac{3}{2}k}$ порядка $\left.\frac{1}{100}\right)$.

Принимая во внимание, что теплоемкость при постоянном объеме может быть выражена через энтропию S по формуле $c=T\frac{\partial S}{\partial T}$ и что при $T=0$ энтропия обращается в нуль, мы получаем для энтропии электронного газа, при не слишком высоких температурах, выражение, *в точности совпадающее с теплоемкостью* (32а). Далее, по формуле $S=-\frac{\partial F}{\partial T}$, в связи с условием $F=E_0$ при $T=0$, мы получаем следующее выражение для свободной энергии, отнесенной к одному электрону:

$$F=\frac{3}{5}\mu-\frac{\pi^2}{4\mu}k^2T^2. \tag{32b}$$

Это выражение можно было бы, разумеется, вывести непосредственно из общего определения свободной энергии по формуле:

$$F=-\frac{kT}{N}\lg\sum_{\alpha}e^{-\frac{E_\alpha}{0}},$$

где правая часть разделена на число частиц, так как значение F отнесено к одной частице.

В рассматриваемом случае мы имеем, согласно (21),

$$\lg \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{\theta}} = \frac{2V}{h^3} \int \lg \left(1 + e^{-\frac{W-\mu}{kT}}\right) d\omega,$$

где $d\omega = dg_x\, dg_y\, dg_z$, т. е., следовательно,

$$F = -\frac{2kT}{h^3 n} \int \lg \left(1 + e^{-\frac{W-\mu}{kT}}\right) d\omega \qquad \left(n = \frac{N}{V}\right), \tag{33}$$

причем «химический потенциал» μ определяется из условия:

$$\frac{2}{h^3 n} \int \frac{d\omega}{e^{\frac{W-\mu}{kT}} + 1} = 1. \tag{33a}$$

С последним интегралом нам только что пришлось иметь дело при вычислении теплоемкости электронного газа. При этом мы не учитывали зависимости μ от T, подразумевая под μ значение химического потенциала при $T = 0$.

Это значение мы будем в дальнейшем обозначать через μ_0 и соответственно этому перепишем формулу (32b) в виде:

$$F = \frac{3}{5}\mu_0 - \frac{\pi^2}{4\mu_0} k^2 T^2. \tag{32c}$$

Для определения зависимости μ от T мы воспользуемся не формулой (33a), а соотношением:

$$\mu = F + \frac{pV}{N}, \tag{34}$$

представляющим собой известное соотношение между термодинамическим потенциалом $\Phi = N\mu$ и свободной энергией NF. При этом давление электронного газа p определяется формулой

$$p = -N \frac{\partial F}{\partial V}. \tag{34a}$$

Полагая в (32c) $\mu_0 = \frac{1}{2}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{c}{V^{\frac{2}{3}}}$, где $c = \frac{1}{2}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}$, и замечая, что $\frac{\partial \mu_0}{\partial V} = -\frac{2}{3}\frac{\mu_0}{V}$, получаем:

$$p = n\left(\frac{2}{5}\mu_0 + \frac{1}{6}\frac{\pi^2}{\mu_0} k^2 T^2\right). \tag{35}$$

Сравнивая эту формулу с формулой (32) и вспоминая, что среднее значение энергии электронов при $T = 0$ равно $\frac{3}{5}\mu_0$, приходим к соотношению

$$p = \frac{2}{3} n\overline{W} \quad \text{или} \quad pV = \frac{2}{3} E, \tag{35a}$$

где $E=NW$ — энергия всего газа. Заметим, что последние две формулы относятся к любому газу, совершенно независимо от «статистики», т. е. от закона распределения скоростей [1] (ср. § 3 главы II).

Возвращаясь к соотношению (34) и подставляя в него выражение (35) для p и (32c) для F, получаем:

$$\mu(T)=\mu_0-\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\mu_0} \tag{35b}$$

К тому же результату приводит непосредственное определение $\mu(T)$ по формуле (35a).[2]

Следует помнить, что предыдущие результаты справедливы лишь постольку, поскольку ступени энергии между последовательными квантованными состояниями малы по сравнению с kT. Только в этом случае суммы, распространенные по этим состояниям, могут быть заменены интегралами по фазовому пространству. Легко показать, что это условие удовлетворяется не только при обычных, но и при очень низких температурах. Приближенное определение величины ступеней энергии получается путем разделения максимальной энергии μ на общее число ступеней, которое равно половине числа электронов N. Так как μ не зависит от общего числа электронов N, но только лишь от их концентрации $n=\frac{N}{V}$, мы видим, что ступени энергии в электронном газе при данном N тем меньше, чем больше объем V металлического тела, содержащего электронный газ. Отношение $\frac{2\mu}{N}$ к kT даже при $\frac{\mu}{kT}=1000$ должно быть чрезвычайно мало для металлических тел обыкновенного размера, так как число электронов N даже в случае самых маленьких кристалликов — порядка 10^{10}.

До сих пор мы предполагали, что внутри металла взаимодействие свободных электронов друг с другом в точности компенсируется их взаимодействием с атомами (положительными ионами). В действительности подобная компенсация может осуществляться лишь более или менее приближенно. Нарушения этой компенсации должны приводить с точки зрения классической механики к нарушениям простого прямолинейного и равномерного движения электронов. Эти нарушения можно описать, так же как и в случае обыкновенного газа, путем замены идеальной прямолинейной траектории каждой частицы *ломаной линией* и охарактеризовать количественно средней длиной ее прямолинейных зигзагов, которую мы будем называть «средней длиной свободного пробега» и обозначать буквой l.

Представление о том, что «свободные электроны» в металлическом теле можно трактовать, как частицы идеального газа, испытывающие столкновения с атомами тела, было впервые введено Друде. Это представление являлось вначале чрезвычайно смутным и наивным, поскольку

---

[1] При $T=0$ давление p сводится к значению $-\frac{\partial E}{\partial V}$, которое уже было рассмотрено нами в § 5 предыдущей главы, в связи с вопросом о плотности и сжимаемости металлов.

[2] Строго говоря, в формулах (32) и (32a) под μ следует подразумевать выражение (35b). Однако с точностью до членов высшего порядка малости относительно $\frac{kT}{\mu_0}$ можно в этих формулах заменить μ на μ_0.

вопрос о числе свободных электронов, а также о средней длине их свободного пробега оставался открытым, а движение их отождествлялось с движением частиц обыкновенного газа, на которые между двумя столкновениями не действуют никакие силы (при отсутствии внешнего электрического поля). Далее, в теории Друде предполагалось, что распределение скоростей между электронами определяется законом Максвелла, так что их средняя кинетическая энергия равна $\frac{3}{2}kT$.

Как было показано выше, это классическое представление об электронном газе должно быть существенным образом видоизменено для того, чтобы его можно было сохранить в современной квантовой теории. В этой теории число свободных электронов в единице объема является вполне определенным — равным произведению числа атомов на их валентность. Далее, закон распределения Максвелла заменяется законом распределения Ферми. С этими изменениями теория электронного газа может быть успешно применена, как было показано Зоммерфельдом, не только к таким явлениям, которые не содержат эффектов столкновений, но и к таким, которые от них зависят, как, например, прохождение электрического тока и распространение тепла в металлических телах.

Мы будем предполагать (следуя Друде), что каждое столкновение электрона приводит к совершенно неправильному изменению направления его скорости и к восстановлению среднего ее значения, если последнее было изменено действием внешних электрических сил. Это обозначает, что дополнительная кинетическая энергия, сообщенная электрону этими силами, должна в среднем целиком передаваться атомам, участвующим в столкновении. Эта дополнительная энергия чрезвычайно мала по сравнению со средней кинетической энергией электрона, так что время τ, в течение которого она накапливается, можно отождествить с отношением $\frac{l}{v}$, где v — скорость «невозмущенного движения» электрона.

При этих условиях электропроводность металла может быть очень легко и наиболее просто вычислена следующим способом, указанным Друде и основанным на рассмотрении движения *отдельных* электронов. Под влиянием внешнего однородного электрического поля E электроны, движущиеся нормально (т. е. в отсутствии E) со скоростью v, приобретают между двумя последовательными столкновениями добавочную скорость в направлении E, равную $\frac{\varepsilon E}{m}\tau = \frac{\varepsilon E}{m}\frac{l}{v}$. Среднее значение этой добавочной скорости, для данного значения нормальной — равно, таким образом, $\frac{1}{2}\frac{\varepsilon El}{mv}$. Усредняя его по всем значениям v и умножая на число электронов в единице объема n и на заряд электрона ε, мы получим количество электричества, переносимое электронами в единицу времени через единицу площади в направлении приложенного поля, т. е. плотность тока $j = \sigma E$, где σ — удельная электропроводность. Для последней, таким образом, получается выражение

$$\sigma = \frac{n\varepsilon^2 l}{2m}\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} \tag{36}$$

Так как в металлическом теле распределение скоростей между электронами практически независимо от температуры, то мы можем

вычислить среднее значение v^{-1} или $\frac{1}{g}$ для абсолютного нуля температуры с помощью общей формулы

$$\overline{F(g)} = \frac{\int_0^{g_{max}} F(g)\, g^2\, dg}{\int_0^{g_{max}} g^2\, dg},$$

где g_{max} — максимальное значение $g = mv$ при $T = 0$, определяемое формулой $g_{max}^2 = 2m\mu$. Мы получаем, таким образом,

$$\overline{\left(\frac{1}{g}\right)} = \frac{3}{2}\frac{1}{g_{max}}$$

и, следовательно,

$$\sigma = \frac{3}{4}\frac{ne^2 l}{g_0} = \frac{3}{4}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{n^{\frac{3}{2}}\varepsilon^2}{h}\, l. \tag{36a}$$

Полагая здесь $n = 10^{22}$ *см*$^{-3}$, мы получаем удовлетворительное согласие с опытными данными, если для обыкновенных температур длину свободного пробега l считать равной, примерно, 10^{-6} *см*.

Как хорошо известно, металлические тела отличаются не только своей электропроводностью, но также своей исключительно высокой *теплопроводностью*. Обе проводимости оказываются пропорциональными друг к другу. Этот результат, образующий содержание закона Видемана — Франца, был интерпретирован Друде на основе его теории, которая может быть легко применена к вычислению теплопроводности, если считать, что в металлическом теле тепловая энергия, так же как электрический заряд, переносится свободными электронами. Следуя схеме обычной кинетической теории газов, мы можем определить теплопроводность металла формулой

$$\varkappa = Dnc = \frac{1}{3} l\bar{v} nc, \tag{37}$$

где c — удельная теплоемкость, отнесенная к одному электрону, а $D = \frac{1}{3} l\bar{v}$ — коэффициент диффузии. Согласно теории Друде, т. е. классической статистической механике, теплоемкость c должна равняться $\frac{3}{2} k$. Составляя отношение $\frac{\varkappa}{\sigma}$ и отождествляя отношение $\frac{\bar{v}}{\overline{v^{-1}}} c\overline{v^2}$ (что, конечно, не вполне точно), получаем

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 3\left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2 T. \tag{37a}$$

Эта формула, выведенная Друде, находится в прекрасном согласии с экспериментальными данными. Если при вычислении $\bar{v}$ и $\overline{v^{-1}}$ воспользоваться максвелловским законом распределения скоростей, то, полагая для краткости $\frac{m}{2kT} = \alpha$, получаем

$$\bar{v}=\frac{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^3\,dv}{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^2\,dv}=\frac{1}{\sqrt{\pi\alpha}};\qquad \overline{v^{-1}}=\frac{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v\,dv}{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^2\,dv}=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}},$$

откуда

$$\frac{\bar{v}}{\overline{v^{-1}}}=\frac{1}{\alpha}=\frac{2kT}{m}$$

и, следовательно,

$$\frac{\varkappa}{\sigma}=2\left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2 T. \tag{37b}$$

Эта формула была получена Лорентцом (более сложным методом). Поскольку дело касается численного коэффициента, она находится в худшем согласии с опытными данными, чем формула Друде (37a).

Замечательно, что замена классической статистики статистикой Паули и Ферми не изменяет сколько-нибудь существенным образом результата Друде (который по существу, конечно, неправилен с точки зрения своего теоретического обоснования). Именно, мы имеем в этом случае, согласно (32a)

$$c=\frac{\pi^2 k^2 T}{2\mu}=\frac{\pi^2 k^2 T}{m v^2_{\max}},$$

и далее

$$\frac{\bar{v}}{\overline{v^{-1}}}=\frac{\int_0^{v_{\max}} v^3\,dv}{\int_0^{v_{\max}} v\,dv}=\frac{1}{2}v^2_{\max},$$

откуда следует

$$\frac{\varkappa}{\sigma}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2 T \tag{37c}$$

Эта формула была получена Зоммерфельдом в 1927 г. Любопытно, что температура T в случае квантовой статистики входит в отношение обеих проводимостей не через кинетическую энергию электрона, как в теории Друде—Лорентца, а через теплоемкость c.

Зоммерфельдова теория электрической и тепловой проводимости металла является неполной постольку, поскольку она не пытается определить среднюю длину свободного пробега l электронов. Пока эта величина остается неопределенной, мы не можем ничего сказать относительно абсолютного значения электропроводности и ее зависимости от температуры (все остальные величины, входящие в выражение (36) для σ, практически не зависят от температуры). Рациональное определение средней длины свободного пробега l может быть элементарно выполнено с помощью волновой механики на основании следующих соображений.

Представим себе пучек катодных лучей, распространяющихся в направлении оси x в каком-нибудь металлическом теле. Если мы хотим говорить о средней длине свободного пробега, мы должны рассматривать эти лучи с корпускулярной точки зрения, т. е. как

поток электронов, имеющих некоторую вероятность $\frac{dx}{l}$ отклониться от первоначального направления движения на расстоянии dx их пути. Если, следовательно, через единицу площади на некотором расстоянии x проходит I электронов, то число электронов, которые испытывают столкновение между x и $x+dx$ будет равно $I\frac{dx}{l}$, причем это выражение можно приравнять уменьшению числа электронов, проходящих без отклонения расстояние x или большее. Мы получаем, таким образом, уравнение

$$-dI = I\frac{dx}{l} \quad \text{или} \quad I = I_0 e^{-x/l}. \tag{38}$$

Это — хорошо известная формула Клаузиуса, выведенная нами в главе XII для столкновений молекул обыкновенного газа. Множитель $e^{-x/l}$ можно интерпретировать, как вероятность того, что электрон пройдет без отклонения расстояние, равное или большее x.

Совершенно сходная формула описывает уменьшение интенсивности пучка *световых лучей*, распространяющихся через тело, которое их поглощает или рассеивает. Она может также применяться к распространению катодных лучей, рассматриваемых с точки зрения волновой теории, причем интенсивность волн, измеряемая величиной $\psi\psi^*$, умноженная на скорость, представляет собой волновой эквивалент вероятного числа электронов, проходящих через единицу площади в единицу времени. Как было показано выше, отклонение электрона, т. е. изменение его импульса может иметь значение для создания электрического сопротивления лишь в том случае, если оно связано с изменением (в среднем, с уменьшением) кинетической энергии. Волномеханический эквивалент этого комбинированного процесса (который может точно также иметь место и в случае света) представляет собой *рассеяние* волн, т. е. неправильное изменение их волнового вектора, сопровождаемое незначительным изменением (в среднем, уменьшением) *частоты*. Оставляя в стороне изменение частоты, мы можем измерять степень рассеивания некоторым коэффициентом затухания или рассеивания s, который измеряет уменьшение интенсивности I, как функцию расстояния x, пройденного лучами, по формуле

$$I = I_0 e^{-sx}. \tag{38a}$$

Сравнивая это уравнение с (38), получаем соотношение

$$l = s^{-1}, \tag{38b}$$

которое показывает, что длина свободного пробега электронов может быть определена в терминах волновой теории как обратное значение коэффициента затухания (рассеяния) соответствующих волн.

Этот коэффициент рассеяния может быть вычислен для электронных волн таким же образом, как и для волн световых. Рассеяние света при распространении его в прозрачных телах зависит, как известно, от присутствия очень мелких неоднородностей, линейные размеры которых того же порядка величины, как и длина световых волн. Эти неоднородности могут быть приписаны либо неправильно расположенным посторонним частицам (как, например, частицы пыли в воздухе), либо же недостаточной правильности в распределении

частиц самой среды. В последнем случае недостаток правильности связан с неправильным изменением или флюктуацией концентрации атомов как во времени, так и в пространстве. Так как показатель преломления световых лучей увеличивается с плотностью, то изменение последней от одной точки к другой обусловливает естественную неоднородность тела, которую можно рассматривать, как непосредственную причину светорассеяния (см. главу XVI, § 8).

В случае катодных волн большой длины, т. е. большой в сравнении с расстоянием между соседними атомами рассматриваемого тела, это рассеяние должно быть совершенно сходным с эффектом Тиндаля для обыкновенных световых волн в прозрачных телах. Вследствие флюктуаций плотности, зависящих от теплового движения, эти тела приобретают неоднородность, или «мутность», выражающуюся в появлении диффузно-рассеянного света, с одной стороны, и кажущегося поглощения первичных световых лучей, согласно уравнению (38а), — с другой.

Это уравнение может быть также применено к рассеянию рентгеновых лучей, длина волны которых того же порядка величины или еще меньше, чем междуатомные расстояния. В этом случае, однако, рассеяние может быть приписано атомной структуре тела, которая сама будет проявляться, как неоднородность, поскольку атомы не расположены с идеальной правильностью.

Как мы видели выше, наиболее быстрым электронам в металлическом теле при абсолютном нуле температуры соответствует длина волны того же порядка величины, как и междуатомные расстояния $\lambda = 5 \cdot 10^{-8}$ *см* (в случае натрия она, примерно, вдвое больше расстояния между соседними атомами). Соответственно этому, подобные катодные волны в отношении своего рассеяния должны быть уподоблены скорее мягким рентгеновым лучам, нежели лучам обыкновенного света. Для простоты, однако, мы будем рассматривать рассеяние электронных волн в металле, как процесс, аналогичный обыкновенному тиндалевскому эффекту, не принимая в расчет несколько необычные условия, в которых находятся наиболее короткие катодные волны.

Обозначим через s_1 относительную интенсивность световых волн или катодных лучей, рассеиваемых во всех направлениях *отдельным* атомом под влиянием первичных волн, амплитуду которых мы примем равной единице. Обозначим, далее, через N_a число атомов в данном объеме V, малом по сравнению с длиной волны. Поскольку при этом условии вторичные волны, рассеянные всеми атомами, находятся в приблизительно одинаковой фазе, их амплитуды должны арифметически складываться, причем результирующая амплитуда оказывается пропорциональной числу атомов N_a и, следовательно, полная интенсивность рассеянного света, равной $s_1 N_a^2$.

Здесь, однако, нас интересует лишь та часть этой интенсивности, которая соответствует *неправильным* колебаниям числа N_a (во времени и пространстве, т. е. от одного элементарного объема V к другому), относительно его среднего значения $\overline{N_a}$. Эти неправильные колебания или флюктуации проявляются в форме неправильно рассеянных волн, тогда как остальная часть, соответствующая среднему значению $\overline{N_a}$, образует правильно распространяющиеся и, в частности, плоские волны. Таким образом, неправильно рассеянная часть интенсивности определяется формулой $s_1 \overline{(N_a - \overline{N_a})^2}$. Обозначив концентрацию

атомов в элементе объема V, т. е. отношение $\frac{N_a}{V}$ через n_a, а среднее ее значение $\bar{n}_a$, мы получаем, таким образом, для полной интенсивности диффузно-рассеянных лучей в элементе объема V, выражение

$$\overline{s_1 (n_a - \bar{n}_a)^2 V^2}.$$

Умножая это выражение на число подобных элементов в единице объема, т. е. на $\frac{1}{V}$, мы получаем коэффициент рассеяния фигурирующий в уравнении (38а):

$$s = s_1 \overline{(\Delta n_a)^2} \cdot V \tag{39}$$

Следует отметить, что в случае очень коротких катодных волн или рентгеновых лучей, длина волны которых того же порядка величины (или еще меньше), что и междуатомные расстояния, вместо (39) получается следующая простая формула:

$$s = s_1 \bar{n}_a, \tag{39а}$$

которая соответствует полной некогерентности вторичных волн, рассеиваемых отдельными атомами.

В случае обычного света или катодных волн сравнительно большой длины, уменьшение коэффициента s с понижением температуры непосредственно вытекает из уравнения (35), так как флюктуации концентрации, поскольку они зависят от теплового движения, исчезают при очень низкой температуре. Интересно отметить, что оба уравнения (39) и (39а) дают один и тот же результат в применении к газам. В самом деле, так как в этом случае атомы не зависят друг от друга, мы можем вычислить среднее значение квадратичной флюктуации $\overline{(\Delta n_a)^2}$ с помощью формулы

$$\overline{(\Delta N_a)^2} = \bar{N}_a \quad \text{или} \quad \overline{(\Delta n_a)^2} V = \bar{n}_a,$$

так что уравнение (39) сводится к (39а).

В случае пучка сравнительно медленных катодных лучей, проходящих через газообразное тело, средняя длина свободного пути может быть определена с помощью формулы

$$l = \frac{1}{\pi a^2 \bar{n}_a},$$

где a — обычный «радиус» атома, который можно рассматривать как постоянную порядка 10^{-8} *см*. Заменяя πa^2 на s_1, мы получаем, таким образом,

$$l = \frac{1}{s_1 \bar{n}_a}.$$

Коэффициент s_1 может быть определен соответственно этому как *эффективное сечение изолированного атома* в случае столкновения со сравнительно медленным электроном.

Выражение (39) для s может быть переписано в виде

$$s = \pi a_1^2 \bar{n}_a,$$

соответствующем эффективному атомному радиусу, определяемому формулой

$$a_1^2 = a^2 \overline{(\Delta n_a)^2} \cdot \frac{V}{\bar{n}_a} \cdot \tag{40}$$

Таким образом, мы можем в случае жидкого или твердого металла пользоваться той же картиной процесса столкновения, как и в случае металлического пара, если истинное сечение изолированного атома заменить *эффективным* или *кажущимся* сечением, которое, вообще говоря, гораздо меньше и зависит от температуры.

Его зависимость от температуры может быть определена с помощью следующей формулы:

$$\overline{(\Delta n_a)^2} V = \bar{n}_a^2 \cdot \frac{kT}{K}, \tag{40a}$$

выведенной нами в § 8 главы XVI (K представляет собой модуль сжимаемости тела).

Подставляя это выражение в (40), получаем:

$$\frac{a_1^2}{a^2} = \frac{\bar{n}_a kT}{K} \cdot \tag{40b}$$

В случае натрия при комнатной температуре это дает

$$\frac{a_1^2}{a^2} \approx 10^{-2},$$

т. е. кажущийся радиус атома оказывается в 10 раз меньше, чем истинный.

Следует отметить, что этот кажущийся радиус можно отождествить со средней величиной *амплитуды тепловых колебаний атомов* около их положений равновесия. В самом деле, согласно определению модуля сжимаемости K, выражение $\frac{Ka_1^2}{n_a a^2}$ представляет собой, приближенно, потенциальную энергию атома, смещенного из своего положения равновесия на расстояние a_1. Приравнивая эту энергию величине kT, т. е. среднему значению потенциальной энергии при температуре T, мы получаем соотношение (40b).

Подставляя (40a) в (39) и заменяя коэффициент s его обратным значением, мы получаем следующее выражение для средней длины свободного пробега электронов в металлическом теле:

$$l = \frac{K}{s_1 n_a^2 kT} \cdot \tag{41}$$

При этом *значение электропроводности, определяемое уравнением* (36a), *оказывается обратно пропорциональным абсолютной температуре* — результат, который находится в полном согласии с опытными данными, в случае обычных и более высоких температур (ниже точки плавления). При температуре $T = 300°$ величина l численно равна 10^{-6} *см*. Как указано выше, это приводит к значениям электропроводности правильного порядка величины.

Приведенная теория далее подтверждается следующими двумя хорошо известными экспериментальными фактами, а именно — доба-

вочным электрическим сопротивлением металлов, содержащих небольшое количество примесей какого-либо рода и увеличением сопротивления при переходе из твердого (кристаллического) состояния в жидкое.

Согласно волномеханическим представлениям, примеси должны сообщать металлу свойства неоднородной среды по отношению к распространению электронных волн даже при температуре абсолютного нуля и, таким образом, увеличить коэффициент рассеяния этих волн s на величину Δs. Последняя пропорциональна концентрации примесей и практически не зависит ни от их химической природы, ни от температуры. В частности, эти примеси могут представлять собой атомы еще лучше проводящего металла. Именно это и наблюдается на опыте (правило Матиссена). Следует отметить, что относительная роль примесей возрастает с понижением температуры по мере того, как исчезает спонтанная неоднородность тела, зависящая от теплового движения.

Что касается увеличения электрического сопротивления в точке плавления (примерно в два раза), то оно представляется совершенно очевидным следствием исчезновения той правильности структуры, которая характеризует кристаллическое тело. Следует, однако, иметь в виду, что этот недостаток не повлиял бы на рассеяние электронных волн, если бы длина их была достаточно велика по сравнению с междуатомными расстояниями (как это имеет место в случае обыкновенного света). В этом случае увеличение коэффициента рассеяния s должно было бы целиком зависеть от уменьшения модуля сжимаемости K. Это заключение согласуется качественно с экспериментальными фактами в отношении величины скачка в точке плавления, Однако, в расплавленных металлах (за исключением щелочных) сопротивление возрастает медленнее, чем следовало бы ожидать, согласно вышеизложенной теории, а в некоторых случаях (жидкая ртуть при постоянном объеме) остается постоянным. Это «аномальное» поведение расплавленных металлов, повидимому, указывает на то, что в действительности мы имеем дело с электронными волнами, длина которых, по порядку величины, приближается к междуатомным расстояниям.

Рассеяние подобных коротких волн должно было бы происходить, приблизительно, таким же образом, как и рассеяние мягких рентгеновых лучей, причем соответствующая часть полного коэффициента рассеяния s должна зависеть от температуры в гораздо меньшей степени, чем та часть, которая соответствует электронным волнам большей длины.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением движения свободных электронов *внутри* металла.

При абсолютном нуле температуры электроны не могут вырваться наружу, так как их максимальная кинетическая энергия μ_0 меньше скачка потенциальной энергии U в поверхностном слое металла. Они могут, однако, вылетать самопроизвольно, если температура металла достаточно высока, так что заметная доля всех электронов обладает внутри металла кинетической энергией большей, нежели работа вылета U. Для того чтобы электрон мог выскочить через поверхность $x=0$, та часть его кинетической энергии, которая соответствует слагающей скорости по оси x, должна быть больше U, тогда как величина двух других слагающих скорости, параллельных плоскости $x=0$, не существенна.

Обозначая число электронов в единице объема, у которых слагающие импульсов лежат в определенных пределах, через $f dg_x dg_y dg_z$,

мы получаем, таким образом, для общего числа электронов, вылетающих из металла через единицу площади в единицу времени, выражение

$$I = \int_{g_x^0}^{\infty} \frac{g_x}{m} dg_x \int\int_{-\infty}^{+\infty} f dg_y dg_z, \tag{42}$$

где величина g_x^0 определяется формулой:

$$\frac{1}{2m}(g_x^0)^2 = U, \tag{42a}$$

а функция распределения f — формулой:

$$f = \frac{2}{h^3} \frac{1}{e^{\rho(W-\mu)} + 1} \quad \left(\rho = \frac{1}{kT}\right) \tag{42b}$$

Для не слишком высоких температур, вплоть до нескольких тысяч градусов, потенциал μ сохраняет приблизительно то же самое значение, что и при $T = 0$, т. е. остается равным максимальной кинетической энергии электронов (внутри металла) при температуре абсолютного нуля.

Полагая $W = W_x + W_r$, где $W_x = \frac{1}{2m} g_x^2$ — та часть кинетической энергии, которая соответствует слагающей скорости, перпендикулярной к поверхности, а $W_r = \frac{1}{2m}(g_y^2 + g_z^2)$ — часть, соответствующая движению, параллельному ей, и вводя в пространство импульсов цилиндрическую координатную систему с осью в направлении g_x, получаем:

$$\int\int_{+\infty}^{-\infty} f dg_y dg_z = 2\pi m \int_0^{\infty} f dW_r$$

и

$$I = 2\pi m \int_U^{\infty} dW_x \int_0^{\infty} f dW_r. \tag{43}$$

Интеграл

$$\int_0^{\infty} f dW_r = \frac{2}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{dW_r}{e^{\rho(W_r + W_x - \mu)} + 1}$$

легко берется с помощью подстановки

$$e^{\rho(W_r + W_x - \mu)} = \xi,$$

которая дает $dW_r = \frac{1}{\rho} \frac{d\xi}{\xi}$ и, следовательно,

$$\int_0^{\infty} f dW_r = \frac{2}{h^3 \rho} \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{d\xi}{\xi(\xi+1)} = \frac{2}{h^3 \rho} \lg \frac{\xi_0 + 1}{\xi_0} = \frac{2}{h^3 \rho} \lg (1 + \xi_0^{-1}), \tag{43a}$$

где

$$\xi_0 = e^{\rho(W_x - \mu)}. \tag{43b}$$

Для таких значений W_x, которые больше U, это выражение может быть чрезвычайно велико (разность $U-\mu$ равна по порядку величины нескольким вольтам, тогда как $kT=\frac{1}{\rho}$ даже для температуры в несколько тысяч градусов составляет всего лишь несколько десятых вольта). Мы можем, соответственно этому, при выполнении интегрирования в формуле (43) положить

$$\lg(1+\xi_0^{-1})=\xi_0^{-1}.$$

Таким образом, мы получаем выражение

$$I=\frac{4\pi m}{h^3\rho}e^{\rho\mu}\int_U^\infty e^{-\rho W_x}dW_x$$

или

$$I=\frac{4\pi m}{h^3}(kT)^2 e^{-\frac{U-\mu}{kT}}. \tag{44}$$

Это выражение, умноженное на заряд электрона, дает максимальное значение термоэлектронного тока из раскаленного металла. Этот ток был впервые открыт Эдисоном, в связи с его опытами над электрической лампочкой накаливания, и подробно изучен Ричардсоном, который получил для него из термодинамических соображений выражение

$$I_\varepsilon=AT^2 e^{-\frac{W}{kT}}\ (A=\text{const}),$$

эквивалентное формуле (44). Формула (44) была получена Зоммерфельдом. Теоретическое значение постоянной Ричардсона

$$A=\frac{4\pi mk^2\varepsilon}{h^3}$$

соответствует 120 амп. на квадратный сантиметр и приблизительно в два раза больше экспериментального значения. Это расхождение, как было показано Фаулером и Нордгеймом, может быть объяснено тем, что согласно волномеханической теории электроны обладают некоторой вероятностью (порядка половины) отразиться на поверхности металла, даже в том случае, когда они ударяются об нее с кинетической энергией, достаточной для выхода наружу. Наше первоначальное выражение (43) для I необходимо соответственно этому видоизменить путем умножения функции распределения f на коэффициент прозрачности D, который может быть определен, как некоторая функция от W_x. Мы получаем, таким образом, вместо (43)

$$I=2\pi m\int_0^\infty D(dW_x W_x)\int_0^\infty f(W_x+W_r)dW_r,$$

при чем $D=0$ для $W_x<0$

Мы не будем, однако, останавливаться, на более точном определении I.

§ 7. Квантовая теория теплового движения в твердых телах; «фононовый газ» и его взаимодействие с электронным газом в металлах

В главе XV было показано, что тепловое движение в простых (атомных) твердых телах может быть описано, с достаточным приближением, как результат суперпозиции большого числа упругих или звуковых волн, — продольных и поперечных.

Спектр этих звуковых волн, т. е. совокупность значений характеризующего их волнового вектора $\vec{\mathbf{k}}$, совершенно тождественен со спектром электронных волн, описывающих движение свободных электронов в том же самом теле (если последнее является металлом) при *температуре абсолютного* нуля, при условии, что число этих электронов в два раза больше, чем число атомов. Каждая из электронных волн соответствует при этом трем звуковым волнам с тем же самым волновым вектором, при чем одна из них является продольной волновой, а две другие — поперечными волнами, перпендикулярными к направлению распространения колебаний.

Это совпадение непосредственно вытекает из того обстоятельства, что оба типа волн, электронные и звуковые, рассматриваемые как стоячие волны, характеризуются практически тождественными пограничными условиями (поверхность тела можно при этом считать узловой поверхностью). Далее, в обоих случаях число различных волн одного и того же сорта (так называемые нормальные колебания) равно числу атомов N (в случае электронных волн при наличии двух электронов на атом и при абсолютном нуле температуры это вытекает из принципа Паули, а в случае звуковых волн — из того обстоятельства, что число нормальных типов колебаний должно равняться числу степеней свободы $3N$ всех атомов тела). Наконец, в обоих случаях спектр ограничивается лишь наиболее длинными волнами.

Таким образом, этот спектр должен простираться от практически исчезающего значения волнового числа вплоть до одного и того же максимального значения $\varkappa_0$, определяемого формулой:

$$\frac{4}{3}\pi\varkappa_0^3 = \frac{N_a}{V} = n_a. \tag{45}$$

Заменяя здесь $\varkappa$ на $\frac{g}{h}$, мы получаем соотношение (15) главы XVII.

Сходным образом для числа dN волн (нормальных колебаний определенного типа), волновое число которых лежит в данных пределах, мы получаем выражение:

$$dN = V\,4\pi\varkappa^2\,d\varkappa. \tag{45a}$$

В дебаевской теории каждая стоячая звуковая волна трактуется как гармонический осциллятор с определенной частотой $\nu_l = w_l\varkappa$ для продольных волн и $\nu_t = w_t\varkappa$ для обеих поперечных волн, где w_l и w_t — соответствующие скорости распространения волн. Движение каждого осциллятора квантуется далее, в том смысле, что энергия его считается равной целому кратному соответствующего кванта $h\nu$; по новой квантовой теории эти целые числа должны быть заменены полуцелыми. Число квантов энергии, связанных с каждой волной (каждым типом колебаний), определяется произвольно, тогда как вероятность того,

что при данной температуре T гармонический осциллятор с частотой ν имеет энергию $nh\nu$, определяется формулой Больцмана:

$$P = \text{const} \cdot e^{-\frac{nh\nu}{kT}}. \tag{46}$$

Среднее значение этой энергии равно, таким образом:

$$\overline{W}_\nu = h\nu \sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\alpha n} : \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n},$$

где $\alpha = \frac{h\nu}{kT}$, т. е.

$$\overline{W}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{46a}$$

Заменяя в (46) n на $n + \frac{1}{2}$, получаем, вместо (46a):

$$\overline{W}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu. \tag{46b}$$

Добавочный член в этой формуле $\frac{1}{2} h\nu$ называется «нулевой энергией» или энергией абсолютного нуля. Наличие этой энергии в последнее время удалось проверить экспериментально; например, по рассеянию рентгеновых лучей кристаллами в зависимости от температуры, а также, в некоторых случаях, по величине скрытой теплоты испарения (особенно наиболее легких тел, например, жидкого гелия или водорода).

Формулы (46a) и (46b) были впервые выведены Планком (в 1900 г.) в его известной теории теплового излучения, для материального гармонического осциллятора, погруженного в это излучение.

Дебай применил впоследствии эти формулы к гармоническим осцилляторам, соответствующим нормальным колебаниям (звуковым волнам), из которых слагается тепловое движение атомов в твердом теле. Следует, впрочем, заметить, что идея «квантования» атомных колебаний принадлежит не Дебаю, а Эйнштейну, который, однако, применил ее не к различным нормальным колебаниям твердого тела, как целого, а к колебаниям отдельных атомов, трактуя последние, как гармонические осцилляторы с одной и той же частотой колебаний ν_0.

При таких условиях полная энергия твердого тела, образованного совокупностью N атомов, должна сводиться к произведению выражения (46a) или (46b) на $3N$.

Заметим, что при достаточно высоких температурах, удовлетворяющих условию $kT \gg h\nu_0$, разность $e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1$ сводится практически к отношению $\frac{h\nu_0}{kT}$, а выражение (46a) — к классическому выражению для средней энергии гармонического осциллятора kT. Таким образом, в этом предельном случае теория Эйнштейна дает результаты, сов-

падающие с классической теорией, а также и с опытными фактами, выражаемыми законом Дюлонга и Пти (атомная теплоемкость твердых тел равна 6). В то время, однако, как по классической статистике теплоемкость твердых тел должна сохранять постоянное значение при любых температурах, опыт показывает, что при низких температурах она быстро уменьшается, стремясь к нулю при $T=0$ (рис. 53).

Это совершенно непонятное с классической точки зрения явление непосредственно объясняется с точки зрения квантовой теории и, в частности, теории Эйнштейна. Именно, при $kT \ll h\nu_0$ большинство гармонических осцилляторов, согласно формуле (46), должно находиться в состоянии с наинизшей энергией, так что возрастание энергии тела с повышением температуры остается в этих условиях весьма незначительным. Формула Эйнштейна для полной энергии тела

$$E=3NW\nu_0 \qquad (47)$$

сводится в этом случае к

$$E=3Nh\nu_0 e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}+\text{const} \qquad (47a)$$

и соответствует теплоемкости

$$c=\frac{dE}{dT}=3Nk\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}, \qquad (47b)$$

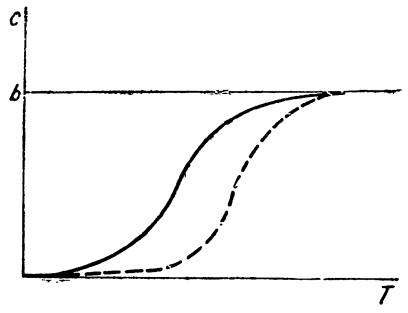


Рис. 53.

чрезвычайно быстро спадающей к нулю при понижении температуры (пунктирная кривая на рис. 53).

Это быстрое спадение начинается, примерно, при температуре $T_0=\frac{h\nu_0}{k}$, которая оказывается порядка комнатной температуры при $\nu_0 \approx 10^{13}$. Последняя цифра соответствует средней частоте атомных колебаний в твердом теле.

В действительности спадание теплоемкости начинается при более низких температурах и происходит гораздо менее стремительно, чем это требуется по теории Эйнштейна.

Это объясняется по Дебаю тем, что твердое тело представляет собой набор $3N$ осцилляторов с различными частотами — от максимальной частоты ν_0 порядка 10^{13} сек$^{-1}$ вплоть до обычных звуковых частот, соответствующих длинам волн, сравнимым с линейными размерами рассматриваемого тела. Чем меньше частота осциллятора ν, т. е., следовательно, чем меньше квант энергии колебаний $h\nu$, тем ниже та температура $T \sim \frac{h\nu}{k}$, при которой, этот осциллятор «замерзает», т. е. практически перестает возбуждаться и участвовать в тепловом движении.

Таким образом, в теории Дебая «замерзание» осцилляторов, соответствующих нормальным колебаниям твердого тела, происходит не сразу при одной и той же сравнительно высокой температуре, как это требуется теорией Эйнштейна, а постепенно: прежде всего отпадают осцилляторы с высокими частотами, затем с более низкими; наконец, вблизи абсолютного нуля остаются возбужденными лишь колебания с звуковой частотой. При этом мы не принимаем во вни-

мание «нулевой энергии» $\sum \frac{h\nu}{2}$, которая играет роль аддитивной постоянной и не обнаруживается вовсе в температурном ходе теплоемкости тела.

Пользуясь формулой (45а) для числа осцилляторов определенного типа (продольного или одного из двух поперечных), можно представить полную энергию твердого тела $E=\sum_{\nu} \bar{W}_{\nu}$ в виде интеграла:

$$E=V\int_0^{\varkappa_0}\left(\frac{hw_l\varkappa}{e^{\frac{hw_l\varkappa}{kT}}-1}+2\,\frac{hw_t\varkappa}{e^{\frac{hw_t\varkappa}{kT}}-1}\right)4\pi\varkappa^2 d\varkappa, \tag{48}$$

где верхний предел $\varkappa_0$ определяется формулой (45), причем первый член под знаком интеграла соответствует продольным, а второй поперечным волнам.

Следует отметить, что эта формула, резюмирующая теорию Дебая, относится, строго говоря, лишь к аморфным телам, так как в случае кристаллических тел скорость распространения волн зависит от *направления* их распространения. Далее, формула (48) при постоянных значениях w_l и w_t не учитывает *дисперсии* колебаний, т. е. зависимость скорости их распространения от волнового числа $\varkappa$. Наконец, эта формула не учитывает того, что разделение колебаний на продольные и поперечные не имеет смысла в области наиболее высоких частот, при которых резко сказывается дискретная, атомистическая структура тела.

Формулу (48) обычно заменяют более простой формулой, полагая $w_l=w_t=w=\text{const}$, что соответствует совпадению частот колебаний для продольных и поперечных волн одинаковой длины. Заменяя $\varkappa$ через $\frac{\nu}{w}$ мы получаем при этом (оставляя в стороне «нулевую энергию»)

$$E=\frac{12\pi V}{w^3}\int_0^{\nu_0}\frac{h\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}, \tag{48a}$$

где ν_0 — максимальная частота колебаний в акустическом спектре тела. Эта частота, как уже упоминалось выше, имеет порядок 10^{13} сек$^{-1}$.

Формулу (48а) можно переписать в виде:

$$E=\frac{12\pi Vh}{w^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4\int_0^{\frac{T_0}{T}}\frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi}-1}, \tag{48b}$$

где величина

$$T_0=\frac{h\nu_0}{k}$$

представляет собой так называемую «характеристическую температуру» рассматриваемого твердого тела.

При $T\gg T_0$, т. е. $\frac{T_0}{T}\ll 1$ знаменатель в подъинтегральной функции можно заменить через ξ; при этом интеграл сводится к

$$\int_0^{\frac{T_0}{T}}\xi^2 d\xi=\frac{1}{3}\left(\frac{T_0}{T}\right)^3$$

и формула (48b) принимает вид:

$$E=\frac{4\pi V\nu_0^3\,kT}{w^3}=4\pi V\varkappa_0^3\,kT$$

или, согласно (45),

$$E=3NkT,$$

т. е. мы получаем формулу классической теории.

В противоположном предельном случае, т. е. при $T\ll T_0$ верхний предел в интеграле (48b) можно заменить бесконечностью. При этом интеграл сводится к постоянному множителю порядка 1, и энергия оказывается пропорциональной четвертой степени абсолютной температуры:

$$E=AT^4, \tag{49}$$

Коэффициент пропорциональности равен

$$A=\frac{12\pi k^4 VI}{\omega^3 h^3},$$

где

$$I=\int_0^\infty \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi-1}.$$

Этот интеграл может быть вычислен таким же образом, как интеграл $I=\int_0^\infty \frac{\eta\,d\eta}{e^\eta+1}$, рассмотренный в предыдущем параграфе при выводе формулы (32).

Дифференцируя (49) по температуре, получаем теплоемкость твердого тела в области низких температур

$$c=4AT^3,$$

далее, по формуле $c=T\frac{\partial S}{\partial T}$, энтропию $S=\frac{4}{3}AT^3$ и, наконец, по формуле $S=-\frac{\partial F}{\partial T}$ свободную энергию:

$$F=-\frac{1}{3}AT^4. \tag{49a}$$

Заметим, что к выражениям (49) и (49a) нужно еще прибавить «нулевую энергию»:

$$E_0=\sum\frac{1}{2}h\nu=\frac{6\pi Vh}{w^3}\int_0^{\nu_0}\nu^3\,d\nu,$$

т. е.

$$E_0=\frac{3}{2}\pi\frac{V}{w^3}h\nu_0^4$$

или, согласно (45),

$$E_0=\frac{9}{8}Nh\nu_0. \tag{49b}$$

Эту формулу можно переписать в виде:

$$E_0 = 3N\frac{h\bar{\nu}}{2},$$

где $\bar{\nu} = \frac{3}{4}\nu_0$ — среднее значение частоты всего колебательного спектра тела.

Изложенные результаты относятся лишь к случаю простых (атомных) твердых тел и притом лишенных свободных электронов, т. е. неметаллов.

В случае металлов к энергии «акустических» колебаний атомной решетки необходимо еще прибавить тепловую энергию «электронного газа», вычисленную в предыдущем параграфе.

Так как эта энергия пропорциональна *квадрату* абсолютной температуры [см. формулу (32)], то при достаточно низких температурах, она оказывается значительно больше, чем энергия акустических колебаний, которая пропорциональна четвертой степени T. То же самое относится и к соответствующим теплоемкостям. Полная теплоемкость металла при низких температурах ($T \ll T_0$) выражается формулой:

$$c = \alpha T^3 + \beta T,$$

где $\alpha = 4A$ и $\beta = \frac{\pi^2 k^2}{2\mu_0} Nz$, согласно (32a); z — число свободных электронов на один атом, т. е. валентность последнего. Эта формула хорошо подтверждается в области низких температур; второй член начинает преобладать над первым при температурах порядка нескольких градусов абсолютной шкалы.

В случае сложных — неметаллических — тел к энергии дебаевских акустических колебаний необходимо еще прибавить энергию внутримолекулярных, или, как их часто называют, «оптических» колебаний (они обнаруживаются в спектре испускания или поглощения в случае ионных молекул и в рамановском спектре рассеянного света в случае молекул, образованных нейтральными атомами). При этом с достаточной степенью точности можно представить эту энергию в виде суммы $3(s-1)$ выражений вида (46b), умноженных на общее число молекул N, с различными частотами, соответствующими различным нормальным колебаниям атомов внутри молекулы (s — число атомов в молекуле). Таким образом, в случае химически сложных веществ теория Эйнштейна оказывается приближенно применимой к «оптической» части тепловых колебаний, тогда как «акустическая» часть, соответствующая колебательному движению центров тяжести молекул, описывается теорией Дебая. В действительности, конечно, колебания обоих типов не являются вполне независимыми друг от друга, и «оптические» колебания каждого типа имеют некоторую, обычно небольшую, спектральную ширину, определяемую связью молекул друг с другом. Это сказывается особенно резко в случае таких кристаллических тел, в которых атомы или ионы не обособляются в отдельные молекулы (как, например, в NaCl и в других солеобразных кристаллах). Не останавливаясь на этих осложнениях, мы вернемся к рассмотрению акустических колебаний или волн, из которых слагается тепловое движение в случае простых (одноатомных) тел.

Так же, как и в случае света и электронов, можно сопоставить звуковые волны с некоторого рода частицами, которые мы будем

называть «фононами», и заменить изучение тепловых колебаний, образующих эти волны, изучением движения соответствующих фононов.[1] Так как движение фононов с определенным импульсом g соответствует плоской синусоидальной волне, распространяющейся в данном направлении, то мы должны заменить стоячие звуковые волны бегущими волнами, путем суперпозиции которых могут быть образованы стоячие волны.

Представление импульса или количества движения фонона в виде произведения его «массы» на скорость не имеет физического смысла, так как один из обоих множителей является на самом деле совершенно произвольным. В частности, скорость фонона можно отождествить со скоростью соответствующих волн. В этом случае его масса должна была бы быть пропорциональна волновому числу или частоте колебаний, так же как это имеет место в случае фотонов.

Другой чертой сходства между последними и фононами является то обстоятельство, что в обоих случаях *число частиц не является постоянным*, в отличие от того, что имеет место в случае электронов. Другими словами, фононы могут создаваться и уничтожаться в различных процессах, аналогичных испусканию и поглощению света.

Рассматривая Дебаевские выражения для энергии звуковых волн с точки зрения представления о фононах, как частицах, соответствующих этим волнам, мы приходим к выводу, что эти частицы должны подчиняться статистике Бозе—Эйнштейна (так как число фононов, находящихся в одном и том же состоянии, принципиально ничем не ограничено). Таким образом, тепловое движение в твердом неметаллическом теле можно представлять себе в виде «фононового газа», отличающегося от электронного газа металлических тел, во-первых, типом статистики, во-вторых, ограниченностью спектра волновых чисел и, в-третьих, — несохранением общего числа частиц (которое возрастает с повышением температуры и обращается в нуль при $T=0$).

Последнее обстоятельство находит свое формальное выражение в равенстве нулю «химического потенциала» фононов μ, независимо от температуры. Если бы общее число фононов в твердом теле оставалось неизменным, то первый член формулы (46b) должен был бы иметь вид:

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu-\mu}{kT}}-1},$$

причем значение μ определялось бы условием

$$\sum \frac{1}{e^{\frac{h\nu-\mu}{kT}}-1}=\text{const}$$

С совершенно аналогичным положением вещей мы встретимся в следующем параграфе при изучении вопроса о «фотоновом газе», образующем тепловое излучение.

Если колебания твердого тела считать строго гармоническими, то фононовый газ, соответствующий образуемым им звуковым волнам, следует трактовать, как *идеальный*. При учете ангармоничности атом-

[1] Этим отнюдь не имеется в виду создать впечатление, что подобные фононы на самом деле существуют. Наоборот, возможность их введения скорее дискредитирует представление о реальном существовании фотонов, т. е. частиц света.

ных колебаний оказывается необходимым вводить своеобразные силы взаимодействия между фононами, до некоторой степени аналогичные силам взаимодействия между частицами обыкновенного газа. При этом, столкновение между двумя частицами обыкновенного газа соответствует в случае фононового газа элементарный процесс, заключающийся в расщеплении одного фонона на два или слияние двух фононов в один, при соблюдении законов сохранения энергии и импульса:

$$h\nu = h\nu' + h\nu'', \quad h\mathbf{k} = h\mathbf{k}' + h\mathbf{k}''. \tag{50}$$

В самом деле, при учете в выражении потенциальной энергии членов *третьего* порядка относительно смещений атомов из их положений равновесия (по отношению друг к другу) оказываются возможными такие процессы, которые с точки зрения теории волн (т. е. нормальных колебаний) могут быть описаны, как усиление или ослабление одной из звуковых волн за счет двух других, при условии, что частоты этих волн и их волновые векторы связаны друг с другом соотношениями (50). Этому соответствует с «корпускулярной» точки зрения указанный выше процесс расщепления фонона на два или слияния двух фононов в один. Следует отметить тот факт, что при учете дискретной структуры кристалла условие $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{k}''$, которое с корпускулярной точки зрения выражает закон сохранения количества движения, должно быть заменено следующим более общим:

$$h\mathbf{k} - (h\mathbf{k}' + h\mathbf{k}'') = h\mathbf{a}, \tag{50a}$$

где $\mathbf{a}$ — вектор, равный одному из ребер элементарного параллелепипеда кристаллической решетки, обратной рассматриваемой. Это условие можно согласовать с законом сохранения количества движения, учитывая количество движения полученное или отданное решеткой, *как целым*. Ввиду большой массы решетки этому изменению ее количества движения соответствует практически исчезающее изменение ее энергии (т. е. кинетической энергии ее движения как целого), чем и объясняется неизменность первого из соотношений (50).

Строго *гармонические* звуковые волны не создают теплового давления; последнее возникает только благодаря ангармоничности, т. е. нелинейному характеру междуатомных сил. Отсюда следует, что приписывание фононам количества движения или импульса $h\mathbf{k}$, где $\mathbf{k}$ — волновой вектор, соответствующий звуковой волне, является фикцией, оправдываемой лишь постольку, поскольку на самом деле колебания в твердом теле не являются строго гармоническими. Несохранение импульса фононов в процессах типа (50а), с передачей некоторого количества движения кристаллической решетке, как целому, является поэтому совершенно естественным коррективом к упрощенной теории. Заметим, что именно такие процессы и создают тепловое давление, приводящее к расширению кристалла с повышением температуры.

Другим эффектом ангармоничности колебаний в твердом теле является теплопроводность или, вернее, *тепловое сопротивление*. Приписывая теплопроводность твердого тела фононовому газу, можно определить ее с помощью обычной формулы

$$\varkappa = \frac{1}{3} l_p \omega c,$$

где l_p — средняя длина свободного пробега фонона, ω — его скорость (которую можно отождествить со скоростью распространения волн), а c — теплоемкость единицы объема тела.

При достаточно высоких температурах последняя представляет собой постоянную величину. Что же касается длины пробега l_p, характеризуемой взаимодействием между фононами, то она должна быть, очевидно, обратно пропорциональна числу фононов в единице объема, т. е., следовательно, тепловой энергии или при $T > T_0$ температуре (и, кроме того, обратно пропорциональна квадрату коэффициента, характеризующего степень ангармоничности колебаний).

Мы приходим, таким образом, к заключению, что, при не слишком низких температурах, теплопроводность неметаллических твердых тел должна изменяться обратно пропорционально абсолютной температуре. Это заключение оказывается в хорошем согласии с экспериментальными фактами.

В случае металлических тел теплопроводность, так же как и теплоемкость, слагается из двух частей, которые мы можем обозначить соответственно, как фононовую и электронную.

Если при средних и высоких температурах преобладающее значение имеет электронная теплопроводность, то при очень низких температурах она отступает на второй план по сравнению с теплопроводностью фононовой. Таким образом, при низких температурах металл в отношении своей теплопроводности становится подобным диэлектрику.

Поскольку тепловое движение атомов металлов описывается с помощью фононового газа, *рассеяние электронов* (которые образуют другого рода газ внутри металла) можно *описывать* как результат их взаимодействия с фононами. Это взаимодействие можно представлять себе: 1) как *процесс столкновения*, связанный с одновременным изменением импульса и энергии обеих участвующих в нем частиц (электрона и фонона) или же 2) *как процесс, в котором фонон испускается или поглощается электроном.* В обоих случаях полное количество движения и полная энергия остаются неизменными, т. е. мы должны иметь уравнения:

$$\mathbf{g}' + \hbar\mathbf{k}' = \mathbf{g}'' + \hbar\mathbf{k}'', \quad \varepsilon' + \hbar\nu' = \varepsilon'' + \hbar\nu'' \tag{51}$$

в случае обычных столкновений и

$$\mathbf{g}'' - \mathbf{g}' = \pm\hbar\mathbf{k}, \quad \varepsilon'' - \varepsilon' = \pm\hbar\nu \tag{51a}$$

в случае испускания (нижний знак) или поглощения (верхний знак). Здесь $\mathbf{g}$ и ε означают количество движения и энергию электронов, тогда как величины $\hbar\mathbf{k}$ и $\hbar\nu$ имеют аналогичный смысл для фононов. Буквы с одним штрихом относятся к начальному состоянию, а с двумя штрихами — к конечному.

Следует отметить, что столкновения, описываемые уравнениями (51), представляют собой точную аналогию со столкновениями между электронами и фотонами, образующими, с корпускулярной точки зрения, сущность эффекта Комптона. Процессы испускания и поглощения типа (51а) являются, однако, невозможными в случае фотонов, поскольку мы имеем дело со *свободными* электронами (условие их возможности заключается в том, чтобы скорость электронов v была больше скорости звуковых волн w).

Волномеханический анализ рассеяния электронных волн звуковыми волнами показывает, что это рассеяние, главным образом, зависит от процесса испускания и поглощения типа (51а), а не от процессов столкновения типа (51). Аналогичный результат получается в случае рассеяния света в твердых телах, при чем в этом случае роль электронов играют фотоны. Уравнение (51а) характеризует при этом «комбинационное» рассеяние света, или так называемый эффект Рамана, зависящий от тепловых колебаний атомов.

Рассмотрим сначала процессы столкновения. Их можно охарактеризовать, вводя определенный эффективный радиус или сечение $s_1 = \pi a^2$ для столкновения между электроном и фононом. Считая эту величину не зависящей от энергии обеих частиц, мы можем определить ту часть коэффициента рассеяния электронов, которая обусловливается этими столкновениями, в зависимости от числа фононов в единице объема n_p, обычной формулой (52)

$$s = s_1 n_p.$$

Если бы можно было пренебречь процессами испускания и поглощения фононов, то обратное значение величины s давало бы среднюю величину пробега электронов l.

Число фононов, соответствующих звуковым волнам определенного типа, с частотой, заключенной в определенном интервале, равно произведению (45а) на (46а), деленному на $h\nu$. Оставляя для простоты в стороне поперечные волны (которые менее эффективны, чем продольные, в отношении процессов рассеяния), мы получаем, таким образом,

$$n_p = \frac{4\pi}{w_l^3} \int_0^{\nu_0} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{52}$$

Для температур, достаточно высоких по сравнению с «характеристической» температурой $T = \frac{h\nu_0}{k}$, можно положить

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT},$$

что дает

$$n_p = \frac{2\pi\nu_0^2}{w_l^3 h} kT$$

или, согласно, (45)

$$n_p = \frac{3}{2} n_a \frac{T}{T_0}. \tag{52а}$$

Подставляя это выражение в (52), мы получаем ту же самую зависимость коэффициента рассеяния от температуры, которая была уже выведена нами выше для случая высоких температур. Для противоположного случая очень низких температур мы имеем приближенно:

$$n_p = \frac{4\pi}{w_l^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi} - 1} \sim T^3.$$

Сходные результаты получаются, если исходить из представления о процессе испускания и поглощения фононов. Для того чтобы убедиться в этом, мы должны принять во внимание то, что при статистическом равновесии число актов поглощения должно равняться числу актов испускания противоположного характера. Так как вероятность поглощения фононов, очевидно, пропорциональна концентрации фононов, то тоже самое должно быть справедливо и в отношении вероятности их испускания, так что вероятность обоих процессов, отнесенных к единице пути электрона, должна быть пропорциональна концентрации фононов так же, как и в случае обыкновенных столкновений.

Если вместо того, чтобы следить за отдельными электронами мы будем рассматривать их распределение в пространстве скоростей или импульсов, то действие ускоряющего поля можно свести к непрерывному увеличению числа электронов, движущихся в направлении приложенной силы (с кинетической энергией несколько большей, нежели μ) за счет электронов, которые первоначально двигались в противоположном направлении с несколько меньшей энергией. Процессы рассеяния должны задерживать это смещение, стараясь восстановить равновесное распределение. Борьба между обеими тенденциями разрешается компромиссом, который заключается в образовании электрического тока, пропорционального приложенному электрическому полю и обратно пропорционального концентрации фононов. Однако, помимо этой концентрации, мы должны принять во внимание еще эффективность процессов рассеяния в смысле восстановления равновесного распределения — обстоятельство, которое до сих пор оставлялось нами в стороне. Мы видим, таким образом, что коэффициент рассеяния s или длина свободного пробега l не могут полностью определять электрическое сопротивление, но что для правильного определения последнего необходимо умножить s на некоторый коэффициент, характеризующий эффективность процессов рассеяния в смысле изъятия у электрона излишка количества движения и энергии, приобретенных им благодаря действию электрического поля. Согласно уравнениям (51) и (51а) количество движения, сообщаемого электроном фонону, имеет порядок величины $\frac{h\nu}{c}$. Усредняя это выражение по всем направлениям вектора $\mathbf{k}$, мы получаем для среднего значения импульса, сообщаемого электроном в направлении результирующего электрического тока, величину, пропорциональную ν^2. Для достаточно высоких температур $(T > T_0)$ эта величина, которую можно рассматривать, как меру эффективности процессов рассеяния, не зависит от температуры и практически совпадает с квадратом максимальной частоты $\nu = \frac{kT_0}{h}$. В противоположном случае она приблизительно равна квадрату той частоты, для которой функция $\frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ (число фононов в единице спектрального интервала) достигает максимального значения. Легко видеть что эта частота прямо пропорциональна температуре, так же как и в случае света (см. след. параграф). Мы получаем, таким образом, при низких температурах коэффициент «полезного действия», пропорциональный T^2. Так как коэффициент рассеяния в этом случае сам пропорционален T^3, то мы видим, что при низких температурах электрическое сопротивление металла должно быть пропорционально пятой

степени абсолютной температуры. Этот результат, полученный теоретически Блохом и Пайерлсом, повидимому, подтверждается экспериментальными данными.

§ 8. Теория теплового излучения (фотонового газа)

Мы применим теперь общую теорию к другому частному случаю, имеющему особенно важное значение, а именно к случаю *теплового излучения*, заключенного в ящике (полости) с идеально отражающими стенками и находящегося в состоянии теплового равновесия.

С точки зрения волновых представлений о свете это излучение следует рассматривать, как суперпозицию стоячих электромагнитных волн, по отношению к которым стенки ящика (полости) играют роль узловой поверхности. В случае прямоугольного ящика со сторонами a, b, c мы получаем, таким образом, для составляющих волнового вектора $\mathbf{k}$ те же самые квантованные значения:

$$|k_x| = \frac{n_1}{2a}, \quad |k_y| = \frac{n_2}{2b}, \quad |k_z| = \frac{n_3}{2c},$$

как и для электронных или звуковых волн в твердом теле тех же размеров и формы. Впрочем, в случае звуковых волн этот спектр ограничен со стороны малых длин волн дискретной атомной структурой [согласно уравнению (45)], тогда как в случае световых волн подобное ограничение отсутствует.

Эти стоячие электромагнитные волны можно трактовать как своего рода «нормальные колебания» рассматриваемой полости. Подобная трактовка была впервые предложена еще до возникновения квантовой теории Рэлеем (стоявшим на точке зрения «эфира» и поэтому рассматривавшим электромагнитные волны, как упругие волны в этой среде). Несколько позже (в 1905 г.) эта трактовка была развита дальше Джинсом, применившим к модели Рэлея принципы классической статистики. Считая, что в состоянии статистического равновесия на каждую стоячую волну приходится в среднем энергия kT, и пользуясь выражением (45а) для числа волн определенного типа поляризации с волновым числом, заключенным в интервале $(k, k+dk)$, Джинс получил следующее выражение для энергии теплового излучения в интервале частот между ν и $\nu+d\nu$ ($\nu = ck$, где $c = 3 \cdot 10^{10}$ — скорость света).

$$dE = \frac{4\pi V}{c^3} kT\nu^2 d\nu. \tag{53}$$

Эта формула, известная под названием закона Рэлея — Джинса, согласуется с опытом лишь в низкочастотной (длинноволновой) части спектра теплового излучения, но находится в полном противоречии с опытными факторами в области колебаний высокой частоты.

Фактическое распределение энергии по различным частотам определяется при этом сплошной кривой (рис. 54) с резко выраженным максимумом, тогда как распределение Рэлея — Джинса соответствует монотонному возрастанию интенсивности с частотой (пунктирная кривая).

Это противоречие было устранено Дебаем (в 1911 г.), применившим к стоячим электромагнитным волнам в полости те же самые квантово-

статистические принципы, как и к стоячим звуковым волнам в твердом теле, т. е. формулу Планка $W = nh\nu$ ($n = 0, 1, 2\ldots$) для возможных значений энергии волны (колебаний) с частотой ν и формулу Больцмана $P = e^{-\frac{W}{kT}}$ для вероятности различных квантованных значений этой энергии. Для средней энергии колебаний с частотой ν при этом получается то же самое выражение

$$\overline{W}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

которое было получено Планком в 1900 г. для гармонического осциллятора, находящегося в статистическом равновесии, с полем электромагнитного излучения, и затем применено Эйнштейном и самим Дебаем к описанию теплового движения в твердых телах. Умножая предыдущее выражение на число колебаний обоих возможных типов поляризации в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$, т. е. на

$$dz = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\, d\nu,$$

мы получаем формулу Планка:

$$dE = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}d\nu, \tag{53a}$$

которая была установлена им в 1900 г. полуэмпирическим путем и интерпретация которой привела его к основным идеям теории квантов.

Коэффициент при $d\nu$, т. е. производная

$$\rho_\nu = \frac{dE}{d\nu},$$

называется «спектральной плоскостью» излучения.

При $h\nu \ll kT$, т. е. в области низких частот, выражение $e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1$ можно заменить через $\frac{h\nu}{kT}$; при этом формула Планка — Дебая (53a) обращается в формулу Рэлея — Джинса (53). При высоких частотах ($h\nu \gg kT$) она сводится практически к формуле Вина:

$$dE = \frac{8\pi V}{c^3}h\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{53b}$$

найденной последним с помощью термодинамических соображений. Эта формула, вместе с формулой Рэлея — Джинса, дает приближенное представление о спектральном распределении энергии теплового излучения. Максимум интенсивности соответствует частоте, определяемой равенством $\frac{d\rho_\nu}{d\nu} = 0$, т. е.

$$\frac{3\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \frac{\nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}\cdot\frac{h}{kT} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{h\nu}{kT} = 3\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right).$$

Эта частота близка к значению $\nu = \frac{3kT}{h}$, вытекающему из формулы Вина, и прямо пропорциональна абсолютной температуре. Интенсивность излучения в максимуме пропорциональна, как не трудно убедиться, пятой степени T, а полная интенсивность $E = \int_0^\infty \rho_\nu \, d\nu$ — четвертой степени T.

Последний результат совпадает с тем, который был найден в предыдущем параграфе для энергии «звукового излучения» в твердом теле при низких температурах ($T \ll T_0$). Заметим, что в случае светового излучения «характеристическая» температура T_0 равна бесконечности.

Соотношение

$$E = AT^4 \tag{54}$$

для теплового излучения носит название закона Стефана — Больцмана. Оно было найдено эмпирически Стефаном; Больцман же вывел его термодинамическим путем, исходя из того теоретически и экспериментально установленного факта, что световые волны оказывают на тела, которыми они отражаются, *давление*, численно равное объемной плотности энергии η, при нормальном падении, или $\eta \cos^2\theta$ при падении под углом θ. Среднее значение этого лучевого давления при всевозможных значениях θ равно, следовательно,

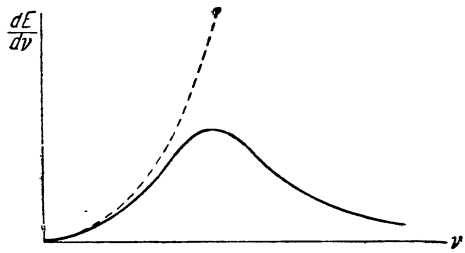


Рис. 54.

$$p = \frac{1}{3}\eta = \frac{1}{3}\frac{E}{V}. \tag{54а}$$

Эта формула напоминает формулу $pV = \frac{1}{3}E$ для давления, оказываемого обыкновенным газом, отличаясь от нее лишь отсутствием множителя 2 в числителе.

Не останавливаясь на выводе Больцмана (который будет приведен в следующем параграфе), мы покажем сейчас, что формула (54а) может быть получена из обычной кинетической теории газов, если трактовать тепловое излучение, как идеальный газ, образованный совокупностью большого числа фотонов.

Согласно кинетической теории газов, давление, производимое газом на стенки замыкающего его сосуда, непосредственно определяется не энергией частиц, а их количеством движения mv, точнее, изменением слагающей этого количества движения по нормали x к стенке при отражении от последней ($2mv_x$). Учитывая, что число ударов о стенку за единицу времени равно $\frac{1}{2}nv_x$, где $n = \frac{N}{V}$ — число частиц в единице объема, мы получаем известную формулу

$$p = \frac{1}{2}\overline{nv_x \cdot 2mv_x} = nm\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2.$$

В случае обыкновенных частиц, движущихся с такими скоростями v, которые малы по сравнению со скоростью света c, произведение mv^2 представляет собой удвоенную кинетическую энергию одной частицы. При скоростях, сравнимых со скоростью света, необходимо учесть зависимость массы от скорости по формуле

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

При этом величина

$$mv^2 = mc^2\left(\frac{v^2}{c^2} - 1\right) + mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

не представляет собой удвоенного значения энергии, но при $v \to c$ стремится к значению, совпадающему с этой энергией. В предельном случае фотонов ($m_0 = 0$, $v = c$) это совпадение осуществляется вполне точно. Таким образом, в случае фотонового газа величина $m\bar{v}^2$ представляет собой энергию одного фотона.

Обозначая общую энергию фотонового газа через E, мы приходим, таким образом, к формуле (54а).

Если бы при описании теплового излучения мы с самого начала стали на корпускулярную (фотоновую) точку зрения, то для определения его спектрального распределения мы должны были воспользоваться общей формулой статистики Бозе — Эйнштейна

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{g^2\, dg}{e^{\rho(W-\mu)} - 1}$$

для числа фотонов обоих типов поляризации, импульсы которых лежат в промежутке между g и $g + dg$. Полагая в этой формуле $W = h\nu$ и $g = h\varkappa = \frac{h\nu}{c}$, мы получаем формулу

$$dN = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2\, d\nu}{e^{\frac{h\nu - \mu}{kT}} - 1},$$

которая при умножении на $h\nu$ превращается в формулу Планка (53а), при условии $\mu = 0$.

Условие это, совпадающее с тем, которое имеет место для фононового газа, рассмотренного в предыдущем параграфе, связано с *несохранением общего числа частиц.*

В самом деле, общий метод определения параметра μ или эквивалентного ему параметра $\lambda = -\rho\mu$ заключается в решении уравнения

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{g^2\, dg}{e^{\lambda + \rho W} - 1},$$

где N рассматривается как данная постоянная величина, не зависящая от температуры, т. е. от параметра ρ. Это позволяет определить λ как функцию температуры из условия постоянства числа N.

Поскольку мы имеем дело с системой обычных материальных частиц, число их не должно меняться с изменением температуры. Когда же, однако, мы рассматриваем излучение как систему фотонов, то принцип сохранения общего числа частиц отпадает. Это происходит потому, что, в отличие от настоящих материальных частиц, фотоны могут как создаваться, так и уничтожаться (путем, например, испускания или поглощения их стенками ящика). При таких условиях параметр λ утрачивает смысл и может быть отброшен.

Тот же самый результат можно вывести более непосредственно следующим образом. Параметр λ был введен нами в уравнение (29) и еще раньше в уравнение (6), потому что статистическая сумма $\sum e^{-\rho W}$ не могла быть вычислена для системы, состоящей из определенного числа частиц, описываемых симметричной или антисимметричной функциями, и должна была бы быть замена суммой $\sum\sum e^{-\lambda N-\rho W}$, соответствующей сходному закону вероятности как для значений энергии W, так и для числа частиц N. В случае излучения, число частиц не имеет определенного значения, так что сумма $\sum e^{-\rho W}$ может быть вычислена непосредственно. Это, очевидно, эквивалентно тому, чтобы в общих уравнениях, полученных из определения суммы $\sum\sum e^{-\lambda N-\rho W}$, положить

$$\lambda=0.$$

Тот факт, что число частиц не имеет физического смысла, если излучение рассматривать как систему фотонов, указывает на поверхностный и ограниченный характер аналогии между излучением и материей. Вместе с тем он показывает, что фотоны гораздо более сходны с фононами или звуковыми квантами, которые были рассмотрены в предыдущем параграфе, чем с обыкновенными материальными частицами. Как уже указывалось раньше, эта аналогия скорее подрывает распространенное мнение о реальности фотонов, чем подкрепляет его. Главное различие между фотонами и, очевидно, совершенно фиктивными фононами заключается в том, что оптический спектр простирается до бесконечности, тогда как акустический ограничивается некоторым максимальным волновым числом порядка обратного расстояния между ближайшими атомами в соответствующем твердом теле.

Вывод закона распределения Бозе — Эйнштейна, приведенный в § 2, был основан на представлении о слабом взаимодействии между отдельными частицами газа. Поэтому, строго говоря, этот вывод не может быть применен к фотоновому газу, так как фотоны не оказывают никакого действия друг на друга. Однако, как показал Паули, тот же результат может быть получен путем рассмотрения статистического равновесия смеси излучения с каким-либо другим газом, например, электронным газом, частицы которого могут взаимодействовать с фотонами. Это взаимодействие или «столкновение» свободных электронов с фотонами обнаруживается в виде рассеяния последних, образующего комптоновский эффект.

Рассмотрим группу $Q_{i'}$ электронов в некоторой совокупности состояний i' и группу $Q^*_{k'}$ фотонов в некоторой совокупности состояний k'. Число переходов, обусловленных взаимодействием электронов и фотонов, из состояний i', k' в совокупность состояний i'' и k'', можно определить выражением

$$f_{(i'k')\to(i''k'')}Q_{i'}\,Q^*_{k'}\,(g_{i''}-Q_{i''})\,(g^*_{k''}+Q^*_{k''}).$$

Приравнивая это выражение числу обратных переходов и сокращая коэффициенты f, мы получаем условие равновесия в виде

$$\frac{Q_{i'}}{g_{i'}-Q_{i'}}\cdot\frac{Q^*_{k'}}{g^*_{k'}+Q^*_{k'}}=\frac{Q_{i''}}{g_{i''}-Q_{i''}}\cdot\frac{Q^*_{k''}}{g^*_{k''}+Q^*_{k''}}.$$

Это равенство в связи с законом сохранения энергии

$$W_{i'}+W^*_{k'}=W_{i''}+W^*_{k''}$$

приводит к законам распределения:

$$\frac{Q_i}{g_i-Q_i}=\text{const}\cdot e^{-\rho W_i},\qquad \frac{Q_k{}^*}{g_k{}^*+Q_k{}^*}=\text{const}\cdot e^{-\rho W_k{}^*},$$

второй из которых эквивалентен закону Планка (при учете неопределенности в числе фотонов N^*).

Ввиду его важности и теоретического интереса мы приведем еще один вывод закона Планка, данный Эйнштейном в 1917 г.[1] Он основан на рассмотрении взаимодействия между фотоновым газом и атомом или большим числом сходных атомов, причем это взаимодействие заключается не в рассеянии фотонов (как в случае электронного газа), но в их испускании или поглощении отдельными атомами (или связанными электронами). Поступательное движение атомов имеет при этом второстепенное значение, так как переходы, связанные с испусканием или поглощением света, являются в существенных чертах переходами между различными *внутренними* стационарными состояниями атома, остающегося приблизительно в состоянии покоя.

Мы будем предполагать, что число атомов достаточно мало для того, чтобы к ним можно было применять больцмановский закон, независимо от того, какими функциями, симметричными или антисимметричными, следовало бы описывать поведение всей системы атомов. Обозначим через N_k (относительное или абсолютное) число атомов в стационарном состоянии k и рассмотрим число переходов в единицу времени между состояниями k' и k'', сопровождающихся поглощением или испусканием излучения, которым атомы «омываются».

Если энергия состояния $k''(W_{k''})$ больше, чем состояния $k'(W_{k'})$, то переходы $k'\to k''$, связанные с поглощением света, будут зависеть исключительно от действия последнего, тогда как обратные переходы $k''\to k'$, связанные с испусканием света, будет частично обусловливаться или индуцироваться последним, частью же происходить *спонтанно*.

Так как вероятности вынужденных переходов $k'\rightleftarrows k''$ должны быть пропорциональны спектральной плотности излучения для резонансной частоты $\nu=\nu_{k'k''}=\dfrac{W_{k''}-W_{k'}}{n}$, то они могут быть представлены в виде $B_{k'k''}\rho_\nu$ и $B_{k''k'}\rho_\nu$. Вероятность самопроизвольного перехода $k''\to k'$ является, с другой стороны, постоянной $A_{k''k'}$, не зависящей от ρ_ν. Условие равновесия заключается в равенстве между общим числом прямых и обратных переходов $k'\rightleftarrows k''$ и выражается уравнением

[1] A. Einstein, Phys. Zs. 18, 12, 1917.

$$N_{k'} B_{k'k''} \rho_\nu = N_{k''} (B_{k''k'} \rho_\nu + A_{k''k'}). \tag{55}$$

Но как было показано в § 7 главы XVII, коэффициенты $B_{k'k''}$ и $B_{k''k'}$ должны быть равны (закон обратимости), так что, решая уравнение (55), по отношению к ρ_ν, мы получаем:

$$\rho_\nu = \frac{A_{k''k'} / B_{k''k'}}{N_{k'} / N_{k''} - 1}. \tag{55a}$$

Согласно формуле (37a) главы XVI,

$$\frac{A_{k''k'}}{B_{k''k'}} = \frac{8\pi h \nu^3_{k''k'}}{c^3}. \tag{55b}$$

Согласно же больцмановскому закону и боровскому условию частоты

$$\frac{N_{k'}}{N_{k''}} = \frac{e^{-\frac{W_{k'}}{\theta}}}{e^{-\frac{W_{k''}}{\theta}}} = e^{\frac{W_{k''} - W_{k'}}{\theta}} = e^{\frac{h\nu_{k''k'}}{\theta}}.$$

Подставляя это выражение в (55a), получаем

$$\rho_{\nu_{k''k'}} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3_{k''k'}}{e^{\frac{h\nu_{k''k'}}{\theta}} - 1},$$

т. е. формулу Планка.

Следует отметить, что закон Больцмана может быть выведен из условия, при котором отношение $\frac{N_{k'}}{N_{k''}}$ представляло бы собой функцию одной лишь частоты $\nu_{k''k'}$. Это условие необходимо для того, чтобы спектральная плотность излучения $\rho_{\nu_{k''k'}}$, определяемая формулой Планка, не зависела от природы атомов и определялась только частотой ν и температурой. Так как

$$\nu_{k''k'} = \frac{W_{k''} - W_{k'}}{h},$$

то это условие сводится к функциональному уравнению

$$\frac{N_{k'}}{N_{k''}} = f(W_{k''} - W_{k'}),$$

решение которого имеет вид:

$$N_k = \text{const} \cdot e^{-\frac{W_k}{\theta}}.$$

Каждое испускание или поглощение фотона изменяет состав фотонового газа или, другими словами, структуру излучения. Теория Эйнштейна была развита далее в этом направлении Боте. Это развитие

основывается на том представлении, что фотон, образующийся в процессе вынужденного испускания света, находится в точно таком же состоянии, как и фотон, вызывающий его испускание, и что в результате оба фотона соединяются в одну *фотоновую молекулу*. В действительности подобная фотоновая молекула соответствует квантованной волновой системе или квантованному гармоническому осциллятору в состоянии, содержащем два или более квантов энергии, причем число этих квантов равно числу фотонов, образующих рассматриваемую «молекулу».

При подробном анализе процессов поглощения и испускания света необходимо заменить отдельные фотоны «фотоновыми молекулами», причем акт поглощения заключается в увеличении числа фотонов, образующих «молекулу», на единицу, а акт испускания в уменьшении этого числа на единицу. Принцип детального равновесия требует, чтобы число фотоновых молекул определенных «размеров», т. е. состоящих из определенного числа фотонов, оставалось неизменным, несмотря на вышеуказанные изменения. Легко показать, что это требование на самом деле выполняется.

§ 9. Термодинамическая теория квантовых газов[1]

В заключение этой главы мы покажем, что некоторые соотношения, относящиеся к электронному, фононовому и фотоновому газам, обычно получаемые в результате применения специальных статистик, могут быть получены более общим термодинамическим путем.

Рассмотрим сперва электронный газ. Для него является справедливым соотношение:

$$pV = \frac{2}{3}E,$$

где p — давление, V — объем и E — кинетическая энергия. При адиабатическом изменении объема эта энергия должна изменяться, согласно уравнению

$$dE = -pdV \tag{56}$$

Подставляя значение p из предыдущего соотношения, получаем:

$$\frac{dE}{E} = -\frac{2}{3}\frac{dV}{V}$$

или, интегрируя

$$E = CV^{-\frac{2}{3}} = \text{const} \cdot n^{\frac{2}{3}}, \tag{56a}$$

где $n = \frac{N}{V}$ — число электронов в единице объема.

Предположим, что абсолютная температура $T = 0$. Тогда адиабатический процесс будет в то же время и изотермическим. Таким образом, формула (56а) дает зависимость «нулевой энергии» от концентрации

[1] Этот параграф был написан мной совместного с Ю. Образцовым. Излагаемая в нем теория представляет собой обобщение (и модификацию) Виновской теории теплового излучения.

электронов, совпадающую с той, которая была получена нами путем применения статистики Ферми к электронному газу при $T=0$.

При $T\neq 0$ величина C, входящая в выражение (56а), является функцией объема и температуры, не изменяющейся при адиабатических процессах.

Для таких процессов количество тепла $dQ=dE+pdV$, сообщенное системе или отданное ей, равно нулю. Мы имеем таким образом:

$$dQ=\frac{\partial E}{\partial T}dT+\left(\frac{\partial E}{\partial V}+p\right)dV=0, \tag{57}$$

откуда:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{адиаб.}}=-\frac{\frac{\partial E}{\partial T}}{\frac{\partial E}{\partial V}+p}.$$

Так как $\frac{dQ}{T}=dS$, где S — энтропия системы, то

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}+p\right)$$

или

$$\frac{\partial E}{\partial V}=T\frac{\partial p}{\partial T}-p \tag{57а}$$

и, следовательно,

$$\frac{dV}{dT}=-\frac{\frac{\partial E}{\partial T}}{T\frac{\partial p}{\partial T}}. \tag{58}$$

Полагая здесь $p=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$, имеем:

$$\frac{dV}{dT}=-\frac{3}{2}\frac{V}{T}$$

или, интегрируя это уравнение,

$$VT^{\frac{3}{2}}=\text{const}. \tag{58а}$$

Таким образом, мы видим, что уравнение адиабаты электронного газа имеет тот же вид, как и для обычного газа.

Теперь выражение (56а) можно записать в виде:

$$E=Tf\left(VT^{\frac{3}{2}}\right). \tag{59}$$

Дифференцируя по температуре, получаем для теплоемкости выражение вида

$$c_v=\varphi\left(VT^{\frac{3}{2}}\right). \tag{59а}$$

До сих пор мы оставляли совершенно открытым вопрос о распределении электронов по скоростям или импульсам.

Хотя этот вопрос не может быть полностью решен с помощью чисто термодинамических методов, однако, термодинамика позволяет установить некоторые общие свойства функции распределения, исходя из того, что распределение, являвшееся равновесным при некотором начальном объеме V и температуре T, в случае бесконечно медленного адиабатического процесса, должно переходить в равновесное же распределение, соответствующее новым значениям объема V' и температуры T'.

Это положение, которое мы для краткости назовем «принципом адиабатической инвариантности равновесного распределения», непосредственно вытекает из того факта, что в состоянии равновесия энтропия S обладает максимумом при заданных значениях объема и температуры, или свободная энергия F — минимумом при заданных значениях V и T.

Если высказанное положение справедливо, то рассматриваемый адиабатический процесс должен быть *обратимым* и характеризоваться неизменным значением энтропии $S'=S$ $\left(\text{ввиду равенства } dS=\frac{dQ}{T}=0\right)$. В противном случае он должен был бы сопровождаться возрастанием энтропии, связанным с восстановлением равновесного распределения.

Но при таких условиях возвращение к исходным значениям объема и температуры путем противоположно-направленного адиабатического процесса должно было бы также сопровождаться возрастанием энтропии. Таким образом, мы вернулись бы в исходное равновесное состояние с первоначальными значениями V и T, а, следовательно, и энергии E, но с возросшим значением энтропии или уменьшенным значением свободной энергии, что, очевидно, невозможно.

Представим себе, что сосуд, наполненный электронным газом, имеет форму куба и предположим, что три смежные его стенки, раздвигаются с бесконечно малой скоростью u. При отражении электронов от движущихся стенок скорости их будут изменяться, и, таким образом, будет изменяться функция распределения их по скоростям.

Изменение численного значения составляющей импульса по оси x при отражении от стенки, перпендикулярной к этой оси, равно $-2mu$. За время Δt электрон испытывает $\frac{g_x}{2ml}\Delta t$ таких столкновений (l — длина ребра куба).

Таким образом, полное изменение x-ой составляющей импульса:

$$\Delta g_x=-\frac{g_x}{l}u\Delta t$$

или, так как $u=\frac{\Delta l}{\Delta t}$:

$$\frac{\Delta g_x}{g_x}=-\frac{\Delta l}{l}.$$

Такие же соотношения справедливы, очевидно, и для других составляющих импульса; следовательно, можно написать:

$$\frac{\Delta g}{g}=-\frac{\Delta l}{l}. \tag{60}$$

Этому условию можно придать весьма наглядный вид, если ввести де-броглевскую длину волны $\lambda = \frac{h}{g}$. Мы получим при этом

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta l}{l}, \tag{60a}$$

т. е. изменение длины волны пропорционально изменению линейных размеров сосуда.

Интегрируя уравнение (60), получаем $g = \frac{\text{const}}{l}$ или, принимая во внимание, что $l^3 = V$

$$g^3 V = \text{const}. \tag{60b}$$

Обозначим функцию распределения электронов по импульсам через $F(g, V)$, т. е. будем считать, что число электронов, обладающих импульсами в интервале между g и $g + \delta g$, равно:

$$\delta N = F(g, V)\delta g.$$

При адиабатическом изменении объема от V до V' распределение должно измениться таким образом, чтобы

$$F(g, V)\delta g = F(g', V')\delta g' \tag{61}$$

при соблюдении условия (60b).

Из этого условия следует, что

$$V g^2 \delta g = V' g'^2 \delta g'.$$

Таким образом, для выполнения условия (61) необходимо и достаточно, чтобы

$$F(g, V) = V g^2 \varphi(V g^3). \tag{61a}$$

Это выражение характеризует распределение электронов по импульсам при заданной температуре.

Если положить $\varphi = \text{const}$, то получается хорошо известное распределение Ферми, при $T = 0$.

Чтобы учесть зависимость F от температуры, заметим, что температура может входить в F только в комбинации $VT^{\frac{3}{2}}$, согласно (58a).

Мы получаем, таким образом.

$$F = V g^2 \varphi\left(\frac{g^3}{T^{\frac{3}{2}}},\quad VT^{\frac{3}{2}}\right). \tag{61b}$$

Это выражение согласуется с тем, которое дает статистика Ферми.

Приведенный вывод применим, конечно, и к обычному одноатомному идеальному газу.

Соотношение (60b), как нетрудно видеть, применимо и к излучению, если рассматривать его, как фотоновый газ.

В самом деле, хотя в этом случае число столкновений со стенкой пропорционально $\frac{c}{l}$, а не $\frac{g}{l}$, но изменение импульса при каждом столкновении пропорционально g, так что окончательный результат остается неизменным.

Ввиду соотношения

$$pV = \frac{1}{3}E$$

между давлением излучения и его энергией [ср. (54а)], мы получаем для адиабатического процесса, согласно (56),

$$E = CV^{-\frac{1}{3}} \tag{62}$$

и далее, согласно (57) и (57а),

$$VT^3 = \text{const.} \tag{62a}$$

Отсюда, для объемной плотности излучения, как функции температуры, получается выражение:

$$\eta = \frac{E}{V} = CV^{-\frac{4}{3}} = \text{const}\, T^4, \tag{62b}$$

т. е. закон Стефана—Больцмана.

Так как при адиабатическом расширении или сжатии излучения число фотонов, его образующих, сохраняется (при чем меняется лишь их энергия), то из формулы (62) следует, что при этих условиях средняя энергия фотонов пропорциональна кубичному корню из их концентрации.

Что касается функции распределения фотонов по импульсам (или световых волн по частотам), то она должна иметь вид:

$$F(g, T, V) = V\nu^2 f\left(\frac{\nu}{T},\ VT^3\right). \tag{63}$$

Умножая на ν и деля на V, получаем спектральную плотность энергии в единице объема в виде

$$\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T},\ VT^3\right)$$

или, так как, согласно (62b), плотность энергии не зависит от объема

$$\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{63a}$$

Эта формула была впервые выведена Вином еще до появления планковской теории квантов. При этом Вин трактовал излучение с волновой точки зрения, и вместо изменения импульса фотонов при отражении от медленно движущихся стенок сосуда рассматривал изменение частоты соответствующих волн согласно принципу Допплера. В действительности обе трактовки этого явления — корпускулярная и волновая — приводят к совершенно эквивалентным результатам.

Заметим, что из формулы (63а) непосредственно вытекает пропорциональность между частотой ν, соответствующей максимуму интенсивности в спектре теплового излучения, и абсолютной температурой T (Виновский «закон смещения»).

Далее из нее вытекает также закон Стефана — Больцмана. В самом деле, умножая на $d\nu$ и интегрируя, имеем:

$$\eta = \int_0^\infty f\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu$$

или, вводя переменную $\frac{\nu}{T} = \xi$,

$$\eta = T^4 \int_0^\infty f(\xi)\, d\xi = \text{const} \cdot T^4.$$

Аналогичные соображения можно применить и к тепловому движению в твердом теле, трактуя это движение, как суперпозицию звуковых волн или же как фононовый газ.

Для этого нужно, прежде всего, установить, соотношение между давлением, объемом и температурой («уравнение состояния»). Такое соотношение можно получить наиболее просто с помощью теоремы вириала. Эта теорема может быть записана в виде (ср. гл. XI, § 4):

$$3pV = \overline{2K} + \sum r_{ik} f(r_{ik}). \tag{64}$$

Здесь p — внешнее давление, r_{ik} — расстояние между i-ым и k-ым атомами и $f(r_{ik})$ — сила, действующая между ними; сумма распространена на все пары атомов.

Положим:

$$r_{ik} = \bar{r}_{ik} + \xi_{ik},$$

где $\bar{r}_{ik}$ — среднее расстояние между атомами i, k.

Считая, что атомы совершают малые колебания около средних положений, мы можем разложить $f(r)$ по степеням ξ:

$$f(r_{ik}) = f(\bar{r}_{ik}) + \left(\frac{\partial f}{\partial r_{ik}}\right)_{r_{ik}=\bar{r}_{ik}} \cdot \xi_{ik} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r_{ik}^2}\right)_{r_{ik}=\bar{r}_{ik}} \cdot \xi_{ik}^2.$$

Подставляя это значение $f(r_{ik})$ в (64) и принимая во внимание, что $\bar{\xi} = 0$, получаем (опуская индексы i, k):

$$\sum rf(r) = \sum \bar{r} f(\bar{r}) + \frac{1}{2} \sum \bar{r}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\right)_{r=\bar{r}} \cdot \overline{\xi^2} + \sum \left(\frac{\partf}{\partial r}\right)_{r=\bar{r}} \cdot \overline{\xi^2} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\right)_{r=\bar{r}} \cdot \overline{\xi^3},$$

но

$$f(\bar{r}) = -\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=\bar{r}} = -\frac{dU(\bar{r})}{d\bar{r}}$$

и

$$\bar{r}\frac{d}{d\bar{r}}=3V\frac{d}{dV}\cdot$$

Таким образом, первый член суммы равен $-3V\frac{dU_0}{dV}$, где U_0 — потенциальная энергия тела, когда все атомы, его образующие, находятся в средних положениях.

Далее,

$$\sum\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r=\bar{r}}\cdot\overline{\xi^2}=-\sum\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)\overline{\xi^2}=-2U_1,$$

где U_1 — потенциальная энергия колебательного движения. Считая колебания квази-гармоническими, имеем:

$$2\overline{U}_1=2\overline{K}=E,$$

где E — тепловая энергия.

Пренебрегая членом, содержащим $\overline{\xi^3}$, получаем:

$$3pV=-3V\frac{dU_0}{dV}+\frac{1}{2}\sum\bar{r}\left(\frac{\partial^2 f}{dr^2}\right)_{r=\bar{r}}\cdot\overline{\xi^2}$$

или, полагая

$$p=p_T-\frac{dU_0}{dV},$$

где p_T — тепловое, а $-\frac{dU_0}{dV}$ — упругое давление,

$$3p_TV=\frac{1}{2}\sum\bar{r}\left(\frac{\partial^2 f}{dr^2}\right)_{r=\bar{r}}\cdot\overline{\xi^2}=\frac{1}{2}\sum\bar{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[\lg\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r=\bar{r}}\right]\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r=\bar{r}}\cdot\overline{\xi^2}.$$

Величина $\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r=\bar{r}}$ представляет собой с точностью до постоянного множителя квадрат частоты колебаний атомов ν (ср. гл. XV, § 2).

Если мы ограничимся одноатомным телом и будем учитывать взаимодействие только соседних атомов, то частота ν будет одинаковой для всех пар атомов и ее можно будет поэтому вынести за знак суммы.

Таким образом, мы приходим к уравнению

$$p_T=-\frac{d}{dV}(\lg\nu)\cdot E. \tag{64a}$$

Заметим, что частота колебаний двух соседних атомов приблизительно совпадает с максимальной частотой дебаевской теории.

Соотношение (64а) уже было получено нами при более специальных предположениях, в гл. XV, на основе классической статистики. Так как теорема вириала остается справедливой и в квантовой механике, то соотношение (64а) остается в силе в квантовой статистике.

Теперь можно, так же как в случае электронного или фононового газа, получить выражение для энергии E, как функции объема и температуры.

Подставляя значение p_T в уравнение (56), имеем:

$$\frac{dE}{E} = d(\lg \nu).$$

Интегрируя, получаем выражение для нулевой энергии:

$$E = C\nu. \tag{65}$$

Из соотношения (58) следует, что при адиабатическом процессе:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{T}\frac{1}{\frac{d}{dV}(\lg \nu)}$$

или

$$\nu = \text{const} \cdot T \tag{65а}$$

Таким образом, для любых температур энергия равна:

$$E = Tf\left(\frac{\theta}{T}\right).$$

Это выражение согласуется с тем, которое дает теория Дебая при

$$\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}.$$

ГЛАВА XX

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

§ 1. Степень вырождения и тепловые свойства обыкновенных одноатомных газов

В предыдущей главе было показано, что в предельном случае высоких температур или же при стремлении планковской постоянной к нулю (конечно, чисто фиктивном), эффекты, связанные как с квантованием значений энергии, так и с принципом обезлички, исчезают, и формулы квантовой статистики обращаются в соответствующие формулы статистики классической. Нетрудно убедиться, что к этому результату приводит не только уменьшение постоянной Планка h, но и *увеличение массы* частиц рассматриваемой системы, а также пространственное *разрежение* последней. Это обстоятельство может быть иллюстрировано формулой

$$\mu = \frac{1}{2}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

для максимальной кинетической энергии фермиевского газа при абсолютном нуле температуры.

В случае электронного газа ($m = 10^{-27}$ *г*) с очень высокой концентрацией ($n \sim 10^{22}$ *см*$^{-3}$), соответствующей объемной концентрации атомов в твердом теле (металле), энергия μ, выраженная в вольтах, измеряется несколькими вольтами, т. е. примерно в 100 раз больше энергии теплового движения при комнатной температуре ($T = 300°$), определяемой классическим выражением kT (или $\frac{3}{2}kT$).

В случае объемной концентрации, соответствующей обыкновенному газу при нормальном давлении и комнатной температуре, т. е. примерно в 1000 раз меньшей, чем концентрация электронного газа в металле, величина μ уменьшается в 100 раз по сравнению с вышеприведенным значением. Таким образом, электронный газ «нормальной» концентрации перестает быть вырожденным уже при температурах порядка нескольких сот градусов.

Такой же самый эффект, как и уменьшение концентрации, производит увеличение массы частиц. Так, например, если бы могли заменить электроны *нейтронами*, которые также подчиняются статистике Паули — Ферми и масса которых примерно в 2000 раз больше чем масса электронов, то при концентрации, соответствующей твердому телу, нейтроновый газ имел бы нулевую энергию порядка нескольких

тысячных вольта, т. е., примерно, в 10 раз меньшую, чем классическая тепловая энергия kT при комнатной температуре. Таким образом, при этой температуре нейтроновый газ вел бы себя вполне классическим образом.

В случае обычных газов, которые, по сравнению с электронным газом в металле, отличаются не только во много тысяч раз большей массой молекул, но при нормальных условиях, и в тысячи раз меньшей концентрацией, квантовыми эффектами можно, очевидно, совершенно пренебречь.

Впрочем, следует иметь в виду, что обычные газы подчиняются не статистике Ферми, а статистике Бозе, и что поэтому предыдущее выражение для химического потенциала μ при $T=0$ к ним неприменимо. Ясно, однако, что поскольку применение статистики Ферми к такого рода системам не приводит к столько-нибудь заметному отклонению от классической статистики (даже при температурах, близких к абсолютному нулю), то и от применения к ним статистики Бозе также не приходится ожидать заметных отклонений от классических результатов.

Такого рода отклонения могут иметь место лишь в случае жидких и твердых тел, трактуемых как сильно сжатые газы (при помощи метода самосогласованного поля, позволяющего свести описание коллективного состояния всей системы к распределению образующих ее частиц по различным индивидуальным состояниям). Особенно значительные отклонения от классической теории должны иметь место в случае таких наиболее легких жидкостей, как, например, жидкий гелий или жидкий водород, — при температурах, близких к абсолютному нулю (см. ниже § 8).

Теоретическое определение соответствующих поправок к классической теории было выполнено в 1932 году Уленбеком,[1] путем разложения по степеням h выражений, вытекающих из статистики Бозе в применении к идеальному газу.

Наиболее удобно при этом исходить из выражения:

$$F=-kT\lg Z \tag{1}$$

для свободной энергии, положив в нем, согласно формулам (19a) и (19b) предыдущей главы,

$$\lg Z=-\sum_i \lg\left(1-e^{-\frac{W_i-\mu}{kT}}\right),$$

где суммирование распространяется по всем индивидуальным состояниям одной частицы. Ввиду чрезвычайной близости соседних квантованных значений энергии, эту сумму можно заменить интегралом:

$$\lg Z=-\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \lg\left(1-e^{-\frac{W_i-\mu}{kT}}\right)g^2\,dg,$$

где

$$W=\frac{1}{2m}g^2,$$

[1] Uhlenbeck and Gropper, Phys. Rev. 41, 79, 1932.

или:

$$\lg Z = -\frac{2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \int_0^\infty \lg\left(1 - e^{-\frac{W-\mu}{kT}}\right) W^{\frac{1}{2}} dW, \tag{1a}$$

При этом химический потенциал μ определяется из уравнения:

$$N = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \lg Z,$$

где $\lambda = -\frac{\mu}{kT}$, или

$$N = -\frac{\partial F}{\partial \mu}, \tag{1b}$$

(N — среднее число частиц). Заметим, что последнее уравнение может быть переписано в виде:

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{W^{\frac{1}{2}} dW}{e^{\frac{W-\mu}{kT}} - 1}, \tag{1c}$$

непосредственно вытекающем из формулы (20) главы XVIII.

Так как подинтегральная функция по своему смыслу является положительной величиной, то отсюда следует, что в рассматриваемом случае (статистики Бозе) химический потенциал μ должен иметь отрицательное значение при любых температурах. При $T \to 0$ он должен также стремиться к нулю (так как при этом все частицы переходят в одно и то же состояние с наименьшей энергией $W = 0$); с возрастанием же температуры абсолютное значение μ должно возрастать и обращаться в бесконечность вместе с T.

Для вычисления (1a) выражение $\lg\left(1 - e^{-\frac{W-\mu}{kT}}\right)$ можно разложить в ряд по степеням малой величины $e^{-\frac{W-\mu}{kT}}$. Мы получаем, таким образом,

$$-\int \lg\left(1 - e^{-\frac{W-\mu}{kT}}\right) W^{\frac{1}{2}} dW = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \int_0^\infty e^{-n\frac{W-\mu}{kT}} W^{\frac{1}{2}} dW =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} e^{\frac{n\mu}{kT}} \left(\frac{kT}{n}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2n} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\lambda}}{n^{\frac{5}{2}}},$$

где $\lambda = -\frac{\mu}{kT}$.

Этот ряд быстро сходится; однако, точное его суммирование представляется невозможным. Если ограничиться его первым членом, то для свободной энергии получается выражение:

$$F = -\frac{V (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} kT}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}},$$

откуда, согласно (1b), находим

$$N=\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}e^{\frac{\mu}{kT}}$$

и, следовательно,

$$F=-kNT=-RT,$$

что, конечно, является совершенно недостаточным приближением.

Не останавливаясь здесь на более точном определении свободной энергии вышеуказанным методом, мы вычислим ее с помощью более простого метода, учитывающего эффекты обезлички и квантования приближенно, а именно — путем разделения статистического интеграла классической теории $\int e^{-\frac{H}{kT}}d\Gamma$ на $N!\,h^{3N}$, где N — заданное число частиц газа.[1]

Мы получаем при этом для статистической суммы выражение

$$Z=\frac{z^N}{N!}=\left(\frac{ez}{N}\right)^N, \tag{2}$$

где

$$z=\frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{W}{kT}}d\gamma, \tag{2a}$$

— приближенное значение статистической суммы $\sum_n e^{-\frac{W_n}{kT}}$ для различных стационарных состояний *одной* частицы в простейшем случае одноатомного газа при условии, что все атомы находятся в нормальном электронном состоянии и что это состояние является невырожденным.

При отсутствии внешних сил, выражение (2a) сводится к следующему:

$$z=\frac{V}{h^3}\iiint e^{-\frac{1}{2mkT}(g_x^2+g_y^2+g_z^2)}\,dg_x\,dg_y\,dg_z,$$

т. е.

$$z=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{2b}$$

Заметим, что величина $\sqrt{2\pi mkT}$, которую в дальнейшем мы будем обозначать через $\bar{g}$, представляет собой меру среднего значения импульса (количества движения) одной частицы при температуре T.

Отношение этой величины к h равно обратному значению соответствующей средней длины де-броглевских волн, связанных с тепловым движением частиц газа. Полагая, таким образом:

$$\bar{\lambda}=\frac{h}{\bar{g}}=\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}, \tag{3}$$

[1] Учет обезлички путем разделения статистического интеграла на $N!$ является законным приближением в том случае, когда число частиц N мало в сравнении с числом состояний, между которыми они распределяются.

мы можем представить статистическую сумму (2b) в виде:

$$z = V \cdot \bar{\lambda}^{-3}. \tag{3a}$$

Она равна, следовательно, числу кубиков с ребром $\bar{\lambda}$, помещающихся в объеме газа V. В случае частиц с массой порядка 100 (по отношению к водороду) мы получаем, например, при комнатной температуре ($T = 300°$) $\bar{\lambda} \approx 10^{-9}$ *см*.

С помощью (1), (2) и (3a) находим следующее выражение для свободной энергии газа:

$$F = -RT \lg \frac{eV\,\bar{\lambda}^{-3}}{N}, \tag{4}$$

где $R = kN$, и далее, по формуле $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, следующее выражение для энтропии:

$$S = R \lg V + \frac{3}{2} R \lg T + R \lg \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}}{h^3 N}. \tag{4a}$$

Последнее выражение совпадает с термодинамическим определением энтропии по формуле:

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

т. е.

$$S = R \lg V + c_v \lg T + a \tag{4b}$$

при $c_v = \frac{3}{2} R$ (что соответствует теплоемкости одноатомного газа) и

$$a = R \lg \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}}{h^3 N}, \tag{4c}$$

(e — основание натуральных логарифмов).

Таким образом, квантовая статистика позволяет определить «энтропийную постоянную» термодинамической теории. Эта постоянная, как мы увидим ниже, имеет существенное значение для теории гетерогенных равновесий, в которых участвует рассматриваемое вещество.

Изложенная теория является приближенной, поскольку она учитывает эффекты обезлички простым делением статистического интеграла на $N!$.

Она, однако, тем точнее, чем больше число z, определяемое формулой (3a), по сравнению с общим числом частиц N, т. е., другими словами, чем меньше длина волны $\bar{\lambda}$, по сравнению со средним расстоянием между соседними частицами $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = n^{-\frac{1}{3}}$. При сравнимости $\bar{\lambda}$ с $n^{-\frac{1}{3}}$ оказывается необходимым ввести в предыдущее выражение для F поправку порядка $\frac{\Delta F}{F} = \left(\bar{\lambda} n^{\frac{1}{3}}\right)^2$

т. е.

$$\frac{\Delta F}{F} \approx \frac{h^2}{2\pi mkT} n^{\frac{2}{3}}.$$

Если нормальное состояние атомов является вырожденным и обладает кратностью (статистическим весом) g, то выражение (2b) для z нужно умножить на g, в результате чего энтропийная постоянная a увеличивается на $R \lg g$.

§ 2. Тепловые свойства газов с двухатомными молекулами

Мы рассмотрим теперь, каким образом видоизменяются предыдущие результаты в случае газа, образованного двухатомными молекулами.

Если оставить в стороне тонкости, связанные со спином ядер и эффектом обезлички (при их одинаковости), то для учета вращательного и колебательного движения молекул достаточно включить энергию этих движений в выражение для полной энергии W_n, фигурирующее в статистической сумме для одной частицы:

$$z = \sum_n e^{-\frac{W_k}{kT}}.$$

Принимая во внимание, что полная энергия W представляется в виде суммы трансляционной энергии (т. е. энергии движения центра тяжести) $W^{(t)}$, вращательной энергии $W^{(r)}$ и колебательной энергии $W^{(v)}$, и что эти три слагаемые принимают различные (квантованные) значения совершенно независимо друг от друга, мы можем выразить z в виде произведения

$$z = z_t z_r z_v \tag{5}$$

трансляционной, вращательной и колебательной статистических сумм.

При этом для z_t мы можем воспользоваться тем же приближенным выражением (2b), как и в случае одноатомных частиц. Что же касается колебательной и вращательной статистической суммы, то ввиду резко выраженной дискретности соответствующих квантованных значений энергии

$$W_n^{(v)} = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ и } W_l^{(r)} = \frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 I},$$

замена их интегралами может быть осуществлена лишь при очень высоких температурах. Для колебательной статистической суммы мы получаем, таким образом, выражение:

$$z_v = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum e^{-n\frac{h\nu}{kT}} \text{ т. е. } z_v = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \tag{5a}$$

а для вращательной

$$z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)}, \tag{5b}$$

где для краткости положено

$$\alpha = \frac{h^2}{8\pi I kT}.$$

Напомним, что I представляет собой момент инерции молекулы около одной из осей, перпендикулярных к прямой, соединяющей оба атома. Множитель $2l+1$ в формуле (5b) представляет собой статистический вес или «кратность» состояния с вращательным квантовым числом l; последнее, как мы знаем, охватывает совокупность $2l+1$ состояний, отличающихся друг от друга наклоном оси вращения к некоторой оси (z), т. е. значением проекции момента количества движения молекулы на эту ось $\frac{h}{2\pi}m$. При этом «осевое» (или «магнитное») квантовое число может принимать $2l+1$ целых значения от l до $-l$.

Суммирование ряда (5b) не может быть выполнено элементарным образом, и мы, поэтому, не будем на нем останавливаться. Заметим, что при достаточно высоких температурах (т. е. при $\alpha \ll 1$) суммирование по l можно заменить интегрированием по $\xi = l(l+1)$ и положить:

$$z_r = \int_0^\infty e^{-\alpha\xi}\, d\xi = \frac{1}{\alpha}. \tag{5c}$$

что, как нетрудно убедиться, приводит к классическому выражению для теплоемкости, соответствующей вращательному движению. Для вычисления истинной теплоемкости мы определим сначала среднее значение энергии по формуле

$$\overline{W} = -\frac{\partial}{\partial\rho}\lg z, \tag{6}$$

где $\rho = \frac{1}{kT}$. Применяя эту формулу для каждой из трех составляющих движения в отдельности, получаем:

$$\overline{W_t} = \frac{3}{2}kT$$

в согласии с классической теорией, и

$$W_v = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}h\nu \tag{6a}$$

в согласии с планковской теорией гармонического осциллятора. Что касается вращательной энергии, то среднее значение ее не может быть выражено простой формулой, за исключением только что рассмотренного предельного случая высоких температур, для которого она сводится к классической форме. Дифференцируя полную энергию по температуре, мы находим теплоемкость газа при постоянном объеме c_v, отнесенную к одной молекуле.

Согласно классической статистике имеет место равномерное распределение энергии по степеням свободы (представленным квадратичными членами), вследствие чего теплоемкость двухатомного газа

должна быть больше теплоемкости одноатомного на 2 *кал* на моль, если учитывать только вращательное движение молекул, или на 4 *кал*, если принимать во внимание также колебательное движение обоих атомов вдоль соединяющей их прямой. Весьма парадоксальным представляется то обстоятельство, что на это колебательное движение, согласно классической теории, приходится одна и та же энергия kT, независимо от жесткости связи между обоими атомами, т. е. от величины коэффициента f в выражении квази-упругой силы $-fx$ (где x — смещение одного из атомов из положения равновесия по отношению к другому), за исключением предельного случая $f=\infty$, который соответствует невозможности колебаний, т. е., следовательно, обращению колебательной энергии в нуль, независимо от температуры.

Опыт показывает, что в области средних температур, примерно, от 200 до 500° абсолютной шкалы, теплоемкость большинства двухатомных газов (например, H_2, O_2, N_2) равна довольно точно 5 *кал* на моль (при постоянном объеме). Этот результат, обычно, интерпретировали, полагая, что при этих условиях молекулы *вовсе не колеблются* и что тепловое движение их сводится лишь к поступательному движению центра тяжести и к вращению вокруг центра тяжести около двух осей, перпендикулярных к оси молекулы и друг к другу.

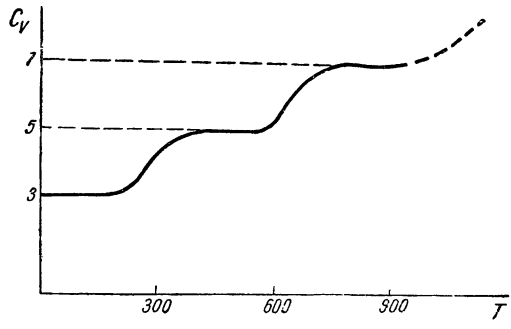


Рис. 55.

Вместе с тем, однако, опыт показывает, что при дальнейшем повышении температуры (скажем, до 700—1000°) молекулярная теплоемкость двухатомного газа повышается еще на 2 *кал*, достигая таким образом классического значения 7 *кал* для двухатомной молекулы с колеблющимися атомами и сохраняя это значение вплоть до таких, весьма высоких температур, при которых начинается заметная диссоциация газа (ср. главу XIV). С другой стороны, при понижении температуры до 100° и ниже, теплоемкость падает с 5 *кал* до 3 *кал*, т. е. до значения, соответствующего одноатомным газам, и сохраняет его практически вплоть до температуры сжижения.

Таким образом, зависимость теплоемкости двухатомного газа от температуры представляется кривой, изображенной на рис. 55 (пунктиром обозначено возрастание теплоемкости, связанное с диссоциацией молекул при очень высоких температурах).

Этот ход теплоемкости непосредственно объясняется квантовой теорией в ее самой примитивной форме, т. е. в связи с больцмановским законом распределения (с которым практически совпадают распределения Ферми и Бозе для обыкновенных газообразных тел). При этом весьма просто разрешается отмеченный выше парадокс относительно тепловой энергии (или теплоемкости), приходящейся на колебательное движение, в зависимости от величины коэффициента квази-упругой связи f, или, что то же самое, в зависимости от частоты колебаний $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m_{1,2}}}$ (где $m_{1,2}$ — приведенная масса одного из атомов $=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$). Именно, энергия эта, согласно формуле (6а), если отбросить нулевую

энергию $\frac{1}{2}h\nu$, которая не влияет на величину теплоемкости, обращается практически в kT, при $kT \gg h\nu$ и в нуль, при $kT \ll h\nu$.

Мы можем, следовательно, сказать, что степень свободы, соответствующая колебательному движению проявляющаяся в полной (т. е. классической) мере при высоких температурах, постепенно «замерзает» по квантовой теории при понижении температуры. Область «замерзания» (или «оттаивания» в случае нагревания) характеризуется при этом температурой

$$T_0 = \frac{h\nu}{k}.$$

При $\nu = 10^{13}$ *сек*$^{-1}$ она оказывается равной, примерно, 600° К. Заметим, что энергии (6а) соответствует теплоемкость (на одну молекулу):

$$c = k\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Таким образом, она оказывается меньше $\frac{1}{3}$ классического значения в отношении

$$1 : \xi^2 \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2} = \xi^{-2}(e^{\xi}-1)(1-e^{-\xi}),$$

где

$$\xi = \frac{h\nu}{kT} = \frac{T_0}{T}.$$

Аналогичным образом объясняется второе убывание теплоемкости при дальнейшем понижении температуры до значения (3), соответствующего одноатомному газу. При этом происходит постепенное «замерзание» двух степеней свободы, связанных с вращательным движением молекул.

Область «замерзания» может быть охарактеризована температурой

$$T_1 = \frac{W_1^{(r)}}{k} = \frac{h^2}{4\pi^2 Ik},$$

где $W_1^{(r)}$ — энергия вращения при $l = 1$. Подсчет показывает, что эта температура для большинства молекул лежит около 100° K.

Заметим, что «замерзание» вращательных степеней свободы вблизи температуры T, и колебательной степени свободы вблизи T_0 непосредственно вытекает из закона Больцмана в связи с дискретностью квантованных значений энергии. Так, например, при $T \ll T_0$ практически все молекулы должны пребывать в «нормальном» колебательном состоянии ($n = 0$), так что среднее значение их колебательной энергии в этой области остается равным $\frac{h\nu}{2}$, независимо от температуры. Аналогично обстоит дело с вращательным движением при $T \ll T_1$.

§ 3. Эффекты обезлички и спина ядер в случае двухатомных молекул

Результаты изложенной выше квантовой теории находятся в хорошем согласии с опытными данными для таких газов, молекулы которых состоят из двух различных атомов. В случае же молекул, образованных

двумя *одинаковыми* атомами (с тождественными ядрами), наблюдаются характерные отступления от выводов предыдущей теории, которые объясняются более тонкими квантовыми эффектами, связанными с принципом обезлички и существенным образом зависящими от природы (спина и статистики) соответствующих атомных ядер.

Особенно интересна аномалия, наблюдаемая в случае водорода. Выражается она в слишком быстром убывании теплоемкости до значения $c = 3$ кал/моль при понижении температуры (около 50° K). Объяснение ее, данное Деннисоном, состоит в следующем.

Ядра молекулы H_2 являются протонами. Последние имеют спин $^1/_2$ (в единицах $h/2\pi$) и подчиняются статистике Паули — Ферми. Как уже было указано в § 2 главы XVII, система двух протонов может находиться в состояниях двух различных типов: «пара-состояниях», характеризуемых результирующим спином 0, и «орто-состояниях», характеризуемых спином 1. При этом пара-состояниям соответствуют четные, а орто-состояниям — нечетные значения вращательного квантового числа молекулы водорода (при нормальном электронном состоянии последней).[1] Состояния обоих типов при обычных условиях практически не переходят друг в друга (подобный переход может быть обусловлен лишь магнитными спиновыми силами, которые чрезвычайно малы по сравнению с силами электрическими). Поэтому нормальный водородный газ должен вести себя при нагревании или охлаждении, как смесь двух различных газов — пара-водорода и орто-водорода. При приближении температуры к абсолютному нулю, молекулы пара-водорода переходят в состояние $l = 0$, т. е. перестают вращаться, тогда как молекулы орто-водорода переходят в состояние $l = 1$, при котором они сохраняют один квант вращения, но которое является для них «нормальным» (т. е. наинизшим), поскольку переход из орто- в пара-состояние оказывается практически невозможным.

Для определения средней энергии вращения молекул водорода мы должны поэтому воспользоваться не формулой (6), но более сложной формулой, соответствующей смеси двух различных газов, а именно:

$$\overline{W} = \frac{N_{\mathrm{I}}\,\overline{W}^{\mathrm{I}} + N_{\mathrm{II}}\,\overline{W}^{\mathrm{II}}}{N_{\mathrm{I}} + N_{\mathrm{II}}}, \tag{7}$$

где N_{I} и N_{II} — числа молекул в пара- и орто-состояниях, а $\overline{W}^{\mathrm{I}}$ и $\overline{W}^{\mathrm{II}}$ — средние значения их энергии в этих состояниях. Если предположить, что N_{I} и N_{II} сохраняют те значения, которые соответствуют статистическому равновесию при очень высоких температурах, т. е. $N_{\mathrm{I}} = N_{g_{\mathrm{I}}}$ и $N_{\mathrm{II}} = N_{g_{\mathrm{II}}}$, где g_{I} и g_{II} — относительные «квантовые веса», т. е. относительные значения «кратностей» («степеней вырождения») состояний I и II ($g_{\mathrm{I}} + g_{\mathrm{II}} = 1$), то предыдущая формула сводится к

$$\overline{W} = g_{\mathrm{I}}\,\overline{W}^{\mathrm{I}} + g_{\mathrm{II}}\,\overline{W}^{\mathrm{II}}. \tag{7a}$$

Как уже было указано в § 2 гл. XVII, пара-состояния являются сингулетными», а орто-состояния — триплетными (кратность=3). Таким образом, в рассматриваемом случае мы имеем:

[1] С точки зрения волновой механики, четные значения l соответствуют волновым функциям, симметричным относительно координат обоих протонов, а нечетные — антисимметричным.

$$g_{\text{I}}=\frac{1}{4} \quad \text{и} \quad g_{\text{II}}=\frac{3}{4}.$$

Что касается энергий $\overline{W}^{\text{I}}$ и $\overline{W}^{\text{II}}$, то они вычисляются по формуле (6), т. е.

$$\overline{W}^{\text{I}}=-\frac{\partial}{\partial\rho}\lg z^{\text{I}} \quad \text{и} \quad \overline{W}^{\text{II}}=-\frac{\partial}{\partial\rho}\lg z^{\text{II}}, \tag{7b}$$

причем

$$z^{\text{I}}=\sum_{l=\text{четн}}(2l+1)\,e^{-\alpha l(l+1)} \quad \text{и} \quad z^{\text{II}}=\sum_{l=\text{нечетн}}(2l+1)\,e^{-\alpha l(l+1)}. \tag{7c}$$

Результаты этих вычислений находятся в прекрасном согласии с опытными данными для теплоемкости водорода, выдержанного достаточно продолжительное (для установления равновесия) время при высокой температуре и затем сравнительно быстро охлажденного, что соответствует сохранению исходных значений N_{I} и N_{II}.[1]

Аномалии или, вернее, осложнения, связанные с тождественностью атомных ядер, встречаются и в ряде других двухатомных веществ в газообразном состоянии. Так, например, в случае кислорода (O_2) ядра имеют спин, равный нулю, и подчиняются статистике Бозе, что совершенно исключает состояния с нечетными значениями углового квантового числа (т. е. состояния, описываемые антисимметричными функциями от геометрических координат обоих ядер).[2]

Таким образом, для вычисления теплоемкости кислорода нужно исходить из статистической суммы вида z^{I} (см. выше).

Если спин каждого из ядер равен $s\left(=0, \frac{1}{2}, 1, \ldots\right)$, то они описываются антисимметричными функциями (статистика Паули — Ферми) при s полуцелом и симметричными функциями (статистика Бозе — Эйнштейна) при s целом (или равном нулю). При этом в случае $s>0$ необходимо принимать во внимание, наряду с геометрическими координатами ядер (т. е. координатами их центров тяжести), также и спиновые координаты, могущие принимать $2s+1$ различных значения, соответствующие различным значениям проекции спина на какое-либо фиксированное направление $s_z(s_z=s,\ s-1,\ldots,\ -s)$.

Спиновое состояние молекулы (если оставить в стороне электроны) можно описать, исходя из величины $s_z=s_z'+s_z''$, представляющей собой проекцию результирующего ядерного спина молекулы на соответствующую ось z. Комбинируя различные значения s_z' и s_z'', мы получаем всего $(2s+1)^2$ различных состояний, которые следует соединять (в смысле принципа суперпозиции) попарно для образования симметричных и антисимметричных *спиновых* волновых функций, совершенно так же, как это было сделано в § 2 главы XVII для частного случая $s=\frac{1}{2}$.

---

[1] См. например книгу А. Фаркас «Ортоводород, параводород и тяжелый водород».

[2] Сказанное относится, впрочем, лишь к молекулам, находящимся в нормальном электронном состоянии с электронной волновой функцией, которая не меняет знака при изменении координат всех электронов на противоположные (положительная электронная функция). В случае отрицательной электронной функции соотношение между четными и нечетными значениями углового квантового числа оказывается обратным предыдущему.

Одинаковым значениям s_g' и s_g'' соответствует $2s+1$ симметричных функций, а различным значениям — совокупность $(2s+1)^2-(2s+1)=(2s+1)2s$ функций, половина которых является симметричными, а другая половина антисимметричными. Таким образом, в общей сложности мы получаем $(2s+1)+(2s+1)s=(2s+1)(s+1)$ симметричных функций и $(2s+1)s$ антисимметричных.

При s целом (статистика Бозе — Эйнштейна) симметричным спиновым функциям должны соответствовать четные значения вращательного квантового числа (пара-состояния), а антисимметричным — нечетные значения (орто-состояния); при s полуцелом (статистика Паули — Ферми) мы получаем обратную корреляцию. Таким образом, квантовые веса состояний l-чет. и l-нечетн. должны относиться друг к другу, как $\frac{s+1}{s}$ при s целом и как $\frac{s}{s+1}$ — при s полуцелом.

Поскольку переходы между состояниями обеих групп являются практически невозможными, мы для вычисления среднего значения вращательной энергии молекул, как функции температуры, при фиксированных значениях N_{I} и N_{II} (соответствующих очень высоким температурам) должны воспользоваться формулой (7), положив в ней

$$g_{\mathrm{I}}=\frac{s+1}{2s+1} \quad \text{и} \quad g_{\mathrm{II}}=\frac{s}{2s+1} \tag{8}$$

в случае s целого и

$$g_{\mathrm{I}}=\frac{s}{2s+1}, \quad g_{\mathrm{II}}=\frac{s+1}{2s+1} \tag{8a}$$

в случае s полуцелого (при $s=\frac{1}{2}$ мы возвращаемся к рассмотренному выше соотношению $g_{\mathrm{I}}:g_{\mathrm{II}}=1:3$ для протонов).

Вычисление $\overline{W}^{\mathrm{I}}$ и $\overline{W}^{\mathrm{II}}$ можно произвести, далее, по формулам (7b) и (7c).

Предыдущие рассуждения являются не вполне строгими. Стационарные состояния молекулы характеризуются в действительности не только *проекцией* результирующего спина S_g, как это предполагалось выше, но и, прежде всего, самим результирующим спином S. При этом каждому значению S соответствует $2S+1$ значений $S_g=S, S-1, \ldots -S$. Другими словами, каждое состояние, характеризуемое определенным значением результирующего спина S, является $2S+1$ кратным (при наличии внешнего магнитного поля это вырождение, вообще говоря, устраняется). Принимая во внимание, что S может принимать все целые значения от 0 до $2s$ $(s=s'=s'')$, мы получаем для общего числа различных спиновых состояний двухатомной молекулы выражение:

$$\sum_{S=0}^{2s}(2S+1)=(2s+1)^2,$$

совпадающее с тем, которое было найдено выше.

Рассматриваемое подразделение спиновых состояний молекулы имеет, однако, то важное преимущество перед предыдущим, что состояния, соответствующие различным значениям S, также практически не комбинируют друг с другом даже в том случае, когда соответствующие волновые функции от геометрических координат

ядер имеют одинаковый характер симметрии, т. е. соответствуют значениям l одинаковой четности.

Таким образом, газ, молекулы которого состоят из одинаковых атомов с ядерным спином s, ведет себя, как смесь $2s+1$ различных газов, характеризуемых различными значениями S. При этом, четным значениям S (включая и нуль) соответствуют всевозможные значения l одной четности (четные — в случае статистики Бозе, нечетные — в случае статистики Паули), а нечетным значениям — l другой четности.

Учитывая это обстоятельство, мы получаем для среднего значения энергии одной молекулы выражение:

$$\overline{W} = \sum_{S=0}^{2s} g_S \overline{W^{(S)}}, \tag{9}$$

где

$$g_S = \frac{2S+1}{(2s+1)^2}, \tag{9a}$$

причем четным значениям S соответствуют значения $\overline{W^{(S)}}$, определяемые одной из двух формул (7b), а нечетным — другой (в зависимости от типа статистики, т. е. от целости или полуцелости s). В результате формула (6) принимает вид:

$$\overline{W} = \overline{W}^{\mathrm{I}} \sum_{\substack{\text{четн} \\ \text{(нечетн)}}} g_S + \overline{W}^{\mathrm{II}} \sum_{\substack{\text{нечетн} \\ \text{(четн)}}} g_S,$$

т. е.

$$\overline{W} = g_{\mathrm{I}} \overline{W}^{\mathrm{I}} + g_{\mathrm{II}} \overline{W}^{\mathrm{II}}, \tag{9b}$$

где значения g_{I} и g_{II} определяются формулами (8) и (8a). Таким образом, с точки зрения своих тепловых свойств (энергии, теплоемкости) рассматриваемый двухатомный газ ведет себя фактически не как смесь $(2s+1)$ газов, но как смесь двух разных газов, типа пара- и орто-водорода. Заметим, что в случае $s=0$ (кислород) один из этих компонентов исчезает.

Предыдущие результаты могут быть проверены на опыте измерением температурного хода теплоемкости при низких температурах. Однако, гораздо более точным и чувствительным методом является метод *спектроскопический*. Указанные выше квантово-статистические закономерности выявляются чрезвычайно отчетливо и непосредственно в спектрах поглощения или испускания соответствующих газов. Квант световой энергии $h\nu$ (где ν — частота линии поглощения или испускания) складывается при этом из трех частей: энергии электронного возбуждения $h\nu_e$, играющей доминирующую роль, энергии колебательного движения $h\nu_v$, которая, примерно, в 100 раз меньше предыдущей, и, наконец, энергии вращательного движения $h\nu_r$, которая в несколько десятков раз меньше $h\nu_v$. Образующиеся, таким образом, спектральные линии объединяются естественным образом в «полосы», соответствующие различным значениям $h\nu_r$ (т. е. различным изменениям вращательного квантового числа) при определенных значениях $h\nu_v$ и $h\nu_e$ (соответствующих определенным изменениям колебательного и электронного квантовых чисел) и отстоящие на довольно значительном расстоянии друг от друга. Распределение интенсивности между линиями одной

и той же полосы позволяет судить как о статистическом весе (кратности, степени вырождения) соответствующих вращательных состояний (начального и конечного), так и о возможности или невозможности их комбинации друг с другом. При этом оказывается, что переходы происходят только между состояниями одинаковой четности (путем изменения вращательного квантового числа на 2 единицы в ту или иную сторону) и что интенсивности соседних «четных» и «нечетных» линий находятся в одном и том же отношении друг к другу, равном $\frac{s+1}{s}$ (для более отдаленных линий имеет существенное значение больцмановское распределение для числа молекул, находящихся в соответствующих исходных состояниях при данной температуре).

Изложенная выше теория усложняется при переходе от двухатомных молекул к трехатомным и многоатомным.

Если атомы не расположены на одной линии, то, наряду с тремя степенями свободы поступательного движения молекулы, мы получаем при этом три степени свободы вращательного движения (вокруг трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр тяжести) и $6n-6=f$ степеней свободы колебательного движения, где n — число атомов в молекуле. Если различным колебательным движениям (нормальным колебаниями молекулы) соответствуют частоты $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_f$, то энергия, приходящаяся в среднем на каждое их них, может быть вычислена с помощью планковской формулы (6а) для средней энергии гармонического осциллятора.

Что касается вращательного движения, го энергия его в различных стационарных состояниях определяется не одним, а двумя квантовыми числами. В случае молекул, обладающих симметрией вращения около некоторой оси («симметричный волчок»), квантованные значения энергии выражаются формулой:

$$W_{\text{rot}}=\frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{I_1}\,l(l+1)+\left(\frac{1}{I_2}-\frac{1}{I_1}\right)\Omega^2\right],$$

которая была впервые выведена Деннисоном.[1]

Здесь I_1 — момент инерции около оси симметрии, а I_2 — момент инерции около одной из перпендикулярных к ней (экваториальных) осей. Квантовое число Ω определяет проекцию момента количества движения молекул $M=\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$ на ось симметрии $\left(=\frac{h\Omega}{2\pi}\right)$ и принимает $2l+1$ значений от l до $-l$. Наряду с этими двумя квантовыми числами, вращательное движение молекулы характеризуется еще осевым квантовым числом m, определяющим проекцию момента количества движения на некоторую неподвижную ось $\left(M_z=\frac{hm}{2\pi}\right)$ и принимающим ту же самую совокупность значений, как и квантовое число Ω.

Это число не входит, однако, в выражение энергии молекулы и характеризует лишь вырождение каждого из состояний l, Ω (кратность его равна $2l+1$).

Мы не будем останавливаться на рассмотрении статистических формул, вытекающих из предыдущего выражения для W_{rot}. Заметим

[1] См.: Кониг. Полосатые спектры и строение молекул, стр. 37.
Шефер и Матосси. Инфракрасные спектры, стр. 197.

лишь, что соответствующие вопросы и в особенности связанные с ними вопросы о влиянии одинаковости тех или иных атомов, входящих в состав сложных молекул, и, в особенности, кристаллов, в настоящее время еще весьма слабо разработаны.

§ 4. *Гетерогенные равновесия и химические константы газов*

В теории гетерогенных равновесий и, в частности, химического равновесия в смеси газов, развитой в главах VII и XII на основе классической статистики, некоторые существенные для характеристики равновесия коэффициенты оставались либо совершенно неопределенными [коэффициент A при больцмановском множителе $e^{-\frac{U}{kT}}$ в уравнении (20b) главы VII], либо вычислялись весьма приближенно и притом без учета квантовых эффектов (§ 2, гл. XII).

Мы рассмотрим теперь вкратце те усовершенствования, которые вносит в теорию гетерогенных равновесий квантовая статистика в ее приближенной форме, не учитывающей эффекта обезлички одинаковых частиц (проистекающие отсюда ошибки, как было показано в § 1, в случае обычных газообразных тел остаются незначительными).

В качестве первого примера мы рассмотрим вопрос о равновесии между простым (одноатомным) твердым телом и его насыщенным паром.

В термодинамике это вопрос решается либо путем интегрирования уравнения Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{u}{T(v'' - v')},$$

где u обозначает скрытую теплоту испарения, а v' и v'' — объемы твердой и газообразной фазы, либо непосредственно с помощью равенства

$$\varphi' = \varphi'' = \mu$$

для термодинамических потенциалов обеих фаз (эти потенциалы, при наличии одного только компонента, совпадают с химическим потенциалом, отнесенным к соответствующему количеству вещества, например, одному молю).

При этом потенциал газообразной фазы вычисляется по формуле

$$\varphi'' = E'' - TS'' + pV'' = c_v'' T + RT - TS'',$$

в связи с выражением (4b) гл. VII для энтропии, т. е.

$$\varphi'' = T[c_v''(1 - \lg T) + R(1 - \lg V'') - a]$$

или при замене V'' через $\frac{RT}{p}$ и $c_v'' + R$ через c_p''

$$\varphi'' = T[c_p''(1 - \lg T) + R \lg p - b], \tag{10}$$

где

$$b = a + R \lg R.$$

Что же касается потенциала твердой фазы (взятой в том же граммолекулярном количестве), то для его вычисления можно воспользоваться формулами:

$$E' + p(V' - V_0') = \int_0^T c_p' dT + E_0',$$

где E_0' и V_0' — энергия и объем тела при $T=0$ и $S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$, т. е. положить

$$\varphi' = \int_0^T c_p' dT - T \int_0^T \frac{c_p'}{T} dT + E_0' + pV_0', \tag{10a}$$

считая теплоемкость при постоянном давлении известной из опыта.

В противоположность выражению (10), формула (10a) неопределенных постоянных не содержит. Это обстоятельство связано с неявным применением принципа Нернста о равенстве энтропии и теплоемкости нулю при $T=0$.

Квантовая статистика дает возможность, во-первых, устранить неопределенность в выражении (10): согласно формуле (4c) имеем (в случае одноатомного газа)

$$b = R \lg \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (ke)^{\frac{5}{2}}}{h^3}; \tag{10b}$$

во-вторых, она позволяет с помощью дебаевской теории теплового движения в одноатомном твердом теле вычислить теоретически значение потенциала φ'.

Для этого вычисления можно воспользоваться формулой (10a), подставив в нее теоретическое значение теплоемкости твердого тела как функции температуры. Пренебрегая внешней работой $p(V - V_0)$, совершаемой телом при расширении, сопровождающем его нагревание от абсолютного нуля до температуры T, мы можем положить:

$$c_p' = \frac{d\Delta E'}{dT},$$

где $\Delta E' = E' - E_0'$ и, следовательно,

$$\varphi' - E_0' - pV_0' = \Delta E' - T \int_0^T \frac{d\Delta E'}{T} = \Delta E' - T \left[\frac{\Delta E'}{T}\right]_0^T - T \int_0^T \frac{\Delta E'}{T^2} dT.$$

Так как при $T=0$ добавочная «тепловая» энергия $\Delta E'$ стремится к нулю, как T^4 [ср. формулу (49) предыдущей главы], то разность $\left(\frac{\Delta E'}{T}\right)_0^T$ сводится к $\frac{\Delta E'}{T}$ а интеграл $\int_0^T \frac{E' - E_0'}{T^2} dT$ является сходящимся.

Мы получаем таким образом:

$$\varphi' = E_0' + pV_0' - T \int_0^T \frac{E' - E_0'}{T^2} dT. \tag{11}$$

Если пренебречь ангармоничностью междуатомных сил в твердом теле и связанными с ней эффектами, в частности тепловым расширением, то тепловая энергия $E' - E_0'$ может быть вычислена по формуле Дебая:

$$E' - E_0' = \frac{12\pi V_0}{w^3} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3 \, d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{11a}$$

Заметим, что считая энергию газообразной фазы равной $C_v'' T$, т. е. считая потенциальную энергию частиц газа равной нулю, мы должны подразумевать под энергией твердого тела при абсолютном нуле температуры соответствующее значение скрытой теплоты его испарения, взятой с обратным знаком ($-u_0$).

Вычисление давления насыщенного пара из равенства $\varphi' = \varphi''$ с помощью выражений (10), (10b), (11) и (11a) приводит к результатам, хорошо согласующимся с экспериментальными данными.

Заметим, что термодинамический потенциал твердого тела можно вычислить более непосредственно с помощью формулы

$$\varphi' = pV_0' + E_0' + \Delta F', \tag{12}$$

подразумевая под $\Delta F'$ свободную энергию системы гармонических осцилляторов, соответствующих по теории Дебая нормальным колебаниям твердого тела, без учета нулевой энергии (которая содержится в E_0). Статистическая сумма для одного подобного осциллятора равна при таких условиях

$$\sum_n e^{-n\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}},$$

[ср. формулу (5a)], чему соответствует свободная энергия

$$kT \lg \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right).$$

Умножая это выражение на число осцилляторов, частоты которых заключены между ν и $\nu + d\nu$,

$$\frac{12\pi V_0 \nu^2 \, d\nu}{w^3}$$

и интегрируя от нуля до верхней границы акустического спектра, находим

$$\Delta F' = \frac{12\pi V_0}{w^3} kT \int_0^{\nu_{max}} \lg \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \nu^2 \, d\nu. \tag{12a}$$

Получаемое, таким образом, выражение для φ', как не трудно убедиться, совпадает с тем, которое дает формула (11).

При высоких температурах, ($h\nu_{max} \ll kT$) можно положить

$$1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h\nu}{kT}.$$

При этом выражение (12a) сводится приближенно к

$$\Delta F' = \frac{12\pi V_0 \nu_{\max}^3}{3w^3} kT \lg \frac{h\bar{\nu}}{kT},$$

где $\bar{\nu}$ обозначает некоторую среднюю частоту, весьма, впрочем, близкую к максимальной $\left(\bar{\nu} = \frac{3}{4}\nu_{\max}\right)$.

Вспоминая, что $\frac{4\pi}{3}\frac{V_0 \nu_{\max}^3}{w^3} = N$ и заменяя $\frac{h\bar{\nu}}{k}$ через дебаевскую характеристическую температуру T_0, получаем:

$$\Delta F' = 3RT \lg \frac{T_0}{T} \tag{12b}$$

Таким образом, при высоких температурах давление насыщенного пара определяется равенством:

$$T[c_p''(1 - \lg T) + R \lg p - b] = u_0 + pV_0 - 3RT \lg \frac{T_0}{T},$$

которое, ввиду $c_p'' = \frac{5}{2}R$, приводит к следующей зависимости p от T:

$$p = AT^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

с вполне определенным значением постоянной A.

Заметим, что если бы при вычислении свободной энергии газообразной фазы мы не разделили статистический интеграл на $N!$ [ср. формулу (2)], то в выражение постоянной A вошло бы число частиц N, что, очевидно, лишило бы ее всякого физического смысла (ввиду произвольности этого числа).

В качестве второго примера гетерогенных равновесий мы рассмотрим химическое равновесие в случае газа, образованного двухатомными молекулами.

С термодинамической точки зрения этот вопрос решается формулами (12a, 20) главы VIII в связи с определением химических потенциалов различных компонентов μ_i через обыкновенные термодинамические потенциалы φ_i по формулам (19) той же главы. Эти результаты остаются справедливыми совершенно независимо от того, обосновывается ли термодинамика при помощи классической или квантовой статистической теории. Последняя, однако, так же, как в только что рассмотренном случае равновесия между паром и твердым телом, позволяет устранить неопределенные константы в термодинамических выражениях для потенциалов μ_i.

Так, например, в случае газовой смеси, состоящей из молекул $C = AB$ в количестве N_C и продуктов их диссоциации, т. е. атомов A и B в количестве N_A и N_B, уравнения химического равновесия имеют вид:

$$\mu_C = \mu_A + \mu_B, \tag{13}$$

где

$$\mu_i = \varphi_i + RT \lg C_i \quad (i = A, B, C), \tag{13a}$$

причем $C_i = \frac{N_i}{\sum N_k}$ обозначает относительную концентрацию (молярную дробь) соответствующего компонента, а φ_i — его термодинамический потенциал, отнесенный к одной грамм-молекуле при результирующем давлении всей смеси p.

В случае обоих продуктов диссоциации этот потенциал может быть определен по формуле (10). В случае же недиссоциированных молекул он может быть определен путем прибавления к выражению (10) дополнительного члена

$$\Delta\varphi = \Delta F = -RT \lg (z_r z_v), \tag{13b}$$

соответствующего вращательному и колебательному движению молекул, где z_r и z_p определяются формулами (5a) и (5b).

Мы получаем при этом:

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = (N_A + N_B + N_C)\, e^{-\frac{\psi_A + \psi_B + \psi_C}{RT}}.$$

Дальнейшие вычисления мы опускаем, так как они производятся так же, как и в классической теории.

Мы приведем в заключение другой, более элементарный вывод предыдущего соотношения, основанный на методе «пробной частицы» и на законе Больцмана, с небольшими модификациями, соответствующими требованиям квантовой теории.

Обозначим через P_A вероятность обнаружить атом A («пробный») в свободном, т. е. диссоциированном состоянии, а через P'_A — в связанном состоянии, т. е. в связи с одним из атомов B.

Отношение этих вероятностей должно равняться отношению числа диссоциированных атомов A к числу недиссоциированных молекул C, т. е.

$$\frac{P_A}{P'_A} = \frac{N_A}{N_C}. \tag{14}$$

С другой стороны, согласно закону Больцмана, оно должно равняться отношению статистической суммы $z^{(A)}$ для свободного атома к статистической сумме $z^{(A,B)}$, соответствующей связи его с одним из атомов B, умноженной на число свободных атомов B:

$$\frac{P_A}{P'_A} = \frac{z^{(A)}}{N_B z^{(A,B)}}. \tag{14a}$$

Что касается статистической суммы $z^{(A,B)}$, то она может быть определена как величина, равная статистической сумме $z^{(C)}$, относящейся к различным стационарным состояниям молекулы C, в том числе и различным трансляционным ее состояниям, разделенной на $z^{(B)}$ — статистическую сумму, соответствующую различным трансляционным состояниям атома B:

$$z^{(A,B)} = \frac{z^{(C)}}{z^{(B)}}. \tag{14b}$$

Мы приходим, таким образом, к соотношению:

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = \frac{z^{(A)} z^{(B)}}{z^{(C)}}, \tag{15}$$

которое уже было выведено нами в главе XIV § 1, как соответствующее наиболее вероятному распределению частиц A, B, C по различным индивидуальным состояниям, при заданной полной энергии и заданном полном числе частиц сорта $A(N_A + N_C)$ и $B(N_B + N_C)$.

Это соотношение остается в силе и в квантовой статистике, поскольку эффект обезлички не играет существенной роли и может быть учтен простым разделением статистических сумм для совокупности частиц каждого сорта на факториал общего числа частиц этого сорта.[1] Таким образом, квантовые эффекты проявляются лишь в выражениях для величин, относящихся к отдельным частицам.

Пользуясь выражением (2b) для $z^{(A)}$, $z^{(B)}$ и трансляционной части $z^{(C)}$, мы можем переписать формулы (15) в виде

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = \frac{V}{h^3}\left(2\pi \frac{m_A m_B}{m_C} kT\right)^{\frac{3}{2}} z_r^{(C)} z_v^{(C)}, \tag{15a}$$

где $m_C = m_A + m_B$, а $z_r^{(C)}$ и $z_v^{(C)}$ — вращательные и колебательные суммы (5a) и (5b).

Заметим, что отношение $\frac{m_A m_B}{m_C} = m_{AB}$ представляет собой приведенную массу одного из атомов при движении его по отношению к другому. Этой приведенной массой определяется (средний) момент инерции молекулы $I = m_{AB} z_0^2$ (где r_0 — среднее расстояние между атомами в положении равновесия), фигурирующий в выражении $z_r^{(C)}$ и частота колебаний $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m_{AB}}}$ в выражении $z_v^{(C)}$. В случае очень высоких температур, соответствующих полному возбуждению как вращательных, так и колебательных степеней свободы, мы имеем, согласно (5c),

$$z_r^{(C)} = \frac{16\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{4T}{T_1} \tag{15b}$$

и

$$z_v^{(C)} = \frac{kT}{h\nu} = \frac{T}{T_0},$$

где T_1 и T_0 — температуры «замерзания» соответствующих степеней свободы ($\ll T$).

В последнем выражении не принята во внимание нулевая энергия молекулы. Эта нулевая энергия должна содержать не только энергию колебаний $\frac{h\nu}{2}$, но также потенциальную энергию обоих атомов в поло-

[1] Это обстоятельство было впервые указано в несколько иной форме Эренфестом и Тркалем; вместо факториалов они ввели для каждой молекулы особое «число симметрии», сводящееся к числу эквивалентных положений ее в пространстве. При этом статистическая сумма определялась ими в соответствии со старой боровской теорией квантов.

жении равновесия $-U_0$. Разность $U_0 - \frac{h\nu}{2} = U$ представляет собой, очевидно, энергию диссоциации молекулы (на покоящиеся атомы). При учете нулевой энергии предыдущее выражение для $z_v^{(C)}$ принимает вид

$$z_v^{(C)} = \frac{T}{T_0} e^{\frac{U}{kT}}. \tag{15c}$$

Подставляя (15c) и (15b) в (15a), получаем (при $T \gg T_0$ и T_1):

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = \frac{(2\pi m_{AB} k)^{\frac{3}{2}}}{4h^3} V \frac{T_0 T_1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{16}$$

Представляет интерес также промежуточный случай $T_0 \gg T \gg T_1$, когда колебательная степень свободы уже практически «замерзла», а вращательная — возбуждена полностью, а также предельный случай очень низких температур, когда молекула перестает как колебаться (помимо «нулевых» колебаний), так и вращаться.

В первом случае z_r сохраняет значение (15b), в то время как z_v сводится к $e^{\frac{U}{kT}}$, так что мы получаем:

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = \frac{(2\pi m_{AB} k)^{\frac{3}{2}}}{4h^3} V T_1 \sqrt{T} e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{16a}$$

Во втором случае, ввиду того, что z_r сводится к 1:

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = \frac{V(2\pi m_{AB} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{U}{kT}} = V\lambda_{AB}^{-3} e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{16b}$$

Если рассматривать кристалл какого-либо вещества, как одну гигантскую молекулу, то испарение этого кристалла можно трактовать, как химическую диссоциацию. При этом вопрос о равновесии между твердой и газообразной фазами сводится к общей теории, которой мы уже воспользовались раньше, при рассмотрении вопроса о конденсации газа с точки зрения классической статистики. Преимущество подобной трактовки над обычной заключается в том, что она позволяет охватить также и ряд более сложных физико-химических равновесий, при которых испарение твердого тела связано с химическим разложением образующих его молекул (например, нашатырь NH_4Cl при испарении разлагается на NH_3 и HCl), или, наоборот, с соединением образующих его простых частиц в более сложные (например, ионы Na^+ и Cl^-, образующие кристалл каменной соли, при испарении последнего соединяются в молекулы $NaCl$, которые при обычных температурах остаются практически недиссоциированными).

Рассмотрим сначала, для иллюстрации этого метода, испарение одноатомного твердого тела.

Предположим, что в состоянии равновесия мы имеем N_s совершенно одинаковых кристаллов, каждый из которых состоит из s ато-

мов (где $s \gg 1$) и N_1 отдельных атомов, образующих газообразную фазу. Рассматривая их как продукты диссоциации одной s-кратной молекулы, получаем:

$$\frac{N_1^s}{N_s} = \frac{z_1^s}{z_s}. \tag{17}$$

При вычислении статистической суммы z_s для кристалла можно не учитывать его поступательное и вращательное движение и ограничиваться лишь колебательными степенями свободы, т. е., следовательно, положить:

$$z_s = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{i=1}^{3s-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}, \tag{17a}$$

где E_0 — энергия кристалла при абсолютном нуле температуры.[1]

Корень s-ой степени из z_s можно трактовать при этом, как статистическую сумму, отнесенную к одному атому кристалла. Вводя обозначение

$$z_s^{\frac{1}{s}} = z_0$$

и полагая далее, что кристалл, состоящий из s атомов, имеется в единственном числе, мы можем переписать формулу (17) в виде:

$$N_1 = \frac{z_1}{z_0} \tag{18}$$

или, так как

$$z_1 = V\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}},$$

$$n_1 = \frac{(2\pi m_1 kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 z_0}, \tag{18a}$$

где $n_1 = \frac{N_1}{V}$ — концентрация атомов в газе. Это выражение совпадает с тем, которое было выведено нами выше другим методом [ср. формулу (16b)].

При высоких температурах оно сводится, согласно (17a), к следующему:

$$n_1 = \left(\frac{2\pi m_1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \bar{\nu}^3 e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{18b}$$

где $\bar{\nu}$ — некоторая средняя частота атомных колебаний (близкая к максимальной дебаевской частоте), а $U_0 = -\frac{E_0}{s}$ — энергия испарения одного атома при абсолютном нуле температуры. Формула (18b) совпадает с той, которая получается из классической теории.

---

[1] Разделение z_s в формуле (17) на факториал $s!$, в соответствии с тождественностью образующих его атомов, является при этом определении z_s ненужным.

Мы можем теперь перейти к более сложному случаю, когда кристалл, состоящий из атомов A и B, переходит при испарении в газ, состоящий из молекул AB. Примером может служить каменная соль, о которой мы уже упоминали, а равным образом и все другие бинарные соли. Этот случай может быть практически сведен к предыдущему, если условно считать, что кристалл состоит не из атомов, а из обособленных молекул AB. Статистическая сумма z_s для кристалла, состоящего из подобных молекул, может быть выражена формулой, отличающейся от (17а) только тем, что суммирование должно распространяться не по $3s-6$, а $6s-6$ колебательным степеням свободы, из коих половина соответствует акустическим, а половина — оптическим колебаниям.

Если последним приписать одну и ту же частоту ν_0, то для z_s получается выражение

$$z_s = e^{-\frac{E_0}{kT}}\left(1-e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}\right)^{-3(s-1)}\cdot\prod_i^{3s-1}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}.$$

Если корень s-ой степени из этого выражения подставить в формулу (18) вместо z_0, а предыдущее выражение для z_1 дополнить множителем, соответствующим двум вращательным и одной колебательной степеням свободы молекулы AB, то формула (18) даст нам число подобных молекул AB в газообразной фазе. Небольшая часть этих молекул будет, впрочем, диссоциирована. Степень диссоциации может быть при этом вычислена отдельно для газообразной фазы. Существенно, однако, отметить, что полученные таким образом числа свободных атомов A и B должны также находиться в равновесии с кристаллом.

С помощью метода «химического равновесия» эти числа N_A и N_B могут быть вычислены непосредственно, а именно из уравнения:

$$\frac{N_A^s N_B^s}{N_s} = \frac{z_A^s z_B^s}{z_s}. \tag{19}$$

Вместе с уравнением

$$\frac{N_{AB}^s}{N_s} = \frac{z_{AB}^s}{z_s} \tag{19a}$$

оно дает:

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{z_A z_B}{z_{AB}}, \tag{19b}$$

т. е. уравнение диссоциативного равновесия молекул AB и атомов A, B в газообразной фазе.

Полагая в (19) $N_s = 1$, $N_A = N_B$, получаем:

$$N_A^2 = \frac{z_A z_B}{z_0}, \tag{19c}$$

где z_0 — корень s-ой степени из приведенного выше выражения для z_s. Заметим, что предыдущие формулы (кроме только что упомянутого выражения для z_s) могут быть применены к случаю равновесия металла

с его паром, в котором, наряду с нейтральными атомами, должны находиться электроны и положительные ионы. При этом вблизи поверхности металла концентрации их могут быть различны.

Число испаряющихся частиц каждого сорта, при наличии статистического равновесия, должно совпадать с числом частиц того же сорта, конденсирующихся за то же самое время. Если считать, что каждая частица, падающая из газовой фазы на поверхность тела, прилипает к последнему, то оказывается возможным вычислить скорости различных процессов испарения, например, молекул AB или атомов A и B в отдельности. Обозначая число частиц сорта C в единице объема газовой фазы через n_c, а массу одной из них через m_c, мы получаем для скорости конденсации (т. е. числа частиц, переходящих в единицу времени в твердую фазу) выражение:

$$n_c \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_c}}.$$

Зная n_c, можно отсюда вычислить вероятность испарения одной частицы $C(A, B, AB)$ с поверхности кристалла.

В общем случае кристалла, состоящего в чисто химическом смысле этого слова из сложных молекул P (при этом под «молекулой» подразумевается совокупность атомов A, B, C, находящихся в одной элементарной ячейке кристалла), в газообразной фазе, наряду с этими молекулами, могут находиться разные другие частицы, образующиеся путем той или иной группировки атомов, в том числе как продукты диссоциации молекул P, так и (в чекоторых случаях) продукты ассоциации двух или нескольких подобных молекул.

Обозначим частицу интересующего нас сорта через Q, а общее число их в газообразной фазе — через N_Q. Если Q представляет собой часть молекулы P и если под R подразумевать дополнительную часть (так что $P=Q+R$), то число $N_Q=N_R$, при наличии статистического равновесия между газом и кристаллом, может быть непосредственно вычислено по формуле:

$$N_Q^2=\frac{z_Q z_R}{z_0},$$

где $z_0=z_s^{\frac{1}{s}}$ — статистическая сумма для одной молекулы кристалла.

В случае ассоциации молекул P можно исходить из этих ассоциированных молекул, рассматривая молекулы P как продукт их диссоциации. Так, например, для определения числа двойных молекул PP можно воспользоваться формулой:

$$\frac{N_{PP}^{\frac{2}{s}}}{N_s}=\frac{z_{PP}^{\frac{2}{s}}}{z_s}$$

или при $N_s=1$

$$N_{PP}=\frac{z_{PP}}{z_0^2},$$

где z_0 имеет прежнее значение.

§ 5. Тепловое возбуждение и ионизация атомов в газах и твердых телах (электронных полупроводниках)

Квантово-статистическая теория диссоциации может быть применена с незначительными видоизменениями к расчету степени *ионизации атомов газа* (например, металлического пара) при высоких температурах. При этом роль недиссоциированной молекулы C играет нейтральный атом, а роль атомов A и B — положительный ион и свободный электрон.

В простейшем случае нацело диссоциированного водорода, A является элементарной частицей (протоном), лишенной внутренних степеней свободы, кроме спина, так же как и B. Поэтому статистические суммы z^A и z^B выражаются попрежнему формулой (2b) с множителем 2. Что же касается статистической суммы нейтрального атома, то для нее мы получаем выражение

$$z^{(C)} = z_t^{(C)} \cdot z_i^{(C)},$$

где $z_t^{(C)}$ — трансляционная сумма того же вида, как и для A и B, а

$$z_i^{(C)} = \sum_n e^{-\frac{W_n}{kT}}$$

сумма, распространенная по всем стационарным состояниям неподвижного атома водорода.

Принимая во внимание, что энергия зависит лишь от главного квантового числа $n(=1, 2\ldots)$ и что кратность состояния, характеризуемого данным значением n, равна $2n^2$ (с учетом двух возможных ориентаций спина), получаем:

$$z_i^{(C)} = 2 \sum_n n^2 e^{-\frac{W_n}{kT}}.$$

При этом энергию W_n мы можем определить обычным образом по формуле:

$$W_n = -\frac{U}{n^2},$$

где $U(=Rh)$ — энергия ионизации. Таким образом:

$$z_i^{(C)} = 2 \sum n^2 e^{\frac{U}{n^2 kT}}. \tag{20}$$

Этот ряд, очевидно, расходится и, следовательно, полученный результат не имеет физического смысла.

Необходимо, однако, иметь в виду, что суммирование по n не может простираться до бесконечности, но должно ограничиваться таким значением n, при котором «линейные размеры» атома, измеряемые радиусом соответствующей боровской орбиты $an_{\max}^2$ (где $a = \frac{h^2}{4\pi m e^2} = 5 \cdot 10^{-9}$ *см.* — радиус одноквантовой орбиты), становятся сравнимыми со средним расстоянием между соседними атомами $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$.

При комнатной температуре и атмосферном давлении это расстояние составляет примерно $5 \cdot 10^{-7}$ *см*. Соответствующее значение $n_{\max} = 10$. Более высокие значения n недопустимы потому, что они соответствуют уже фактически диссоциированным атомам. Таким образом, при указанных условиях ряд (20) должен обрываться на 10-м члене.

Далее необходимо иметь в виду убывание показательного множителя $e^{\frac{U}{n^2 kT}}$ при возрастании n. Энергия ионизации водородного атома равна 13,5 *eV*, т. е. примерно в 500 раз больше величины kT при $T = 300°$. При таких условиях в первом члене ряда мы имеем e^{500}, во втором e^{125} и т. д. и, наконец, в десятом e^{5}. Таким образом, вся сумма сводится практически к одному лишь первому члену.

Аналогичный результат получается и в том случае, если водород находится не при комнатной температуре, а при температуре в 3000° К (при которой предположение о полной диссоциации его на атомы может считаться в значительной степени оправданным).

А именно, в этом случае первый член ряда равен $e^{50} = 10^{22}$, а десятый — $100 \cdot e^{0.5} \approx 200$.

Положение не изменяется существенным образом и тогда, когда газ находится в очень разреженном состоянии. Так, например, при разрежении в биллион (10^{12}) раз по отношению к предыдущему, число $n_{\max}$ возрастает в 100 раз, т. е. становится равным 1000, и последний член ряда (20) достигает значения 10^6, т. е. остается все же весьма малым по сравнению с первым членом.

Таким образом, даже при столь крайних условиях мы можем положить

$$z_i^{(c)} = 2e^{\frac{U}{kT}}. \tag{20a}$$

Заметим, что такой же самый результат мы получили выше при рассмотрении вопроса о диссоциации двухатомной молекулы в области замерзания ее внутренних степеней свободы. Для атома водорода область замерзания внутренних степеней свободы (помимо ориентации спина электрона) начинается с температуры T_0, произведение которой на постоянную Больцмана, примерно, равно энергии первого возбужденного состояния по отношению к нормальному, т. е. $U\left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3}{4}U = h\nu_{12}$, где ν_{12} — частота первой линии серии Лаймана. Эта энергия близка к 10 *eV*, т. е. лишь немногим меньше энергии ионизации. Поэтому при температурах, для которых $kT \ll U$, атомы водорода в возбужденных состояниях встречаются столь редко, что с ними можно не считаться и рассматривать ионизацию атома, как результат *непосредственного* перехода из *нормального* состояния в ионизированное.

При таких условиях ионизационное равновесие в водороде определяется уравнением

$$\frac{N_A N_B}{N_C} = 2V \frac{(2\pi m_{AB} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{U}{kT}},$$

где m_{AB} практически совпадает с массой электрона m. Полагая $N_A = N_B = N$ и $N_C = N_0 - N$, где N_0 — общее число атомов — как неионизированных, так и ионизированных, получаем:

$$\frac{N^2}{N_0-N}=2V\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}e^{-\frac{U}{kT}} \tag{21}$$

или, вводя степень ионизации $x=\frac{N}{N_0}$,

$$\frac{x^2}{1-x}=2\frac{\bar{\lambda}^{-3}}{n_0}e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{21a}$$

где $n_0=\frac{N_0}{V}$ — концентрация и $\bar{\lambda}=\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ — средняя длина волны свободных электронов при температуре T. Заметим, что $n_0\bar{\lambda}^3$ представляет собой число атомов, содержащихся в объеме кубика с ребром $\bar{\lambda}$. При температуре $T=3000°$, $\bar{\lambda}$ близко к 10^{-7} *см*.

В случае концентрации, соответствующей комнатной температуре, т. е. давлению в 1 *мм* ртутного столба ($n_0\approx 10^{16}$), произведение $n_0\bar{\lambda}^3$ равно 10^{-5}. Отношение $\frac{U}{kT}$ близко к 50.

Таким образом, при рассматриваемых условиях степень диссоциации равна, примерно, 10^{-8}, т. е. является еще совершенно ничтожной.

Формула (21) была впервые выведена Саха и применена им к исследованию ионизации в солнечной атмосфере.

Как уже было отмечено выше, она применима лишь к случаю $kT\ll U$, т. е. к случаю очень слабых ионизаций. Поэтому без значительной погрешности ее можно заменить более простой формулой:

$$x=\sqrt{\frac{2}{n_0\bar{\lambda}^3}}e^{-\frac{U}{2kT}}. \tag{21b}$$

При температурах, приближающихся к $\frac{U}{k}$ $\left(\text{или } \frac{3}{4}\frac{U}{k}\right)$, она становится совершенно непригодной, так как в этом случае значительное число атомов оказывается в возбужденных состояниях, и ионизация осуществляется не только и даже не столько из нормального состояния, сколько из этих возбужденных состояний, чрезвычайно облегчаясь при этом благодаря сравнительно малой энергии, нехватающей для отрыва электрона.

В этом случае для вычисления степени ионизации необходимо пользоваться полным выражением (20) для $z_\varepsilon^{(C)}$, обрывая ряд на том члене, до которого квантовое число n сравнимо с $\frac{1}{a^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{V}{N_0}\right)^{\frac{1}{6}}$.

Мы до сих пор оставляли в стороне вопрос о *кинетике* процессов ионизации атомов и рекомбинации свободных электронов с положительными ионами. Не вдаваясь в подробности, мы должны, однако, отметить, что эти процессы могут осуществляться двумя различными способами: при участии излучения и без него. В первом случае ионизацию и рекомбинацию можно трактовать с помощью того же самого эйнштейновского метода, который уже применялся нами в § 8 главы XVII к случаю «лучистых переходов» между двумя стационарными состояниями, т. е. исходя из теплового излучения, с энергией,

распределенной по различным частотам по формуле Планка. Во втором случае необходимо исходить из рассмотрения ионизующих столкновений нейтральных атомов с другими частицами (атомами, ионами, электронами), комбинируя эти процессы с процессами противоположного характера.

Предыдущие результаты легко обобщаются на случай ионизации более сложных атомов, молекул и даже кристаллов, являющихся при низких температурах диэлектриками. Среди последних особого внимания заслуживают так называемые «полупроводники», которые обладают значительной электронной проводимостью даже при комнатных температурах. Проводимость эта обусловливается, так же как и в случае металлов, наличием некоторого числа «коллективизированных» электронов, т. е. электронов, оторвавшихся от определенных атомов и способных перемещаться по всему объему тела (но отнюдь не выходить из него наружу). Однако, в то время, как в случае металлов мы имеем дело с «полной коллективизацией» всех наружных («валентных») электронов, совершенно независимо от температуры, в случае полупроводников степень коллективизации возрастает с температурой по тому же закону, как и степень ионизации газа, т. е. при не слишком высоких температурах, по формуле (21а).

Разница между газами и полупроводниками сводится к тому, что энергия коллективизации может быть в ряде случаев значительно (примерно в 10—20 раз) меньше, чем энергия ионизации. Именно те неметаллические тела, для которых это условие выполнено (как, например, селен, различные металлические окислы и сульфиды) и являются полупроводниками.

Малость энергии коллективизации по сравнению с энергией ионизации для изолированного атома представляется вполне естественной, если принять во внимание тот факт, что орбиты электронов, соответствующие первому или второму *возбужденному* состоянию изолированного атома, могут быть больше, чем расстояния между соседними атомами в твердом теле.[1]

Роль положительных ионов газа в случае электронных полупроводников играют «положительные дырки», т. е. вакантные места, оставляемые коллективизированными электронами. Поскольку число последних остается незначительным по сравнению с общим числом атомов, каждое такое вакантное место (т. е. положительный ион) оказывается окруженным нейтральными атомами. При этом дырки могут перемещаться по всему кристаллу при помощи того же самого эстафетного механизма, который уже был описан нами в главе XVI, § 2 т. е. путем перехода связанного электрона от одного нейтрального атома к соседу, лишившемуся своего электрона.

Применение квантовой механики к этому вопросу приводит к заключению, что положительные дырки ведут себя практически совершенно так же, как «положительные электроны», т. е. как обыкновенные частицы, обладающие зарядом, равным по величине и противоположным по знаку заряду электрона, и массой, близкой к массе электрона, но несколько от нее отличной. Необходимо, впрочем, заметить, что и коллективизированные электроны ведут себя не совсем так, как свободные электроны, отличаясь от них своей «эффективной» массой. Таким образом, «положительные дырки» и коллективизированные

[1] Металлы можно трактовать с этой точки зрения как тела, у которых энергия коллективизации имеет отрицательное значение.

электроны играют в случае полупроводников вполне эквивалентные роли, подобно атомам A и B в частично диссоциированном обыкновенном газе. При этом роль молекул C играют нейтральные атомы.

Мы не будем останавливаться на различных осложнениях, связанных с наличием в полупроводниках тех или иных примесей, которые могут служить как «поставщиками», так и «потребителями» подвижных электронов и положительных дырок, а также с явлением «фиксации» (т. е. прилипания) их к обычным атомам при локализованной деформации кристаллической решетки (являющейся одновременно и причиной и следствием этой фиксации).

В заключение мы рассмотрим вопрос, формально сходный с тепловой ионизацией полупроводников, по существу же — совершенно отличный от него, а именно, вопрос о *тепловой ионизации вакуума* путем образования свободных электронов и соответствующих им, по теории Дирака, положительных дырок или *позитронов*.[1]

Непосредственной причиной возникновения «пар» электрон — позитрон в полости, окруженной материальными стенками, является *тепловое излучение*, наполняющее эту полость. При этом подобная пара может возникнуть в результате столкновения двух фотонов (процесс «материализации» излучения), а уже существующие пары могут взаимно уничтожаться, превращаясь в два фотона (процесс «аннигиляции» материи).

При наличии в полости, наряду с излучением, и материальных частиц, — хотя бы, например, тех же свободных электронов и позитронов, — новые пары могут возникать путем столкновения двух подобных частиц, если только кинетическая энергия их относительного движения достаточно велика для образования пары с минимальной энергией $2m_0c^2$; заметим, что то же самое условие относится и к случаю образования пары за счет двух фотонов. Наконец, пары могут образовываться и исчезать при высоких температурах и *внутри* материальных тел, причем одним из партнеров в процессе их возникновения или исчезновения может быть тяжелая частица — протон или какое-либо другое атомное ядро.

Оставляя в стороне эти кинетические вопросы, мы рассмотрим чисто статистический вопрос о степени ионизации вакуума, т. е. о числе электронов и позитронов в полости, в зависимости от температуры (при этом «термометром» может служить заполняющее ее излучение, испускаемое и поглощаемое ограничивающими ее стенками).

Отличие рассматриваемой задачи от предыдущей (о ионизации полупроводника) заключается в том, что роль связанных электронов в ней играют свободные электроны, находящиеся в состояниях с отрицательной энергией (или массой). Для краткости мы будем называть эти электроны «виртуальными» (так как они непосредственно не обнаруживаются).

В нормальном состоянии, соответствующем абсолютному нулю температуры, *все* электроны являются виртуальными, причем они заполняют, в соответствии с принципом Паули, *все* состояния с отрицательной энергией (именно поэтому они и не обнаруживаются, несмотря на то, что число их бесконечно велико). Эти состояния, так же, как и обычные состояния свободных электронов, могущих

[1] Этот вопрос в несколько иной форме рассматривался еще в 1927 г. Штерном, Ланжевеном и др.; см. также М. Бронштейн, ДАН, **2**, 462, 1934.

находиться в рассматриваемой полости, отличаются друг от друга различными значениями *импульса* (количества движения) или его слагающих g_x, g_y, g_z. При этом число различных состояний в конечном объеме V, для которых численное значение g лежит в промежутке между g и $g+dg$ равно, при учете двух возможных ориентаций спина:

$$dZ = V\,\frac{8\pi g^2\,dg}{h^3} \tag{22}$$

для состояний обоих типов. Энергия электрона, находящегося в состоянии с определенным численным значением g, равна

$$W(g) = \pm m_0 c^2 \sqrt{1+\frac{g^2}{m_0^2 c^2}}, \tag{22a}$$

где верхний знак соответствует нормальным, а нижний — виртуальным состояниям.

Распределение электронов по различным состояниям может быть выражено общей формулой, соответствующей статистике электронного газа:

$$N_i = \frac{1}{e^{\frac{W_i-\mu}{kT}}+1}.$$

Для определения химического потенциала μ можно исходить из того соображения, что в состоянии статистического равновесия число электронов с данной положительной энергией должно равняться числу позитронов с той же самой энергией, т. е. числу вакантных состояний $1-N_i'$ с энергией $W_i' = -W_i$.

Согласно предыдущей формуле, имеем:

$$1-N_i' = \frac{e^{\frac{W_i'-\mu}{kT}}}{e^{\frac{W_i'-\mu}{kT}}+1} = \frac{1}{-e^{\frac{W_i'-\mu}{kT}}+1} = \frac{1}{e^{\frac{W_i+\mu}{kT}}+1}.$$

Таким образом, равенство $N_i = 1-N_i'$ может быть выполнено, если положить $\mu = 0$, совершенно независимо от температуры.

Для числа электронов или позитронов с импульсами, заключенными в промежутке между g и $g+dg$, мы получаем, согласно (22), следующее выражение:

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3}\,\frac{g^2\,dg}{e^{\frac{W}{kT}}+1}. \tag{23}$$

Минимальное значение W равно $m_0 c^2$. Поэтому при $T \ll T_0 = \frac{m_0 c^2}{k} \approx 10^{10}$ можно пренебречь единицей в знаменателе предыдущего выражения по сравнению с показательным членом. Ограничиваясь не слишком большими значениями импульса, мы можем положить далее $W = m_0 c^2 + \frac{1}{2m_0} g^2$. Таким образом, для электронов и позитронов получается обычное максвелловское распределение, причем

число их в единице объема оказывается равным (если пренебречь наиболее быстрыми частицами):

$$n = \frac{2(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{m_0 c^2}{kT}} = 2\bar{\lambda}^{-3} e^{-\frac{m_0 c^2}{kT}}. \qquad (23a)$$

При температуре порядка десяти миллионов градусов, которая господствует в недрах звезд, это число оказывается равным, примерно:

$$10^{23} e^{-600} \approx 10^{-225},$$

т. е. исчезающе малым.

Оно становится заметным лишь при температурах, приближающихся к «характеристической» температуре T_0. Так, например, при $T = 10^8$ получаем:

$$n = 10^{26} e^{-60} \approx 10.$$

Заметим, что при столь высоких температурах, возможность которых в недрах некоторых звезд отнюдь нельзя считать исключенной, не только должны быть нацело диссоциированы молекулы и нацело ионизированы атомы, но должен иметь место, в более или менее значительной степени, распад сложных атомных ядер на составляющие элементарные частицы — нейтроны и протоны (энергия такого распада измеряется несколькими миллионами вольт на одну частицу). При этом сложные ядра можно трактовать, как миниатюрные жидкие капельки, а их взаимоотношение со свободными нейтронами и протонами — как статистическое равновесие между двумя различными фазами — конденсированной и газообразной при соответствующей чрезвычайно высокой температуре, так что испускание сложным ядром протона или нейтрона соответствует процессу испарения обычной жидкости, а захват этих частиц — процессу конденсации пара на капле жидкости. Далее, нужно принять во внимание процессы радиоактивного превращения протонов в нейтроны и обратно, с испусканием или поглощением электронов (позитронов) и нейтрино, а также спонтанное деление тяжелых ядер.

Наконец, наряду с температурой, необходимо было бы учитывать чрезвычайно высокие давления, господствующие в недрах звезд (гл. XVIII, § 6).

Изучение этих весьма интересных вопросов выходит, однако, из рамок настоящей книги.[1]

§ 6. *Статистическая теория магнитных явлений*

До сих пор мы считали электроны либо совершенно свободными, либо же подверженными действию одних лишь электрических сил, в частности, сил, обусловленных их взаимодействием друг с другом и описываемых приближенно методом самосогласованного поля.

Мы рассмотрим теперь, кратко, те явления, которые обусловлены воздействием на электроны *магнитных* сил, в особенности сил,

[1] Я. Френкель. Статистическая теория «атомных» ядер. Изв. Ак. Наук, 1938, стр. 223 (физическая серия). См. также «Природа», 1946 г., № 5, стр. 7 «Освобождение внутриатомной энергии», Изд. АН. М., 1945.

зависящих от присутствия однородного и постоянного во времени внешнего магнитного поля.

В главе V уже было показано, на основе классической статистики, что частицы, обладающие постоянным магнитным моментом, ориентируются в подобном поле, что проявляется в намагничивании образуемого ими тела в направлении поля (парамагнетизм, зависящий от температуры).

Далее, мы рассмотрели на основе квантовой статистики намагничивание вырожденного электронного газа, зависящее от ориентации электронных спинов (парамагнетизм, практически не зависящий от температуры), а также коснулись вопроса о ферромагнетизме, как следствии стремления электронов к параллельной ориентации спинов при антисимметричном типе движения.

Мы оставим теперь в стороне спиновые эффекты и рассмотрим то намагничивание, которое обусловливается воздействием магнитного поля на *трансляционное* движение электронов.

Применение к этому вопросу методов классической статистики приводит к парадоксальному и противоречащему опыту, выводу что подобное намагничивание *совершенно отсутствует.*

Если не принимать во внимание взаимодействие между электронами или учитывать его методом самосогласованного поля, то для описания движения электронов можно воспользоваться гамильтоновой функцией вида:

$$H = \frac{1}{2m_0}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi, \tag{24}$$

где φ — потенциал электрического поля, $\mathbf{A}$ — векторный потенциал, определяющий магнитное поле $\mathbf{B}$ по формуле $\mathbf{B} = \operatorname{rot}\mathbf{A}$ и $\mathbf{p} = \mathbf{g} + \frac{e}{c}\mathbf{A}$ полный импульс электрона.[1] В случае однородного магнитного поля, параллельного, скажем, оси z, можно, следовательно, положить:

$$A_x = -\frac{1}{2}B_y, \quad A_y = \frac{1}{2}B_x, \quad A_z = 0. \tag{24a}$$

При этом выражение (24) сводится к следующему:

$$H = \frac{1}{2m_0}p^2 - \frac{\iota B}{2cm_0}(xp_y - yp_x) + \frac{e^2}{8m_0c^2}B^2(x^2 + y^2) + e\varphi. \tag{24b}$$

Для определения намагничивания M, вызываемого подобным полем, мы должны вычислить свободную энергию рассматриваемой системы по формуле

$$F = -RT\lg Z \quad (R = kN),$$

где

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}}d\gamma = \int\ldots\int e^{-\frac{H}{kT}}dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z,$$

и положить

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}. \tag{25}$$

[1] См. главу 1, § 6.

Последний результат непосредственно вытекает из определения работы MdB, совершаемой магнитным полем при возрастании его на dB. В § 6 главы 1 было показано, что интегрирование по *полным* импульсам p_x, p_y, p_z можно заменить интегрированием по *собственным* импульсам $g_x = mv_x$, $g_y = mv_y$ и $g_z = mv_z$, так как якобиан преобразования $x, y, z\ p_x, p_y, p_z \to x, y, z, g_x, g_y, g_z$ равен 1 при *любой зависимости векторного* потенциала **A** от координат. Таким образом, для статистического интеграла Z получается выражение

$$Z = \int \dots \int e^{-\frac{\frac{1}{2m}g^2 + e\varphi}{kT}} dx\,dy\,dz\,dg_x\,dg_y\,dg_z,$$

вовсе не содержащее A и потому совпадающее с тем, которое соответствует полному отсутствию магнитных сил.

Отсюда следует, что свободная энергия F не зависит от магнитного поля B, так что намагничивание $M = 0$.

Следует заметить, что этот результат относится не только к свободным электронам, но равным образом и к электронам *связанным*, например, движущимся вокруг положительно заряженных атомных ядер, *если только не вводить квантования*, т. е. принимать во внимание всевозможные состояния движения (в духе классической механики).

Совершенно другая картина получается при введении квантования.

Рассмотрим, например, с этой точки зрения влияние однородного магнитного поля на движение электронов в атомном водородном газе. Для этого нужно положить в выражении (24b) $\varphi = -\frac{e}{r}$ и трактовать второй и третий члены, пропорциональные первой и второй степени, как слабое *возмущение*. В теории возмущений классической механики доказывается, что *численное* значение дополнительной энергии ΔW, связанной с возмущенным движением, равно, в первом приближении, *среднему значению* дополнительного члена гамильтоновой функции, вычисленному в предположении, что движение остается невозмущенным. Мы можем, следовательно, положить:

$$\Delta W = \overline{\Delta H}.$$

Это равенство остается в силе и в случае квантовой механики; при этом под H нужно подразумевать не гамильтонову функцию, а гамильтонов *оператор*, получающийся из нее заменой полного импульса **p** дифференциальным оператором $\frac{h}{2\pi i}\nabla$, а под средним значением ΔH величину $\int \psi^* \Delta H \psi dV$, где ψ обозначает волновую функцию, описывающую невозмущенное движение частицы (при $\Delta H = 0$).

В рассматриваемом случае мы имеем:

$$\Delta W = \frac{eB}{2cm_0}\overline{(xp_y - yp_x)} + \frac{e^2B^2}{8m_0c^2}\overline{(x^2 + y^2)}. \qquad (26)$$

Величина (или оператор) $xp_y - yp_x$ представляет собой проекцию момента количества движения электрона **L** на направление магнит-

ного поля **B**, т. е. оси z. Произведение же **L** на $\frac{e}{2m_0c}$ равно магнитному моменту электронной орбиты (в невозмущенном движении) $\vec{\mu}$. Таким образом, первый член предыдущей формулы может быть записан в виде:

$$\Delta_1 W = -\vec{\mu}\mathbf{B} = -\mu B\cos\theta \tag{26a}$$

в полном соответствии с обычным определением магнитной энергии (θ — угол между $\vec{\mu}$ и **B**).

Это выражение представляет собой лишь первое приближение, не учитывающее изменения магнитного момента μ (который относится к невозмущенному движению) под действием поля. Соответствующая поправка определяется вторым членом формулы (26):

$$\Delta_2 W = \frac{e^2B^2}{2m_0c^2}\overline{(x^2+y^2)}. \tag{26b}$$

С точки зрения классической механики происхождение выражения (26) допускает следующее наглядное пояснение.

В присутствии магнитного поля **B** на электрон действует добавочная сила $\mathbf{F} = \frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B}$. Сравнивая ее с кориолисовой силой $-2m\vec{\omega}\times\mathbf{v}'$, которую испытывает частица с массой m при движении с относительной скоростью $\mathbf{v}'$ в координатной системе, вращающейся с угловой скоростью ω (см. § 6 главы 1), мы видим, что обе силы приблизительно уравновешиваются, если рассматривать движение электрона в присутствии магнитного поля относительно координатной системы, вращающейся с угловой скоростью

$$\vec{\omega} = -\frac{e}{2mc}\mathbf{B}. \tag{27}$$

Отсюда следует, что действие магнитного поля сводится к дополнительному вращению невозмущенной орбиты электрона с угловой скоростью (27). Это вращение называется «ларморовской процессией» электронной орбиты.

Оно соответствует изменению кинетической энергии электрона (при неизменности потенциальной) на величину

$$\Delta\frac{1}{2}mv^2 = m\mathbf{v}\Delta\mathbf{v} + \frac{1}{2}m(\Delta v)^2,$$

где добавочная линейная скорость $\Delta\mathbf{v}$ определяется через $\vec{\omega}$ и радиус-вектор **r** по формуле

$$\Delta\mathbf{v} = \vec{\omega}\times\mathbf{r}.$$

Мы получаем, таким образом,

$$m\mathbf{v}\Delta\mathbf{v} = m\mathbf{v}(\omega\times\mathbf{r}) = m\omega(\mathbf{r}\times\mathbf{v})$$

т. е.

$$m\mathbf{v}\Delta\mathbf{v} = \vec{\omega}\mathbf{L}$$

или, согласно (27) и ввиду соотношения $\vec{\mu} = \frac{e}{2mc}\mathbf{L}$,

$$m\mathbf{v}\Delta\mathbf{v} = -\mu\mathbf{B}, \tag{27a}$$

что совпадает с (26a).

Аналогичным образом легко показать, что выражение (26b) представляет собой среднее значение энергии $\frac{1}{2}m(\Delta v)^2$ и что оно может быть записано в виде $-\frac{1}{2}\Delta\overset{s}{\omega}\cdot\mathbf{B}$, где

$$\Delta\mu = \frac{e}{2c}\overline{\mathbf{r}\times\Delta\mathbf{v}} = \frac{e}{2c}\overline{\mathbf{r}\times(\omega\times\mathbf{r})} \tag{27b}$$

среднее значение дополнительного магнитного момента, обусловленного прецессией электронной орбиты. Заметим, что с энергией (26a) связан эффект ориентации магнитного момента атомов, проявляющийся в *парамагнетизме* образуемого ими газа, а с энергией (26b) — *диамагнитный* эффект, лишь незначительным образом уменьшающий его парамагнитную восприимчивость. На самом же деле диамагнетизм обнаруживается лишь у таких атомов, которые в нормальном состоянии не имеют магнитного момента, благодаря взаимной компенсации моментов, обусловленных движением (и спином) отдельных электронов (сюда относятся, например, атомы гелия и других благородных газов).

Пренебрегая квадратичной (по отношению к полю) энергией (26b) и вспоминая, что проекция орбитального магнитного момента на направление поля может принимать, согласно квантовой теории, лишь значения, кратные боровскому магнетону $\mu_1 = \frac{eh}{4\pi m_0 c}$, получаем:

$$\Delta W \approx \Delta W_1 = -\mu_1 Bm, \tag{28}$$

где m — магнитное квантовое число. При данном значении углового квантового числа l, m может принимать лишь целые значения в пределах между l и $-l$.

Пользуясь этим выражением, мы можем вычислить величину статистической суммы Z_i, относящейся к различным стационарным состояниям атома водорода в магнитном поле (без учета трансляционного движения). Как уже было выяснено в предыдущем параграфе, в случае не слишком высоких температур мы можем при этом ограничиться одним лишь нормальным состоянием. А так как для последнего $n=1$ и $l=0$, то магнитное квантовое число также обращается в нуль, а вместе с ним и искомый парамагнитный эффект.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что исчезновение этого эффекта в квантовой теории (при неучете электронного спина, см. ниже) является простой случайностью, связанной с тем, что в нормальном состоянии рассматриваемого атома орбитальный магнитный момент электрона равен нулю.

Если бы число l в нормальном состоянии было больше нуля (т. е. если бы при отсутствии магнитного поля это состояние было $(2l+1)$ — кратно вырожденным), мы получили бы, отбрасывая возбужденные состояния, следующее выражение для статистической суммы:

$$Z_i = \sum_{m=-l}^{m=+l} e^{+\frac{\mu_1 B}{kT}m}, \tag{28a}$$

или при малости $\frac{\mu_1 B}{kT}$ по сравнению с 1 (что имеет место даже в случае очень сильных магнитных полей):

$$Z_i = \sum_{-l}^{+l} \left(1 + \alpha m + \frac{1}{2}\alpha^2 m^2\right)$$

(где для сокращения положено $\frac{\mu_1 B}{kT} = \alpha$). Замечая, что

$$\sum_{-l}^{+l} m = 0 \quad \text{и} \quad \sum_{-l}^{+l} m^2 = 2 \sum_{1}^{l} m^2 = \frac{1}{3}(2l+1)(l+1)\,l,$$

получаем следующее приближенное выражение для Z_i:

$$Z_i = (2l+1)\left[1 + \frac{1}{6}(l+1)\,l\left(\frac{\mu_1 B}{kT}\right)^2\right]. \tag{28b}$$

Ввиду малости второго члена в квадратных скобках, мы можем, далее, положить:

$$\lg Z_i = \frac{1}{6}\,l(l+1)\left(\frac{\mu_1 B}{kT}\right)^2 + \text{const},$$

откуда, согласно (25), получаем:

$$M = kNT\,\frac{1}{3}\,l(l+1)\left(\frac{\mu_1}{kT}\right)^2 B,$$

т. е. классическую формулу Кюри — Ланжевена:

$$M = \frac{\mu^2 N}{3kT} B, \tag{29}$$

где квадрат полного магнитного момента определяется формулой:

$$\mu^2 = \mu_1^2\, l(l+1) = \left(\frac{e}{2m_0 c}\right)^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right) l(l+1), \tag{29a}$$

в соответствии с квантово-механическим определением момента количества движения по формуле:

$$L^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}\, l(l+1)$$

и соотношением $\frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m_0 c}$.

Ланжевенова теория парамагнетизма основана на предположении о возможности любых *ориентаций* атома, т. е. любых значений угла θ между его магнитным моментом и магнитным полем. На самом же деле значения θ квантуются согласно формуле:

$$\cos\theta = \frac{m}{l}.$$

Проистекающая отсюда ошибка компенсируется тем, что в теории Ланжевена магнитный момент μ отождествляется с максимальным

значением его проекции на направление поля $\mu_1 l$, тогда как в квантовой теории $\mu^2 = \mu_1^2 l(l+1)$.

Изложенная выше квантовая теория парамагнетизма нуждается в одном существенном дополнении, связанном с учетом спина электрона (а при точных расчетах также и ядерного спина).

Так, например, в случае атома водорода с его единственным электроном этот спин равен $^1/_2$ (в единицах механического момента), чему соответствует магнитный момент, равный боровскому магнетрону. В нормальном состоянии, т. е. при $n=1$ и $l=0$, магнитный момент водородного атома не исчезает, но сводится к этому спиновому моменту. Ввиду того, что последний может принимать всего лишь две ориентации — по полю и против поля — для статистической суммы получается при этом выражение $Z_i = e^{\frac{1}{2}\alpha} + e^{-\frac{1}{2}\alpha}$, или приближенно:

$$Z_i = 2\left(1+\frac{1}{2}\alpha^2\right),$$

откуда получаем:

$$M = \frac{N\mu_1^2}{kT} B$$

или

$$M = \frac{N\mu^2}{3kT} B,$$

если положить

$$\mu^2 = \left(\frac{e}{m_0 c}\right)^2 s^2,$$

где $s^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)$ — квадрат механического момента, обусловленного спином, а $^1/_2$ — спиновое квантовое число.

Мы приходим, таким образом, снова к ланжевеновой формуле (29).

Нетрудно показать, что она остается в силе и в общем случае, когда угловое квантовое число l больше нуля. При этом, однако, возникает ряд осложнений в определении результирующего магнитного момента $\vec{\mu}$, а также квантованных значений его проекции на магнитное поле μ_z. Осложнения эти могут быть наглядно истолкованы, исходя из того («полуклассического») соображения, что орбита электрона и его спин стремятся прецессировать вокруг магнитного поля с различными угловыми скоростями, а именно: первая — с ларморовской скоростью $\omega = \frac{e}{2m_0 c} B$, а второй (ввиду того, что для спина отношение магнитного момента к механическому равно $\frac{e}{m_0 c}$, а не $\frac{e}{2m_0 c}$) — с вдвое большей скоростью $\frac{e}{m_0 c} B$. А так как при не слишком сильных магнитных полях векторы $\mathbf{L}$ и $\mathbf{s}$ остаются жестко связанными друг с другом, прецессируя с некоторой промежуточной между ω и 2ω угловой скоростью Ω около направления результирующего момента количества движения $\mathbf{L}+\mathbf{s}$, то в результате квантованные значения проекции результирующего магнитного момента на направление поля B оказываются, вообще говоря, отличными от простого кратного боровского магнетона. Согласно Ланде, они могут быть выражены формулой:

$$\mu_z = \mu_1 gm$$

и соответствуют магнитной энергии

$$\Delta W = -\mu_1 gmB,$$

где g — так называемый множитель Ланде, представляющий собой рациональное число, близкое к 1 и зависящее от l и от квантового числа j, определяющего результирующий момент количества движения $\left(j\frac{h}{2\pi}\right)$. В случае одного электрона $j = l \pm \frac{1}{2}$.

Не останавливаясь на дальнейшем развитии квантовой теории парамагнетизма, которое связано не столько со статистикой, сколько с чисто механическими соображениями, отметим лишь, что предыдущие результаты и, в частности, формула Ланжевена (29) остаются справедливыми и в случае сложных атомов, содержащих много электронов, при надлежащем определении результирующего магнитного момента μ.

Следует также отметить, что преимущественная ориентация атомов — или точнее их магнитных моментов — по направлению поля осуществляется *благодаря столкновениям атомов друг с другом*; при отсутствии подобных столкновений — или каких-нибудь других эквивалентных им возмущающих влияний — действие магнитного поля сводилось бы к одной лишь *прецессии*, без изменения угла наклона магнитной оси атома θ по отношению к направлению поля, и проявлялось бы не в парамагнитной, а в *диамагнитной* поляризации газа.

На самом деле эта диамагнитная поляризация, соответствующая выражению (26b) для магнитной энергии атома, наблюдается лишь в случае таких атомов, результирующий магнитный момент которых (при отсутствии поля) равен нулю.

Большой интерес представляет также вопрос о диамагнитной восприимчивости свободных электронов, образующих, например, электронный газ в металлическом теле.

Согласно классической теории эта восприимчивость (так же, впрочем, как и во всех других случаях) должна была бы равняться нулю. Согласно же квантовой теории, как показал Л. Д. Ландау, она составляет одну треть парамагнитной восприимчивости, обусловленной ориентацией электронных спинов.[1]

Причина этого обстоятельства заключается в том, что при отсутствии квантовых условий, электроны могут описывать орбиты особого типа, компенсирующие магнитные моменты обычных орбит. Так, например, в металле свободные электроны, находящиеся вблизи поверхности металла, описывают орбиты ретроградного типа, складывающиеся из незаконченных круговых орбит обычного характера и в точности компенсирующие магнитные моменты внутренних круговых орбит, при равномерном распределении их по объему металла. С точки зрения квантовой механики концентрация наружных электронов должна быть понижена в силу того обстоятельства, что волновые функции, описывающие их движение, имеют узел (т. е. обращаются в нуль) на внешней границе металла. Поэтому диамагнитный эффект внутренних орбит остается некомпенсированным. Аналогичные ретроградные орбиты циклоидального типа могут существовать, по классической механике, и в любых других силовых полях,

[1] L. Landau, Zs.f. Phys. 64, 629, 1930.

Заметим в заключение, что в предельном случае очень высоких температур результаты квантовой теории магнетизма должны приближаться к соответствующим результатам классической теории. Отсюда непосредственно следует, что при очень высоких температурах магнитная восприимчивость любых тел должна стремиться к нулю.

Как уже было показано выше, в случае большинства металлов мы имеем дело с парамагнетизмом, практически не зависящим от температуры (глава XVIII, § 4). Это объясняется тем, что электронный газ в металлах является «сильно вырожденным», т. е. что энергия движения свободных электронов в области обычных температур остается почти постоянной (среднее значение этой энергии играет роль величины kT в выражении для парамагнитной восприимчивости металлов).

Наряду с парамагнитными металлами, встречаются металлы ферромагнитные, свойства которых были описаны нами в главе X (§ 3), на основании вейссовской гипотезы внутреннего ориентирующего поля, и в главе XVI (§ 4), исходя из взаимодействия соседних атомов (при замене «свободных» электронов электронами, связанными с отдельными атомами). Сделанное нами в последнем случае, для упрощения теории, предположение о том, что магнитные моменты электронов могут принимать лишь две противоположные ориентации, на самом деле является совершенно адэкватным квантово-механическому описанию действительности. Что же касается происхождения сил взаимодействия, которые в случае ферромагнетиков обусловливают стремление к одинаковой ориентации электронных спинов, а в случае антиферромагнетиков (или просто парамагнитных металлов) — к противоположной ориентации, то оно может быть пояснено следующим простым рассуждением.

Для того или иного поведения электронов существенно среднее значение энергии их кулоновского взаимодействия $\frac{e^2}{r}$, равное интегралу

$$\int\int \frac{e^2}{r} |\psi|^2 dV_1 dV_2,$$

где $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — волновая функция, описывающая движение обоих электронов, а r — расстояние между ними. Как было показано в главе XVIII (§ 2), эта функция является симметричной, если спины электронов имеют противоположное направление, и антисимметричной, если они направлены одинаково. Первый случай соответствует, очевидно, парамагнетизму, а второй — ферромагнетизму.[1]

В случае движения, описываемого антисимметричной функцией, электроны как бы избегают друг друга (в частности, функция ψ обращается в нуль, если координаты их совпадают); в случае же движения, описываемого симметричной функцией, они, наоборот, как бы ищут встречи друг с другом. В результате, среднее значение энергии их взаимодействия $\overline{\frac{e^2}{r}}$ оказывается в первом случае меньшим (малые значения r мало вероятны), чем во втором. Таким образом, при равенстве других условий, «ферромагнитное» состояние должно

[1] С этой точки зрения термин «ферромагнетизм» следовало бы заменить термином «ортомагнетизм». Вышеизложенная трактовка сущности ферромагнетизма была предложена автором в 1928 г. (см. J. Frenkel, Zs. f. Phys. 49, 34, 1928).

было бы быть более выгодным, чем парамагнитное. Дело, однако, осложняется при учете кинетической энергии электронов и энергии их взаимодействия с положительными ядрами, которые в симметричном случае оказываются, как правило, меньше, чем в антисимметричном случае. Таким образом, разность полных энергий обоих электронов (или атомов) в ферромагнитном (антисимметричном) и парамагнитном (симметричном) состоянии может быть как меньше, так и больше нуля.[1] Этим объясняется существование ферромагнитных тел, наряду с парамагнитными.

§ 7. Статистическая теория атомных ядер

Атомные ядра состоят, как известно, из протонов и нейтронов; при этом число протонов Z определяет атомный номер (т. е. заряд ядра или число электронов в оболочке атома), а сумма его и числа нейтронов N — атомный вес A (по отношению к водороду — или $^1/_4$ атомного веса гелия — с точностью до относительно малых значений дефектов массы, определяющих энергию образования ядра из соответствующих элементарных единиц). Сложные ядра, скажем, с атомным весом $A \geqslant 50$, могут при этом трактоваться, как статистические системы, находящиеся, при обычных условиях, в нормальном состоянии с наименьшей энергией.

Представляется поэтому естественным применять к описанию подобных ядер статистические методы, вроде, например, метода Томаса — Ферми, с успехом применяемого к описанию строения электронной оболочки сложных атомов. Применение метода Томаса — Ферми к атомным ядрам оказывается возможным потому, что протоны и нейтроны являются, подобно электронам, частицами «нечетного» типа, т. е. описываются антисимметрическими функциями и подчиняются статистике Паули — Ферми.

Протоны и нейтроны можно трактовать не как существенно различные частицы, но как два различных состояния одной и той же частицы «нуклона» — заряженное и незаряженное, подобно двум состояниям электрона с противоположными направлениями «спина». Так как протоны и нейтроны также обладают спином, равным $\frac{1}{2}$ $\left(\text{в единицах } \frac{h}{2\pi}\right)$, могущим, следовательно, принимать две противоположные ориентации, то каждый нуклон при заданном орбитальном (поступательном) движении может находиться в четырех состояниях:

$$\text{протон} \uparrow, \quad \text{протон} \downarrow, \quad \text{нейтрон} \uparrow, \quad \text{нейтрон} \downarrow,$$

где стрелкой обозначено направление спина.

Наиболее примитивная модель ядра строится по схеме зоммерфельдовской теории свободных электронов в металлах: ядро трактуется, как некоторый нуклоновый газ, частицы которого не действуют друг на друга; их взаимодействие учитывается схематически путем введения потенциального барьера на поверхности ядра, удерживающего нуклоны внутри последнего, подобно тому, как свободные электроны удерживаются внутри металлического тела.

Если не учитывать кулоновского отталкивания между протонами (что будет сделано позже), то высота потенциального барьера должна

[1] Эта разность в § 4 главы XVI была обозначена нами через U.

быть одинаковой для протонов и нейтронов (и кроме того, разумеется, не зависящей от ориентации их спина). Потенциальную энергию частиц обоего рода вне ядра мы будем считать равной нулю, а область пространства, заключенную внутри ядра, трактовать как сферическую потенциальную «яму» данной глубины U_0. Радиус этой ямы, т. е. радиус ядра, мы обозначим через R, а объем $\frac{4\pi}{3}R^3$ через V. Так же, как и в случае электронного газа в металлах, состояние элементарных частиц, образующих ядро, может быть описано шаровыми слоями в пространстве импульсов, с радиусами p_i, определяемыми формулой

$$\frac{4\pi}{3}(p_{i+1}^3 - p_i^3) = \frac{h^3}{V}, \tag{30}$$

где $p_0 = 0$.

В каждом таком слое, согласно принципу Паули, могут разместиться четыре элементарных частицы в разных «внутренних» состояниях: два протона с противоположными спинами и два нейтрона с противоположными спинами.

Отсюда непосредственно следует, что если число нуклонов, образующих сложное ядро, кратно четырем, то половина этих нуклонов должна составляться протонами, а другая половина протонами, т. е. другими словами, что заряд такого ядра Z должен равняться половине его веса $\left(\frac{A}{2}\right)$ и, далее, что результирующий спин его должен равняться нулю. Оба эти вывода находятся в согласии с экспериментальными фактами в случае легких ядер (гелий, бериллий, углерод, кислород и т. д., приблизительно, до железа), которые на этом основании часто рассматриваются как состоящие из обособленных друг от друга альфа-частиц.

С дальнейшим возрастанием атомного веса число нейтронов возрастает, однако, быстрее, чем число протонов, и в случае наиболее тяжелых ядер первое примерно в 2 раза превышает последнее. Этот результат представляется весьма естественным с точки зрения рассматриваемой модели, если принять во внимание кулоновские силы отталкивания между протонами.

В самом деле, при замене одного из протонов в ядре нейтроном, электрическая энергия ядра, пропорциональная квадрату его заряда, т. е. равная αZ^2 (где α — коэффициент пропорциональности), уменьшается на $2\alpha Z$, тогда как кинетическая энергия соответствующего нуклона (поскольку он переходит на следующий уровень энергии) возрастает на величину ε (которую можно считать приблизительно постоянной, т. е. не зависящей от Z). Таким образом, рассматриваемый переход оказывается выгодным, если $2\alpha Z > \varepsilon$, т. е. если $Z > \frac{\varepsilon}{2\alpha}$. Если не только Z, но и $Z-1$ удовлетворяет этому неравенству, то аналогичное «β-превращение», сопровождающееся испусканием позитрона и нейтрино, должен испытать еще один нуклон. В конечном счете, начальный заряд ядра $Z_0 = N_0 = \frac{A}{2}$ должен уменьшиться на величину ΔZ, определяемую равенством $Z_0 - \Delta Z = \frac{\varepsilon}{2\alpha}$, в результате чего разность $N-Z$ (так называемое «изотопическое число») возрастает на $2\Delta Z$.

Эти соображения весьма сходны с теми, которыми мы воспользовались выше (гл. VIII, § 4) при рассмотрении намагничивания электрон-

ного газа благодаря реориентации спинов электронов, находящихся в верхних состояниях и переходу их в еще более высокие состояния.

В случае металла, при наличии внешнего магнитного поля, максимальная энергия электронов с реориентированными спинами (параллельными полю) оказывается равной, при учете их магнитной энергии, максимальной энергии электрона с противоположным направлением спина. Точно так же максимальные энергии протонов и нейтронов при $N > Z$ оказываются одинаковыми, если, наряду с кинетической энергией их, учитывать дополнительную энергию электрического отталкивания протонов. Таким образом, несмотря на разность кинетических энергий протонов и нейтронов на границе соответствующих фермиевых распределений, энергия их связи с ядром (соответствующая скрытой теплоте испарения частиц жидкости) должна быть одинаковой.

Изложенные соображения могут быть облечены в количественную форму следующим образом. При наличии в ядре Z протонов и $N > Z$ нейтронов, все протоны и Z нейтронов располагаются в $\frac{Z}{2}$ нижних этажах импульсного «небоскреба» (т. е. на $\frac{Z}{2}$ нижних уровнях ядра) по 4 в каждом, тогда как остальные нейтроны размещаются в следующих $\frac{1}{2}(N-Z)$ этажах попарно (с противоположными спинами). Таким образом, общая кинетическая энергия их может быть представлена в виде суммы

$$W = 4\sum_{i=1}^{\frac{Z}{2}} \varepsilon_i + 2\sum_{i=\frac{Z}{2}}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i,$$

где ε_i — кинетическая энергия частицы в i-ом состоянии (для простоты мы пренебрегаем разностью массы протона и нейтрона). В случае тяжелого ядра ($N+Z=A$ велико) эту формулу можно написать в следующем виде:

$$W = \frac{V}{h^3}\left\{4\int_0^{p_{Z/2}} \varepsilon 4\pi p^2\,dp + 2\int_{p_{Z/2}}^{p_{N/2}} \varepsilon 4\pi p^2\,dp\right\}, \tag{31}$$

где радиусы «смешанной» протоно-нейтроновой сферы $p_{Z/2}$ и «чистой» нейтроновой сферы $p_{N/2}$ определяются равенствами

$$\frac{4\pi}{3}p_{Z/2}^3 = \frac{h^3}{V}\frac{Z}{2}, \quad \frac{4\pi}{3}p_{N/2}^3 = \frac{h^3}{V}\frac{N}{2}. \tag{31а}$$

Полагая в (31) $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, имеем:

$$W = \frac{4\pi V}{5h^3 m}\left\{4p_{Z/2}^5 + 2\left(p_{N/2}^5 - p_{Z/2}^5\right)\right\} = \frac{8\pi V}{5h^3 m}\left(p_{Z/2}^5 + p_{N/2}^5\right),$$

т. е. следовательно:

$$W = \frac{3}{5}\left(\frac{3}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m}\left(Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}}\right)$$

или окончательно

$$W = \frac{3}{5}\left(\frac{3}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m}\left[Z^{\frac{5}{3}} + (A-Z)^{\frac{5}{3}}\right], \tag{32}$$

где $A = Z + N$ — общее число частиц в ядре.

Полная энергия ядра E получается прибавлением к (32) потенциальной энергии, которая слагается из двух частей из энергии $-U_0 A$ специфических ядерных (т. е. неэлектрических) сил и энергии $\beta \frac{e^2 Z^2}{R}$ кулоновых сил отталкивания между протонами в ядре. Коэффициент β зависит от пространственного распределения положительного заряда. В случае равномерного распределения заряда по объему ядра $\beta = \frac{3}{5}$.

Таким образом, для потенциальной энергии ядра получается следующее выражение:

$$U = -U_0 A + \frac{3}{5}\frac{e^2 Z^2}{R}. \tag{33}$$

При заданном общем числе частиц A, число протонов в ядре Z может быть найдено из условия минимума суммы $W + U$, т. е.

$$\frac{\partial (W+U)}{\partial Z} = 0.$$

Мы приходим, таким образом, к следующему соотношению:

$$\left(\frac{3}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m}\left[(A-Z)^{\frac{2}{3}} - Z^{\frac{2}{3}}\right] = \frac{6}{5}\frac{e^2 Z}{R}, \tag{34}$$

которое при $e = 0$ (т. е. при неучете кулоновской энергии протонов) сводится к найденному выше соотношению $A - Z = Z$, т. е. $Z = N = \frac{A}{2}$ для легких ядер.

Соотношение (34) можно переписать в виде

$$(A-Z)^{\frac{2}{3}} - Z^{\frac{2}{3}} = \alpha \frac{e^2 m}{h^2} RZ, \tag{34a}$$

где $\alpha = \frac{3}{5} 2^{\frac{5}{3}} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{4}{3}}$ — численный коэффициент, близкий к 10. Нетрудно, далее, видеть, что множитель $\frac{e^2 m}{\hbar^2}$ имеет размерность обратного расстояния и равен 10^{10} см$^{-1}$. Полагая $R = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$, что примерно соответствует размерам наиболее тяжелых ядер, мы получаем в этом случае

$$N^{\frac{2}{3}} - Z^{\frac{2}{3}} = 0{,}17,$$

что находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (в действительности разность $N^{\frac{2}{3}} - Z^{\frac{2}{3}}$, примерно, вдвое больше). Если считать плотность ядра, т. е. число частиц в единице объема, величиной одинаковой для всех ядер, то радиус R должен быть пропорционален $A^{\frac{1}{3}}$, и, следовательно, разность $N^{\frac{2}{3}} - Z^{\frac{2}{3}}$ пропорциональна $A^{\frac{1}{3}} Z$. Этот результат также приближенно соответствует действительности.

Согласно излагаемой теории, результирующий спин сложных ядер может быть отличен от нуля лишь в случае таких ядер, вес A которых отличается на 1 от числа кратного 4; при этом спин подобных ядер (зависящий от лишней или недостающей частицы) должен равняться $\frac{1}{2}$. Первая часть этого заключения соответствует действительности, а вторая не согласуется с ней, так как наблюдаются ядра рассматриваемого типа, результирующий момент которых достигает $\frac{9}{2}$. Повидимому эти осложнения могут быть объяснены таким же образом, как и аналогичные осложнения в случае электронных оболочек атомов, связанные с тенденцией к одинаковой ориентации спинов.

Изложенная теория оставляет совершенно открытым вопрос о величине потенциальной энергии специфических ядерных сил, т. е. о глубине U_0 потенциальной ямы, представляющей ядро.

Заметим, что разность

$$U_0 - \frac{1}{2m} p_{\max}^2 = U'$$

представляет собой среднее значение энергии «испарения» одной элементарной частицы (протона или нейтрона) при «абсолютном нуле температуры» ядра (т. е. при нахождении последнего в состоянии с наименьшей энергией). Если трактовать ядро, как жидкую капельку или маленькое твердое тело (применяемая нами модель «газа», поскольку дело касается *стационарных* состояний ядра, а не *кинетики* тех или иных переходов, этому нисколько не противоречит), то величина U' должна равняться, приблизительно, половине энергии необходимой для удаления одной частицы из недр ядра; при учете поверхностной энергии последнего, она должна быть несколько меньше $\frac{1}{2}$.

Энергия U' может быть определена экспериментально из дефекта массы сложных ядер относительно водорода. Этот дефект составляет на одну частицу в среднем около 0,008 массы водородного атома или протона, т. е. в 16 раз больше массы электрона. Умножая его на квадрат скорости света (c^2), мы получим энергию U' в эргах.

Если энергию измерять не в эргах, а в электрон-вольтах, то для энергии, соответствующей покоящейся массе электрона, получается $0{,}5 \cdot 10^6$ и, следовательно, для энергии испарения одной из частиц, образующих ядро, — или что то же самое — энергии присоединения к нему одной частицы (протона и нейтрона) получается около $8 \cdot 10^6$.

Отсюда следует, что глубина потенциальной ямы внутри ядра должна быть несколько больше $16 \cdot 10^6\, eV$. Более точные расчеты показывают, что она близка к $18 \cdot 10^6\, eV$. Разность $2 \cdot 10^6$ должна быть при этом отнесена за счет поверхностной энергии ядра.

Измерение радиуса атомных ядер (по эффективному сечению для захвата свободных нейтронов) показывает, что объем ядер $\frac{4\pi}{3}R^3$ возрастает приблизительно пропорционально их весу, т. е., следовательно, что плотность ядер оказывается практически не зависящей от их размеров. Это обстоятельство дает основания полагать, что силы, действующие между элементарными частицами в ядре (помимо кулоновских сил между протонами), имеют такой же характер, как силы взаимодействия между атомами или молекулами в обыкновенных жидких или твердых телах, т. е. являются силами отталкивания на очень малых расстояниях и силами притяжения на несколько бо́льших расстояниях.[1]

Как уже было отмечено выше, представление о ядре, как о капельке жидкости или маленьком твердом теле, ни в какой мере не обесценивает «газовую модель», которую мы рассматривали до сих пор. Оно лишь ограничивает применимость этой модели к области вопросов, относящихся к статистическому равновесию. Неприменимость этой модели к вопросам кинетики («переходов»), в частности, например, к вопросу о захвате нейтронов ядрами, была впервые подчеркнута Бором в 1936 г. Согласно газовой модели, нейтрон, влетающий в ядро, должен был бы пройти через него «насквозь» и вылететь с противоположной стороны; вероятность того, что по дороге он растеряет часть своей энергии на столкновения с ядерными частицами и, в результате, не сможет вырваться из ядра, оказывается с этой точки зрения, незначительной. Между тем, опыт показывает, что эффективные сечения ядер для захвата быстрых нейтронов составляют несколько единиц на 10^{-24} см^2 и мало зависят от энергии нейтронов (в области энергий до $8 \cdot 10^6\, eV$). Это означает, что налетевший на ядро нейтрон практически всегда застревает в нем. С точки зрения представления о тяжелых ядрах, как о маленьких жидких капельках, подобный результат является весьма естественным. Это не означает, однако, что при исследовании вопроса об энергии ядра его нельзя уподобить газу, заключенному внутри некоторой «потенциальной оболочки». Напомним, что при рассмотрении вопроса о равновесии между насыщенным паром и жидкостью, последнюю можно

[1] Эта точка зрения противоречит распространенному взгляду на ядерные силы как силы особого «обменного» типа, которые имеют характер притяжения или отталкивания в зависимости не столько от расстояния между соответствующими частицами, сколько от характера их поступательного движения или от ориентации их спинов.

трактовать, так же как пар, но сильно сжатый, благодаря действующим в поверхностном слое силам (см. гл. XIV, § 4).

При присоединении нейтрона к ядру энергия образующегося сложного ядра повышается по отношению к энергии его нормального состояния на величину U' ($8 \cdot 10^6$ eV) + кинетическая энергия нейтрона до столкновения. В результате получается новое ядро, содержащее Z протонов и $N+1$ нейтронов и находящееся в возбужденном состоянии, т. е. в состоянии с повышенной энергией. Как было отмечено автором в 1936 г.[1], подобное «возбужденное» ядро можно трактовать, как *нагретое твердое* или *жидкое тело*, с определениой температурой, отличной от нуля. С точки зрения газовой модели нагревание ядра может быть сведено к частичному переселению образующих его нуклонов в более высокие (доселе пустовавшие) этажи импульсного «небоскреба», т. е., другими словами, к образованию «максвелловского хвоста» у фермиевского распределения скоростей протонов и нейтронов. Связь температуры ядра T с его дополнительной энергией $E - E_0$ (U' + кинетическая энергия нейтрона до его захвата) может быть при этом описана уравнением

$$E - E_0 = aT^2, \tag{35}$$

где a — некоторая постоянная, пропорциональная числу нуклонов в ядре, т. е. атомному весу A.

Если рассматривать ядро, как обыкновенное твердое или жидкое тело, образованное квази-упруго связанными частицами, и описывать его тепловое движение суперпозицией упругих волн (по Дебаю), то вместо формулы (35) получается формула

$$E - E_0 = bT^4 \tag{35a}$$

Ядро, захватившее нейтрон, не может оставаться неопределенно долгое время в разогретом или возбужденном состоянии (с $T > 0$). Оно должно, в конце концов, либо перейти в нормальное состояние (с $T = 0$), испустив энергию возбуждения $E - E_0$ в виде одного или нескольких фотонов (γ-квантов), либо же частично «испариться», т. е. потерять одну или несколько элементарных частиц, его образующих. В простейшем случае это испарение сводится к удалению захваченного нейтрона с его первоначальной кинетической энергией. Если, однако, последняя велика, т. е. если температура образовавшегося сложного ядра достаточно высока, то более вероятным является удаление этого нейтрона с гораздо меньшей энергией порядка kT, где T определяется через энергию $E - E_0$ формулой (35) или (35а). Если энергия оставшегося ядра (тождественного с первоначальным) достаточно велика, соответствуя относительно высокой температуре T' ($< T$), то из него может вылететь еще одна частица со средней энергией $\frac{3}{2}kT'$ и т. д. Сложное ядро, образовавшееся в результате захвата нейтрона, может, впрочем, при последующем испарении испустить, вместо нейтрона, протон или α-частицу. Точно также, при образовании сложного ядра налетающий на него нейтрон может заменяться α-частицей или протоном. В этом случае, при опре-

[1] J. Frenkel, Sow. Phys., 9, 532, 1936.

делении вероятности как прилипания, так и испарения, необходимо считаться с существованием у поверхности ядра потенциального барьера, препятствующего проникновению в ядро или удалению из него положительно заряженных частиц. Вероятность испускания «разогретым» ядром нейтрона с кинетической энергией $\frac{1}{2}mv^2$ пропорциональна выражению $e^{-\frac{U'+\frac{1}{2}mv^2}{kT}}$, тогда как в случае протона выражение это должно быть умножено на некоторый фактор, определяющий вероятность «туннельного эффекта», т. е. прохождения протона через потенциальный барьер ядра.

В то время как при больших значениях кинетической энергии нейтрона (порядка миллиона вольт и выше) вероятность его захвата ядром, измеряемая эффективным сечением последнего, меняется с изменением этой энергии весьма медленно, в случае очень медленных нейтронов она обнаруживает резкие максимумы для значений энергии, лежащих в чрезвычайно узких и относительно близких друг к другу интервалах. Эти так называемые «резонансные» максимумы объясняются тем, что при малых энергиях возбуждения $E-E_0=U'$ сказывается заметным образом дискретность энергетических уровней ядра, как целого. При дальнейшем возрастании $E-E_0$ уровни ядра быстро сближаются друг с другом, а ширина их (определяющая вероятность испускания возбужденным ядром фотона, нейтрона или какой-нибудь другой частицы) увеличивается, так что они сливаются в практически сплошной спектр.

Вопрос о густоте энергетических уровней возбужденного ядра (т. е. о среднем расстоянии этих уровней друг от друга) в зависимости от энергии возбуждения может быть решен элементарно, исходя из рассмотрения числа способов осуществления значения энергии, лежащего в том или ином интервале.

Так, например, в случае газовой модели ядра мы имеем следующую картину. Высота первого возбужденного уровня ядра над нормальным значением его энергии определяется увеличением энергии одной частицы (в случае тяжелых ядер — нейтрона) при переходе ее из верхнего занятого уровня $\frac{N}{2}$ на следующий, т. е. разностью

$$\frac{1}{2m}\left(p^2_{\frac{1}{2}N+1}-p^2_{\frac{1}{2}N}\right)\approx\frac{1}{m}p_{\frac{N}{2}}\left(p_{\frac{N}{2}+1}-p_{\frac{N}{2}}\right).$$

Полагая $p_{\frac{N}{2}}\approx\frac{h}{R}\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$, получаем для этой энергии значения порядка 1 млн вольт, медленно убывающие с возрастанием атомного веса. Эта цифра согласуется по порядку величины, с экспериментальными данными о длине волны γ-лучей, т. е. об энергии фотонов, испускаемых возбужденными ядрами.

Непосредственное вычисление расстояния между соседними уровнями при более высоких степенях возбуждения представляет значительные трудности, вследствие того, что возбуждение может быть осуществлено большим числом различных способов, приводящих к одному и тому же или близким значениям энергии (например, одна частица может подняться на 8 ступеней или две частицы на 4 сту-

пени или же две частицы на 2 ступени и одна на 4 и т. д.). По этому, в данном случае представляется более удобным воспользоваться косвенным (термодинамическим) способом, основанным на введении понятия *энтропии* возбужденного ядра.[1]

Энтропия какого-либо состояния ядра с данной энергией E может быть определена, как $k \lg \Gamma(E)$, где $\Gamma(E)$ — объем фазового пространства всей системы, заключенный внутри поверхности $E = \text{const}$, и выраженный в единицах h^{3A} (A-общее число частиц). Другими словами, Γ представляет собой число различных квантованных состояний с энергией, не превышающей E. Полагая

$$\Gamma = e^{\frac{S}{k}}$$

где S — энтропия, и, дифференцируя это равенство по энергии, получаем для числа состояний Ω на единицу интервала энергии выражение

$$\Omega = \frac{d\Gamma}{dE} = \frac{1}{k}\frac{dS}{dE} e^{\frac{S}{k}}$$

или, так как $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$

$$\Omega = \frac{1}{kT} e^{\frac{S}{k}} \tag{36}$$

При наличии соотношения (35) между энергией и температурой, для энтропии получается следующее выражение:

$$S = 2aT$$

Таким образом, искомая густота уровней возбужденного ядра может быть представлена в виде

$$\Omega = \frac{1}{kT} e^{\frac{2aT}{k}} = \frac{1}{k\sqrt{\frac{E-E_0}{a}}} e^{\frac{2}{k}\sqrt{a(E-E_0)}} \tag{36a}$$

Эти результаты остаются справедливыми не только для газовой модели ядра, но и для реального ядра, поскольку энергия его может быть выражена через температуру формулой (35) для низких температур. Если исходить из соотношения (35а) между E и T, то для энтропии получается выражение

$$S = \frac{4}{3} bT^3$$

и для густоты уровней

$$\Omega = \frac{1}{kT} e^{\frac{4}{3}\frac{b}{k}T^3} = \frac{e^{\frac{4}{k}b^{\frac{1}{4}}(E-E_0)^{\frac{3}{4}}}}{k[(E-E_0)/b]^{\frac{1}{4}}}. \tag{36b}$$

[1] См. L. Landau, Sow. Phys. 11, 556, 1938.

Это выражение, так же как и предыдущее, приводит к чрезвычайно быстрому увеличению Ω с возрастанием энергии возбуждения, а также с возрастанием атомного веса, в согласии с экспериментальными данными. Опыт показывает, что среднее расстояние между соседними резонансными уровнями тяжелых ядер по отношению к захвату медленных нейтронов составляет всего лишь несколько десятков вольт. Учитывая тот факт, что этому соответствует энергия $E - E_0$ порядка 8 млн. вольт, нетрудно вычислить коэффициенты a или b в формулах (36a) и (36b) и, далее, температуру ядра, соответствующую этой энергии. Таким образом, для температуры ядра, разогретого захватом медленного нейтрона, получаются значения порядка 1 млн. вольт ($3 \cdot 10^{10}$ градуса).

§ 8. *Жидкий гелий и теория вырождения эйнштейн — бозевского газа*

Гелий при атмосферном давлении остается в газообразном состоянии вплоть до температуры 4° К (близкой к его критической температуре). При этой температуре он сжижается. Дальнейшее понижение температуры должно, казалось бы, привести к его кристаллизации. Опыт показывает, однако, что подобная кристаллизация не происходит даже при температуре порядка $^1/_{100}$ градуса абсолютной шкалы и что она может быть вызвана лишь при условии повышения внешнего давления до 25 ат. Гелий является, повидимому, единственным веществом, кристаллизация которого может быть достигнута лишь при повышенном давлении. Эта особенность жидкого гелия объясняется исключительной малостью сил сцепления между его атомами, а также быстрым возрастанием кинетической энергии остаточного движения их (при $T = 0$) с уменьшением расстояния между ними (см. ниже). Наряду, однако, с этой особенностью, жидкий гелий обладает другой особенностью, в некоторых отношениях еще более замечательной. А именно, при понижении температуры до 2,19° К он переходит в другую модификацию, также жидкую, но отличающуюся от обычной рядом совершенно необыкновенных свойств, в частности, как показал П. Л. Капица, полным отсутствием вязкости («сверхтекучесть»). Эта аномальная низкотемпературная модификация жидкого гелия называется жидким гелием II, а высокотемпературная модификация, обладающая нормальной вязкостью, — жидким гелием I. Температура перехода между ними составляет 2,19° К при атмосферном давлении. При повышении давления она несколько повышается. Диаграмма состояний гелия имеет вид, представленный на рис. 56, где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — давление.

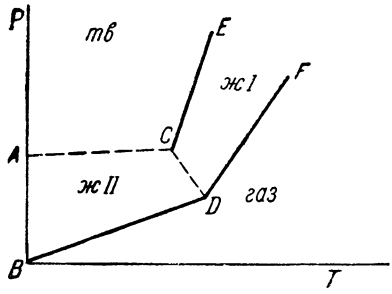


Рис. 56.

Область существования жидкого гелия II ограничена участком $ABCD$, причем точки C и D являются тройными — первая по отношению к равновесию между фазами твердой, жидкой I и жидкой II, а вторая — по отношению к обеим жидким и газообразной. Переход между обеими жидкими модификациями гелия принадлежит к типу переходов второго рода: он не связан с поглощением или выделением

скрытой теплоты, но характеризуется аномалией теплоемкости того же рода, как и переходы бинарных сплавов от упорядоченной структуры к неупорядоченной (см. гл. XVI, § 3). При этом роль упорядоченной фазы играет гелий II, а роль беспорядочной — гелий I. Роль точки Кюри в которой обе жидкие фазы находятся в равновесии друг с другом и с газообразной фазой, играет совокупность точек пунктирной линии CD, в которых обе жидкие фазы могут находиться в равновесии друг с другом при различных температурах и соответствующих последним давлениях (так называемая «λ-линия»).

Лондон дал в 1936 г. теорию строения жидкого гелия II, основанную на аналогии между строением жидкостей и кристаллов (в отношении «координации» атомов, т. е. числа и расположения ближайших соседей и определяемой этой координацией степенью ближнего порядка.[1] Для простоты расчета Лондон предположил, что положения равновесия атомов образуют пространственную решетку и что движение их при абсолютном нуле температуры сводится к квантованным колебаниям атомов около этих положений. Если не учитывать эти колебания, то из трех типов кубических решеток — гранецентрированной кубической (число соседей 12), простой кубической (6) и тетраэдрической (4), самой выгодной, т. е. соответствующей наименьшей энергии и наибольшей плотности, является первая. При этом, однако, плотность гелия оказывается примерно в 8 раз больше, а теплота испарения в 10 раз больше наблюдаемых значений.

Это расхождение объясняется неучетом кинетической энергии атомных колебаний, которая при $T=0$ быстро возрастает с уменьшением междуатомных расстояний и, таким образом, играет роль энергии сил отталкивания (подобно тому, как это имеет место в случае кинетической энергии электронного газа в металлах; ср. главу XVIII, § 4). В случае обыкновенных твердых и жидких тел движение атомов при $T=0$ можно трактовать, как гармонические колебания около положений равновесия с определенной частотой ν (зависящей от расстояния между этими положениями) и с энергией $\frac{1}{2}h\nu$ на одну степень свободы. В случае жидкого гелия это представление (или, вернее, приближение) оказывается неприменимым, так как при фактически существующем расстоянии между положениями равновесия, частота и, следовательно, энергия колебаний была бы слишком мала для того, чтобы объяснить указанное выше расхождение с опытом в отношении энергии гелия. Ввиду малости сил сцепления между атомами и быстрого возрастания сил отталкивания при их сближении, более адэкватным является представление о том, что каждый атом колеблется совершенно свободно в пределах пространства, не занятого его соседями. Это пространство можно трактовать как сферическую ячейку, радиус которой R определяется условием $\frac{4\pi}{3}R^3=\frac{V}{N}$, где V — объем всей массы гелия, а N — число образующих ее атомов. Если радиус атома (трактуемого как шарик) равен r, то центр его может совершать колебания в пределах отрезка, длиной $2(R-r)=d$. Минимальная энергия этих колебаний, соответствующая самому нижнему квантованному уровню, равна $\frac{h^2}{8md^2}$ и, следовательно, обратно пропорциональна выражению $\left(V^{\frac{1}{3}}-V_0^{\frac{1}{3}}\right)^2$, где $V_0=\frac{4\pi r^3}{3}N$. Быстрым возрастанием ее по мере при-

[1] F. London, Proc. Roy., Soc., 153, 576, 1936.

ближения V к V_0 объясняется то, что при учете кинетической энергии квантованных колебаний атомов наиболее компактная структура, соответствующая гранецентрированной решетке, оказывается *наименее выгодной*, а наименее компактная — тетраэдрическая — *наиболее выгодной*, с точки зрения минимального значения полной энергии. Последнее, взятое с обратным знаком, и соответствующая ему плотность оказывается весьма близким к экспериментальным значениям. Таким образом, жидкий гелий II при температуре абсолютного нуля и при равенстве нулю (или малости) внешнего давления, можно считать «алмазообразной» жидкостью, т. е. жидкостью с тетраэдрической координацией атомов.

Это представление, как показал Фрёлих,[1] открывает также возможность объяснения перехода жидкого гелия при повышении температуры из состояния II в состояние I. Решетку алмаза можно представлять себе, как объемно-центрированную кубическую решетку, из которой половина атомов удалена. Иными словами, такую решетку можно представить как бинарный твердый раствор, состоящий из настоящих атомов и чередующихся с ними «дырок». Именно таким образом Фрёлих предлагает трактовать жидкий гелий II. При этом дальний порядок в расположении атомов гелия и дырок является до некоторой степени искаженным; порядок же в чередовании их — столь же резко выраженным, как например, порядок в чередовании положительных и отрицательных ионов в расплавленной каменной соли.

С повышением температуры порядок в чередовании атомов и дырок постепенно уменьшается и при определенной температуре исчезает вовсе, по тому же закону, как и дальний порядок в чередовании атомов меди и цинка при соответствующей температуре Кюри. Получающаяся при этом неупорядоченная структура и представляет собой, согласно теории Фрёлиха, жидкий гелий I. Это толкование подтверждается тем фактом, что увеличение энтропии жидкого гелия при переходе его из состояния II в I совпадает с тем, которое наблюдается при разупорядочении бинарных сплавов и которое может быть вычислено из общей теории (в случае 50% сплава оно равно $2k \lg 2$ на один атом).

С точки зрения теории Фрёлиха, гелий I представляет собой обыкновенную жидкость, совершенно лишенную дальнего порядка в расположении или чередовании атомов, тогда как гелий II по своей структуре до известной степени приближается к кристаллу.

Тот факт, что он не обнаруживает вязкости (по измерениям Капицы вязкость его меньше 10^{-9} пуаз), также свидетельствует, по нашему мнению, о наличии правильной структуры, исключающей возможность вязкого течения, которое, как было показано в главе XII, § 4, может быть сведено к направленной диффузии. У кристаллических тел, неспособных к такому вязкому течению, роль его играет *пластическая деформация*, заключающаяся в организованном коллективном перемещении соседних атомных слоев кристаллической решетки по отношению друг к другу. Пластическая деформация может происходить в кристаллических телах при сколь угодно низких температурах; она, однако, обычно сопровождается *упрочнением*, которое вызывается декоординацией отдельных атомов и которое благодаря тепловому движению ликвидируется более или менее быстро (к этому восстано-

[1] H. Fröhlich, Physica 8, 639, 1937.

вительному действию или «отдыху» и сводится влияние температуры на пластическую деформацию). В случае гелия II роль теплового движения играет квантованное движение при абсолютном нуле температуры. Возможность же деформации типа пластической свидетельствует о том, что плоским сеткам атомов в обыкновенных кристаллах в жидком гелии II соответствуют изогнутые поверхности, радиусы кривизны которых весьма велики по сравнению с междуатомными расстояниями.

Наряду с изложенными представлениями о жидком гелии, исходящими из современных теорий о порядке и беспорядке и сближающими гелий II с кристаллическими телами, следует рассмотреть также представления, выдвинутые тем же Лондоном, основанные на трактовке жидкого гелия, как квантованного *газа*, подчиняющегося статистике Бозе-Эйнштейна.[1] Как уже было показано в предыдущем параграфе, такая двойственная трактовка, использующая модель идеального газа во внешнем («самосогласованном») поле, с одной стороны, и твердого тела — с другой, применяется также к жидким каплям, представляющим собой сложные атомные ядра (с точки зрения газовой модели они описываются, однако, не как газ Бозе-Эйнштейна, но как газ Ферми). Развивая статистику газа, состоящего из неизменного числа частиц, в духе бозевской статистики излучения (как фотонового газа с переменным числом частиц), Эйнштейн показал в 1925 г., что при определенной, достаточно низкой температуре, зависящей от массы частиц газа и от числа их в единице объема, должно наблюдаться своеобразное явление «конденсации» в пространстве импульсов, совершенно не связанное с силами сцепления между атомами и обусловленное тенденцией их сосредоточиться на одном и том же — самом нижнем — квантовом уровне. Эта температура эйнштейновской «конденсации» в случае жидкого гелия оказывается равной 3,13° К, т. е. весьма близкой к температуре перехода гелия из состояния I в состояние II. На этом основании Лондон, Тисса и некоторые другие физики пытались объяснить своеобразные особенности жидкого гелия II с точки зрения эйнштейновской теории «частично конденсированного» газа, подчиняющегося статистике Бозе. Мы вернемся к этому вопросу ниже, и рассмотрим сначала лишь самую теорию конденсации идеального бозевского газа по Эйнштейну.

Среднее число частиц газа, приходящихся на одно квантованное состояние, в случае статистики Бозе — Эйнштейна, выражается формулой

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{W_i - \mu}{kt}} - 1}, \tag{37}$$

где постоянная μ (химический потенциал) определяется из условия

$$\sum f_i = N = \text{const} \tag{37a}$$

(N общее число частиц газа). При вычислении μ сумма по дискретным состояниям i обычно заменяется интегралом

$$\sum_i f_i = \int\int f \frac{4\pi p^2 \, dp \, dV}{h^3},$$

[1] См. F. London, Phys. Rev. **54**, 947, 1938.

так что условие (37а) переписывается в виде:

$$N = \frac{4\pi V (\sqrt{2m})^3}{h^3} \int_0^\infty f W^{\frac{1}{2}} dW. \tag{38}$$

При высоких температурах функция (37) может быть заменена приближенно больцмановой функцией

$$f = e^{\frac{\mu - W}{kT}}, \tag{39}$$

что дает

$$e^{\frac{-\mu}{kT}} = \frac{V}{Nh^3}(2\pi m\, kT)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda^3 N},$$

где $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m\, kT}}$ — де-бройлевская длина волны частиц газа, соответствующая средней энергии их теплового движения. Таким образом, в рассматриваемом случае

$$\mu = -kT \lg \frac{V}{\lambda^3 N} = kT \lg (n\lambda^3). \tag{39а}$$

Здесь $n = \frac{N}{V}$ — число частиц в единице объема, так что произведение $n\lambda^3$ равно числу частиц в объеме кубика с ребром, равным λ. При возрастании температуры до бесконечности λ стремится к нулю, и μ обращается в ∞.

В противоположном крайнем случае $T \to 0$ все частицы должны сосредоточиваться в одном единственном квантовом состоянии с наименьшей энергией W_0, так что определение μ путем интегрирования по формуле (38) утрачивает всякий смысл. Из условий обращения f в нуль при $W > W_0$ непосредственно следует, что в этом случае $\mu = W_0$.

В статистике Максвелла-Больцмана интегрирование по формуле (38) приобретает смысл, как только величина kT становится большой по сравнению с расстоянием между соседними энергетическими уровнями и, прежде всего, с разностью $W_1 - W_0$, где W_1 — энергия первого «возбужденного состояния». В статистике Бозе — Эйнштейна условие $kT \gg W_1 - W_0$ само по себе еще не обеспечивает возможности пренебречь дискретностью энергетических уровней, т. е. заменить суммирование по формуле (31) интегрированием по формуле (38). Математически это следует из того, что число частиц, находящихся в основном состоянии, при понижении температуры до нуля и стремлении μ к W_0, изменяется как $\frac{1}{e^{\frac{W_0 - \mu}{kT}} - 1} \approx \frac{kT}{W_0 - \mu}$, стремясь к N. Отсюда видно, что при этом μ стремится к $W_0 - \frac{kT}{N}$. Число частиц в первом возбужденном состоянии оказывается, следовательно, равным $f_1 = \frac{1}{e^{\frac{W_1 - W_0}{kT}} - 1}$ или, если $kT \gg W_1 - W_0$, $\frac{kT}{W_1 - W_0}$. Это число несравненно меньше предыдущего; оно практически не зависит от N, тогда как f_0 имеет тот же

порядок величины, что и N. В случае же статистики Больцмана отношение $\frac{f_1}{f_0}$ оказывается равным $e^{-\frac{W_1-W_0}{kT}}$, т. е. совершенно независимым от N и, при рассматриваемых условиях ($kT \gg W_1 - W_0$), весьма близким к 1. Таким образом, в случае статистики Бозе — Эйнштейна при температурах, даже значительно бо́льших, чем $\frac{W_1-W_0}{k}$ происходит концентрация всех частиц на самом низком энергетическом уровне. Эта концентрация непосредственно вытекает из соображений, изложенных в § 2 главы XVIII, представляя собой проявление того «стадного инстинкта», который характеризует поведение частиц, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна с точки зрения классической теории. Эта концентрация частиц в самом нижнем состоянии в случае эйнштейн — бозевского газа дает себя чувствовать не только вблизи абсолютного нуля температуры, но и начиная с некоторой температуры T_0, лежащей значительно выше нуля и представляющей собой температуру конденсации идеального газа в смысле теории Эйнштейна.

Для определения этой температуры мы выделим состояние с наименьшей энергией и, полагая $kT \gg W_1 - W_0$, заменим интегралом сумму членов ряда (37а), начиная *не с первого* члена, а со *второго*, имеющего тот же порядок величины, как и следующие за ним члены.

Мы получаем при этом

$$\frac{kT}{W_0 - \mu} + CV \int_{W_1}^{\infty} fW^{\frac{1}{2}}\, dW = N,$$

где $C = \frac{4\pi\sqrt{2m^3}}{h^3}$, или, так как энергия W_1 близка к нулю:

$$\frac{kT}{W_0 - \mu} + CV \int_{0}^{\infty} fW^{\frac{1}{2}}\, dW = N. \tag{40}$$

Наша задача сводится к определению той наинизшей температуры $T = T_0$, при которой и выше которой первым слагаемым в этой формуле можно пренебречь по сравнению со вторым.

Переписывая функцию распределения (37) в виде

$$f = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x}(1 + e^{-x} + e^{-2x} + \ldots) = \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx},$$

где $x = \frac{W - \mu}{kT}$, находим следующее выражение для интеграла в (40):

$$\int_0^N fW^{\frac{1}{2}}\, dW = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{s(W-\mu)}{kT}} W^{\frac{1}{2}}\, dW = \sum_{s=1}^{\infty} e^{\frac{s\mu}{kT}} 2(kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-sy^2} y^2\, dy =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2}(kT)^{\frac{3}{2}} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{e^{\frac{s\mu}{kT}}}{s^{\frac{3}{2}}}.$$

Таким образом равенство (40) приводится с следующему виду:

$$\frac{kT}{W_0-\mu}+\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\sum_{s=1}^{\infty}\frac{e^{\frac{s\mu}{kT}}}{s^{\frac{3}{2}}}=N$$

или

$$\frac{kT}{N(W_0-\mu)}+\frac{1}{n\lambda^3}\sum_{s=1}^{\infty}\frac{e^{\frac{s\mu}{kT}}}{s^{\frac{3}{2}}}=1 \qquad (40a)$$

где h и λ имеют прежние значения.

Если μ близко к W_0 и, следовательно, весьма мало по сравнению с kT, то сумму, фигурирующую в (40а), можно заменить значением ее при $\mu=0$, т. е.

$$1+2^{-\frac{2}{3}}+3^{-\frac{2}{3}}+\ldots=2{,}61,$$

Максимальное значение λ, при котором первым членом (40а) можно пренебречь, определяется из условия равенства второго члена 1, т. е.

$$\lambda^3_{\max}=\frac{2{,}61}{n}, \qquad (41)$$

откуда для минимального значения температуры T_0, ниже которого начинается явление эйнштейновской «конденсации», получается выражение

$$T_0=\left(\frac{n}{2{,}61}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{h^2}{2\pi mk}. \qquad (41a)$$

Заметим, что при этой температуре $W-\mu\geqslant\frac{kT}{N}$ (знак равенства соответствует пределу $T=0$) и, следовательно:

$$\frac{kT}{N(W_0-\mu)}\leqslant 1.$$

Следует отметить также и то, что при $T\leqslant T_0$ число частиц f, находящихся в первом возбужденном состоянии с энергией W_1, мало в сравнении с f_0, как мы это предположили при выводе уравнения (40), если только концентация атомов n и занимаемый ими объем достаточно велики.

Действительно, разность энергий W_1-W_0 представляет собой величину того же порядка малости, как и энергия $W_0\approx\frac{h^2}{8mL^2}$, где $L=V^{\frac{1}{3}}$ — линейные размеры сосуда, содержащего газ. Таким образом

$$f_1\approx\frac{kT}{W_1-W_0}\approx\frac{kT}{W_0}$$

и, следовательно,

$$\frac{f_1}{f_0}\approx\frac{W_0-\mu}{W_0}\approx\frac{kT}{NW_0}=\frac{kT\,8mL^2}{nL^3h^2}=\frac{8mkT}{nh^2L}.$$

При $T \leqslant T_0$ и при достаточно больших значениях L это отношение может быть сделано сколь угодно малым.

Если жидкий гелий I трактовать, как идеальный газ, подчиняющийся статистике Эйнштейна — Бозе, то для температуры «конденсации» его в рассмотренном выше смысле, согласно формуле (41а), получается значение $T_0 = 3{,}13°$ — довольно близкое к температуре превращения его в жидкий гелий II ($T = 2{,}19°$). Это совпадение указывает на то, что своеобразные свойства гелия II могут быть истолкованы, исходя из представления о частично-конденсированном бозевском газе.

Заметим, что число атомов, находящихся в основном состоянии (с энергией W_0), выражается через температуру T (при $T < T_0$) формулой

$$f_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{42}$$

Для энергии газа, как функции температуры, получается при этом следующее выражение (если пренебречь энергией атомов, находящихся в основном состоянии):

$$E = 0{,}77\, NkT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$

При $T > T_0$ это выражение заменяется следующим (которое было получено Эйнштейном еще в 1925 г.):

$$E = \frac{3}{2} NkT\left[1 - 0{,}462\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{3}{2}} - 0{,}0025\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{6}{2}} - 0{,}0114\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{9}{2}} \ldots\right]$$

Отсюда вытекает существование пика теплоемкости жидкого гелия в точке T_0. Следует подчеркнуть, что если трактовать гелий, как идеальный газ, то этот пик оказывается слабо выраженным и совершенно не похож на «скачок», обычно связываемый с поведением теплоемкости в точке Кюри.

Это расхождение, так же как некоторое расхождение между экспериментальным и теоретическим значениями T_0, следует отнести за счет того обстоятельства, что первое относится к жидкому состоянию, в котором играют существенную роль междучастичные силы, тогда как второе — к газообразному состоянию, в котором эти силы не учитываются вовсе.

Как уже указывалось выше, гелий II обладает рядом своеобразных свойств, наиболее интересным из которых является его сверхтекучесть. Еще Лондон (*loc. cit.*) и в особенности Тисса[1] (в 1938 г.) пытались объяснить эту свехтекучесть, исходя из представления, что совокупность атомов гелия, находящихся в основном состоянии, т. е. образующих эйнштейновский «конденсат», может двигаться по отношению к остальным атомам, находящимся в «возбужденных» состояниях, как одно целое без всякого сопротивления. Это представление было недавно (в 1947 г.) подтверждено Н. Н. Боголюбовым,[2] который показал, однако, что для выполнения его необходимо наличие сил отталкивания между атомами, превышающих в некотором смысле (на уточнении которого мы здесь не можем останавливаться) силы притяжения. При этом Боголюбов

[1] L. Tisza, Nature, **141**; 913 (1938).
[2] Н. Н. Боголюбов Изв. АН, сер. физ. **11**, 67 (1947).

рассматривал гелий II не как идеальный, но как *реальный газ*, учитывая взаимодействие между атомами, как слабое возмущение. Это взаимодействие приводит к тому, что при малых энергиях возбуждения гелия в целом, распространение механических импульсов в нем осуществляется путем движения фононов, соответствующих упругим волнам — совершенно так же, как в твердом теле, а при больших энергиях возбуждения — путем индивидуального движения отдельных молекул, как в идеальном газе.

К этому следует добавить, что парадоксальность представления о движении одних атомов гелия, образующих эйнштейновский конденсат в среде других, смягчается тем обстоятельством, — обычно игнорируемым при обсуждении этого вопроса, — что при наличии «обезлички», предполагаемой квантовой статистикой, вопрос о том, движется ли данным образом *определенная* частица, или же происходит «эстафетное» перемещение частиц данного рода, не имеет смысла. Последнее представление (об эстафетном перемещении без трения) является гораздо более естественным, чем первое.

Фюрт высказал недавно предположение, что сверхтекучесть гелия II связана с диффракционным эффектом, который выражается в «прозрачности» атомов гелия при относительном их движении с очень малыми скоростями, когда де-броглевская длина волны, соответствующая относительной скорости движения двух атомов, велика в сравнении с размерами атомов и средним расстоянием между соседними атомами. Полагая в формуле де-Бройля $v = \frac{h}{m\lambda}$, $\lambda > 10^{-7}$ *см* и $m = 7 \cdot 10^{-24}$, получаем $v > 10^4$ *см/см*. Таким образом, требование Фюрта оказывается удовлетворительным не только вблизи абсолютного нуля (в особенности в случае статистики Бозе — Эйнштейна), но и при более высоких температурах, а также, как нетрудно убедиться, не только в случае гелия, но в еще большей степени в случае жидкого водорода, который, однако, не обнаруживает явления сверхтекучести. Следует к тому же заметить, что предположение о диффракционном эффекте при столкновении двух твердых шариков, как показывает теоретический расчет, приводит не к исчезновению эффективного сечения при исчезающей скорости, как это предполагает Фюрт, но к возрастанию его в 4 раза по сравнению с эффективным сечением, соответствующим большим скоростям. [1]

Отсутствие явления свехтекучести у жидкого водорода, молекулы которого также подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, объясняется, с точки зрения теории Боголюбова, относительно большой величиной сил притяжения между ними (в сравнении с атомами гелия).

Развивая идеи Лондона, Тисса в 1940 г. [2] показал, что наличие в гелии «конденсированной» (в эйнштейновском смысле) фазы должно обусловливать возможность распространения наряду с обычными звуковыми волнами тепловых колебаний или «энтропийных волн» с относительно малой скоростью, обращающейся в нуль в λ-точке, т. е. в точке перехода гелия II в гелий I.

Этот же результат (существование «второго звука») был получен, повидимому, несколько раньше Тиссы, Л. Д. Ландау,[3] который, однако, в своей теории сверхтекучести гелия II, исходил из совсем

[1] Мотт и Мэсси. Теория атомных столкновений, гл. II, § 3.
[2] Tisza, J. de Phys., 1, 165, 350, 1940.
[3] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **11**, 592, 1941 (См. обзор Е. М. Лившица, У. Ф. Н., **34**, 512, 1948).

других принципов, чем Лондон и Тисса, сохранив идею о возможном сосуществовании в каждой точке гелия II двух потоков, из коих один $\mathbf{s}_0 = \rho_0 v_0$ обусловлен движением «конденсата» — по терминологии Ландау, «мертвого», гелия — с плотностью ρ_0 и скоростью v_0, а другой $\mathbf{s}_1 = \rho_1 v_1$ — движением «возбужденных» атомов, образующих как бы массу нормального («живого») гелия с плотностью ρ_1 и скоростью v_1. К этой идее Ландау присоединил гипотетическую идею о существовании в энергетическом спектре жидкого гелия некоторой «щели», т. е. «запрещенной зоны», связанной, по его мнению, с квантованием вращательного (или вихревого) движения; при этом тепловое движение описывается им, как суперпозиция упругих волн (сжатия и расширения), которым с точки зрения квантовой механики соответствуют фононы, и вихревых движений, которым можно привести в соответствие некие квази-частицы, названные им «ротонами». Характер этого соответствия остается, впрочем, неясным. Наконец, в-третьих, Ландау применил к описанию движения жидкого гелия, наделенного вышеуказанными свойствами, уравнения квантовой гидродинамики, полученные из уравнений классической гидродинамики идеальной жидкости путем операторной трактовки соответствующих классических величин (в частности, скорости, потока и др.).

Исходя из этих идей, Ландау развил формальную термодинамическую и гидродинамическую теорию жидкого гелия, находящуюся в хорошем согласии с экспериментальными данными, установленными ранее П. Л. Капицей, и подтверждающуюся более поздними опытами Пешкова о «втором звуке» в гелии. Эта теория страдает, однако, одним существенным недостатком — она не учитывает явным образом статистических особенностей жидкого гелия, т. е. того обстоятельства, что последний подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна, связывающей переход гелия I в гелий II с явлением эйнштейновской конденсации. Вместо этого — совершенно беспорного — принципа, она вводит ничем не обоснованную гипотезу о существовании «щели» неопределенной ширины в энергетическом спектре гелия, а также совершенно ненужное представление о «ротонах».

Вполне удовлетворительная теория сверхтекучести и других свойств жидкого гелия вряд ли будет создана до тех пор, пока он будет трактоваться как газообразное тело. В настоящее время квантовая теория *конденсированных* тел, которая учитывала бы надлежащим образом их статистические свойства, еще совершенно не разработана. Поэтому предлагавшиеся до сих пор квантовые теории жидкого гелия имеют провизорный характер, несмотря на более или менее удовлетворительное согласие с опытом.

ЛИТЕРАТУРА [1]

А. Основная литература

Бриллюэн Л. Квантовая статистика. ГНТИУ, 1934.
Ландау Л. Д. и Лившиц Е. Статистическая физика. ГТТИ, 1938.
Лоренц Г. А. Статистические идеи в термодинамике. ГТТИ, 1935.
Сборник «Основатели кинетической теории». ГТТИ, 1937.
Сборник «Второе начало термодинамики». ГТТИ, 1934.
Bolzmann L. Vorlesungen über die kinetische Theorie der Gase, 3-е изд., Leipzig, 1920.
Gibbs I. W. Элементарные принципы статистической механики. Гостехиздат, 1947.
Jeans J. A. Dynamical Theory of Gases.
Lorentz H. A. Lectures on theoretical Physics, V, II, 1928. (Кинетические проблемы).

В. Литература по отдельным вопросам

К главе II

Блох Е. Кинетическая теория газов, 2-е изд., ГТТИ, 1932.
Герцфельд К. Ф. Кинетическая теория материи, гл. I, II. ГТТИ, 1935.
Kennedy. Dynamical Theory of Gases. 1938.

К главе III

Пуанкаре А. Наука и гипотеза.
Райс Дж. Статистическая физика. ГНТИУ, 1934.
Tolman., Statistical Mechanics. Oxford, 1938.
Обе последние книги содержат большое число примеров на вероятностную трактовку равновесных состояний.
Einstein E., Ann. d. Phys. 68, 528, 1922.
Расширение метода на стационарные, но неравновесные состояния.
К § 2 см. также превосходный сборник «Броуновское движение», гл. II и VI (работы Эйнштейна и Смолуховского). ГТТИ, 1936.

К главе IV

Кроме книг по кинетической теории газов, указанных выше, см. также:
Тимирязев А. К. Кинетическая теория материи. ГТТИ, 1933.
Neumann T. v., Proc. Nat. Acad. 18, 70, 1932.
Birkhoff and Koopman, Proc. Nat. Acad. 18, 279, 1932.

К главе V

Дебай П. Полярные молекулы. ГТТИ, 1931.
Дебай П. и Зак Г. Теория электрических свойств молекул. ГТТИ, 1936.

---

[1] Для удобства читателя мы приводим здесь список важнейшей литературы. Кроме литературы, упоминавшейся в тексте, мы добавляем небольшое число названий (главным образом общих руководств).

К главам VI и VII

Гиббс Дм. Элементарные принципы статистической механики.
Льюис. Введение в физическую химию.
Планк М. Термодинамика. ГИЗ, 1925.
Планк М. Введение в теорию теплоты. ГТТИ, 1935.
Тейлор Х. С. Физическая химия. ОНТИ, 1936.

К главам VIII и IX

§ 4. Фукс Н. А. О зарождении кристаллов, УФН, 15, 456, 1935.
§ 5. Френкель Я. И., ЖЭТФ, 9, 190, 1939.
Хайкин, ЖЭТФ, 6, 351, 1936.
Meyer, Journ. Chem. Phys. Ряд статей за 1937—38 гг.
Volmer O., ZS. f. Elektrochemie 35, 555, 1929.
Volmer O. Kinetik der Phasenumwandlungen. Leipzig, 1939.
§ 6. Evans and Polanyi, Trans. Farad. Soc. 34, 11, 1938.
Eyring H., ibid. p. 1.
Стрелков и Гачковский, ЖЭТФ, 7, 532, 1937.
Френкель Я. И., ЖЭТФ, 9, 199, 1939.
Ubbelohde, Trans. Farad. Soc. 34, 292, 1938.
Грановский В. Л. Электрические флюктуации. ОНТИ, 1936.
§ 4. Стрелков и Гачковский, ЖЭТФ, 7, 526, 1938.
Френкель Я. И., Sow. Phys. 1, 498, 1932.
Becker K., Ann. d. Phys. 32, 128, 1938.

К главе X

Debye P. u. Hückel E., Phys. ZS. 24, 185, 1923.
§ 3. Milner S. K., Phyl. Mag. (6) 23, 551, 1912; 25, 742, 1913.
§ 2. Бродский Д. И. Электролиты. ОНТИ, 1937.
Герни Р. В. Ионы в растворах. ГТТИ, 1938.
Фалькенгаген. Электролиты. ГНТХИ, 1935.
§ 3. Беккер А. Электронная теория (глава о магнетизме). ГТТИ, 1941.
Расширение теории Дебая о поляризации газа при учете взаимодействия молекул см. например:
Дебай П. Диэлектрические свойства жидкостей. УФН, 17, 459, 1937.
Frenkel J. I., Acta Physicochimica USSR, 4, 341, 1936.

К главе XI

Вааль И. Д. ван-дер и Констамм Ф. Курс термостатики (Главы об уравнении состояний). ГНТХИ, 1936—1937.
Френкель Я. И. Электродинамика. ОНТИ, 1934—35.
Эндрюс. О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества. ГТТИ, 1933 г.

К главе XII

Ряд задач по теории диффузии решены в книгах по газовому разряду, см. например:
Дарроу К. Электрические явления в газах. ГНТИУ, 1937.
Thomson J. J. Electrical Phenomena in Gases.
Франк Ф. и Мизес. Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, ч. II. ГТТИ, 1936 (ст. Фюрта о диффузии).

К главе XIII

Жуховицкий А. А. Адсорбция газов и паров. ГОНТИ, 1938.
Марселен А. Поверхностные растворы. ГТТИ, 1936.
Талмуд и Бреслер С. Е. Поверхностные явления. ОНТИ, 1936.
Freundlich. Kapillarchemie.
Talmud, Acta Physicochimica USSR, 1, 145, 1934.

К главе XV

Борн М. и Гёпперт-Майер. Теория твердого тела. ГТТИ, 1938.
Брэгг В. Кристаллическое состояние, т. I. ГТТИ, 1938.
Герцфельд К. Ф. Теория твердого тела. ГТТИ, 1936.
§ 5 и 6. Debye. P. Сб. «Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität». Vrl. Hirzel, 1924.

К главе XVI

Френкель Я. И., Изв. АН СССР (физическая серия), 1937.
§ 3. Bethe, Journ. Appl. Phys. 9, 244, 1938.
Born M. u. Kornfeld, Phys. ZS. 24, 121, 1923.
Landau L., Sow. Phys. 11, 26, 1937.
Shokley, Rev. Modern Phys. 10, 1938.
§ 5. Дебай П. и Закк Г. Теория электрических свойств молекул. ГТТИ, 1936.
Данилов В. И. Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях. ОНТИ, 1935.
Debye P., Phys. ZS. 36, 100, 1935.
Френкель Я. И. и Губанов А. И., УФН, 24, 68, 1940.
Prins u. Zemike, ZS. f. Phys. 41, 184, 1927.
Prins u. Petersen, Physica 3, 147, 1936.
Бреслер С. Е., ЖЭТФ, 9, 711, 1939.
Born M., Journ. Chem. Phys. 7, 591, 1939.
Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. 169, 317, 1939.
L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **41** 604 (1913).

К главе XVII

По волновой механике на русском языке имеется ряд курсов, например:
Дирак А. М. Основы квантовой механики, 2-е изд. ГТТИ, 1937.
Зоммерфельд А. Волновая механика, ч. I и II. ГТТИ, 1934.
Френкель Я. И. Волновая механика, ч. I и II. ГТТИ, 1934—1935.

К главе XVIII

§ 5. Зоммерфельд А. Волновая механика, добавление 2. ГТТИ, 1934.
Fermi E. Accad. Lincei, Atti 7. 1928; 7, 726, 1928.
Thomas L. H. Proc. Cambr. Phil. Soc. 33, 542, 1927.
§ 6. Landau L. Изв. АН СССР **17**, 305, 1937.
Frenkel J., ZS. f. Phys. 50, 234, 1928.

К главе XIX

Иордан П. Статистическая механика на основе квантовой теории. ГНТИУ, 1935.
§§ 6, 7 и 8. Бете Г. и Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. ГТТИ, 1938.
Даррроу К. Электронная теория металлов и физическая статистика. ГТТИ, 1933.
Нордгейм. Теория металлического состояния. УФН, 15, 570, 675, 779 и 939, 1935.
Debye P., Ann. d. Phys. (4), 39, 789, 1912.
Sommerfeld A., ZS. f. Phys. 47, 1, 1928.
Planck M., Ann. d. Phys. (4), 1, 116, 719, 1900; 4, 553, 1901.
Einstein A., Ann. d. Phys. (4), 22, 180, 800, 1907; 34, 170, 590, 1911.
Планк М. Теория теплового излучения. ГТТИ, 1935,
где также изложены основные работы Планка по тепловому излучению.

К главе XX

§§ 1 и 2. Квантовая статистика газов изложена также в книгах Герцфельда и Шефера.
Uhlenbeck E. a. Gropper., Phys. Rev. 41, 79, 1932.
§ 3. Кронig Р. Молекулярные спектры и строение молекул. ГНТИУ, 1934, стр. 37.
Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. ОНТИ, 1936.
Шефер К. и Матосси Ф. Инфракрасные спектры. ОНТИ, 1935, стр. 197.
§ 4. Fowler a., Stern, Rev. Modern Phys. 4, 635, 1932.
§ 5. Бронштейн М., ДАН, 2, 462, 1934.
Френкель Я. И. Теория поглощения света в кристаллах. ЖЭТФ, 6, 647, 1936.

Френкель Я. И. Статистическая теория атомных ядер. Изв. АН СССР (физическая серия), 1937.
§ 6. Блох Ф. Молекулярная теория магнетизма. ГТТИ, 1936.
Landau L., ZS. f. Phys. 64, 629, 1930.
Frenkel J., ZS. f. Phys. 49, 37, 1928.
§ 7. Бете и Бечер. Физика ядра. ГНТИ, 1938.
Френкель Я. И., Изв. АН СССР (физическая серия), 1938, стр. 233.
Л. Ландау, ЖЭТФ, **11**, 592, 1941.
Frenkel J., Sow. Phys. 9, 532, 1936.
§ 8. Einstein., Ber. Berl. Acad. 261, 1924, 3. 1926.
London F., Proc. Roy. Soc., 153, 576, 1936.
London F., Phys. Rev. 54, 947, 1938.
Е. Лифшиц, УФН, **34**, 512, (1948).
Frδhlich H., Physica, 8, 639, 1937.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие ко второму изданию 3
Введение 5

Отдел первый

Общие принципы и методы статистической физики

Глава I. Математические основы статистической механики материальных точек 15
§ 1. Континуум экземпляров и фазовое пространство 15
§ 2. Зависимость плотности экземплярного континуума в фазовом пространстве от времени (теорема Лиувилля) 19
§ 3. Наглядный (геометрический) вывод теоремы Лиувилля для одномерного движения 23
§ 4. Обобщение теоремы Лиувилля на случай магнитных и гироскопических сил 26
§ 5. Канонические уравнения движения и обобщение теоремы Лиувилля на случай произвольных координат 27
§ 6. Обобщение предыдущих результатов на случай наличия гироскопических сил 33
§ 7. Обобщение теоремы Лиувилля на континуум экземпляров консервативной системы частиц 36
Глава II. Идеальный газ 40
§ 1. Стационарное распределение и закон Максвелла-Больцмана 40
§ 2. Максвелловский закон распределения скоростей 43
§ 3. Температура и давление идеальных газов 49
§ 4. Внутреннее давление и вес газов. Случай газовой смеси 53
§ 5. Распространение звука в газах 57
§ 6. Роль столкновений в установлении максвелловского распределения скоростей и выравнивании средних кинетических энергий различных молекул 62
Глава III. Вероятностная трактовка вопроса о статистическом равновесии газов 65
§ 1. Применение понятий теории вероятностей к статистической механике газов 65
§ 2. Теория флюктуаций плотности в газах 68
§ 3. Вероятность данного распределения и распределение Максвела-Больцмана, как наиболее вероятное при данной суммарной энергии газа . 76
Глава IV. Взаимодействие между частицами газа и неравновесные состояния 82
§ 1. Геометрическая теория столкновений между двумя частицами 82
§ 2. Частота столкновений в газе; средняя длина и средняя длительность свободного пробега 86
§ 3. Прямые и обратные столкновения и устойчивость статистического равновесия по отношению к ним 91
§ 4. Роль столкновений в установлении статистического равновесия и теорема Больцмана 95
§ 5. Связь между вероятностью и энтропией 104
Глава V. Обобщение теории на случай газа со сложными частицами 112
§ 1. Общая теория статистического равновесия и термодинамических свойств сложного газа 112
§ 2. Вращательное и колебательное движение двухатомных молекул и ориентация дипольных молекул в электрическом поле 117

§ 3. Основы статистической теории газа, образованного многоатомными молекулами 124
Глава VI. Статистическая теория произвольных систем 128
§ 1. Статистическое обоснование теории Больцмана-Гиббса 128
§ 2. Применение теории Гиббса к идеальному газу 133
§ 3. Понятия статистического равновесия и необратимого процесса в теории Больцмана-Гиббса 135
§ 4. Возрастание энтропии при неточном ее определении и неизменность — при точном 138
§ 5. Приближение к равновесию (релаксация) и теория «размешивания» Н. С. Крылова 140
§ 6. Вероятность и длительность в теории Больцмана-Гиббса 144
§ 7. Теория условно-периодических движений и условия совпадения средних хронологических со средними статистическими 150
Глава VII. Статистическая термодинамика и термодинамическая теория флюктуаций 159
§ 1. Статистическое определение энтропии газа на основе теории Гиббса . 159
§ 2. Основные термодинамические величины для произвольной молекулярной системы 164
§ 3. Статистическое определение внешней работы и количества теплоты; второе начало термодинамики 173
§ 4. Важнейшие дифференциальные соотношения термодинамики 178
§ 5. Термодинамика гетерогенных систем (фазовых равновесий) 183
§ 6. Фазовые равновесия и переходы второго рода 189
Глава VIII. Большое каноническое распределение Гиббса и общая теория равновесия в гетерогенных системах 195
§ 1. Обмен молекулами между соприкасающимися фазами и «большое каноническое» распределение Гиббса 195
§ 2. Термодинамика гетерогенных систем и правило фаз при отсутствии химических превращений 199
§ 3. Химическое равновесие внутри отдельных фаз и обобщение правила фаз 203
§ 4. Применение общей теории к газообразной фазе 206
§ 5. Гетерогенные системы с конденсированными фазами 212
§ 6. Разбавленные растворы 216
§ 7. Термодинамика поверхностных явлений 219
Глава IX. Неравновесные состояния и термодинамическая теория флюктуаций . 227
§ 1. Метастабильные состояния 227
§ 2. Термодинамическая теория флюктуаций при заданной температуре . . 233
§ 3. Флюктуации энтропии, температуры и других тепловых параметров в макроскопически малых областях 237
§ 4. Вероятность флюктуаций различных термодинамических величин . . 242
§ 5. Флюктуации в измерительных приборах и Броуновское движение . . 246
§ 6. Броуновское движение и диффузия в вязких средах 247
§ 7. Гетерофазные флюктуации и предпереходные состояния 252
§ 8. Кинетика фазовых превращений и распада растворов 257

Отдел второй

Специальные методы и проблемы классической статистической физики

Глава X. Силы дальнодействия между частицами и метод самосогласованного поля 267
§ 1. Гравитирующий и электронный газы 267
§ 2. Электролитическая диссоциация и взаимодействие ионов в растворах электролитов 275
§ 3. Ориентирующее внутреннее поле (магнитное или электрическое) . . . 280
§ 4. Термодинамическая теория магнетизма 285
Глава XI. Междучастичные силы в реальных газах 289
§ 1. Общая характеристика междучастичных сил 289
§ 2. Учет междучастичных сил в газах по методу внутреннего (самосогласованного) поля 293
§ 3. Учет междучастичных сил в реальном газе по методу «пробной частицы» 296
§ 4. Вывод уравнения состояния реального газа с помощью теоремы вириала 305

§ 5. Применение к реальному газу гиббсовой теории канонического распределения 309
§ 6. Уравнение Ван-дер-Ваальса и непрерывность между газообразным и жидким состояниями 316
Глава XII. Растворы и явления диффузии 324
§ 1. Разбавленные растворы как аналоги газов; осмотическое давление и диффузия 324
§ 2. Применение теории диффузии к газам; теплопроводность и вязкость газов 333
§ 3. Тепловое движение и коэффициент диффузии в жидкостях 337
§ 4. Вязкость жидкостей 343
Глава XIII. Явления адсорбции и свойства поверхностных слоев 343
§ 1. Адсорбция газов на поверхности твердых тел 349
§ 2. Адсорбция в растворах 360
§ 3. Свойства адсорбированных слоев и поверхностных пленок 364
Глава XIV. Теория диссоциации двухатомного газа и основы физико-химической кинетики 371
§ 1. Метод пробной частицы 371
§ 2. Больцманов метод наиболее вероятного распределения 377
§ 3. Химическое равновесие в растворах электролитов 383
§ 4. Испарение и конденсация с точки зрения теории химического равновесия 390
§ 5. Кинетика сложных химических реакций и метод «активного» комплекса 398
Глава XV. Твердые тела при средних температурах 411
§ 1. Модель идеального твердого тела 411
§ 2. Статистическая теория теплового движения в одномерной модели твердого тела 414
§ 3. Статистика простейшей кубической модели трехмерного кристалла . . 428
§ 4. Аналитическая теория движения атомов в одномерной модели твердого тела 436
§ 5. Статистическая теория теплового движения в одномерной модели, как суперпозиция звуковых волн; роль нелинейных сил 447
§ 6. Теория теплового движения в трехмерном твердом теле, трактуемом, как непрерывная упругая среда 452
Глава XVI. Твердые тела при высоких температурах и переход к жидкостям 461
§ 1. Диффузия в одноатомных кристаллах и образование диссоциированных атомов и подвижных дырок 461
§ 2. Прохождение электрического тока в бинарных ионных кристаллах . . 466
§ 3. Упорядоченное и беспорядочное распределение атомов в бинарных неионных кристаллах 470
§ 4. Ориентация магнитных и электрических диполей в кристаллах . . . 479
§ 5. Поляризация дипольных кристаллов и жидкостей во внешнем электрическом поле 489
§ 6. Строение жидкостей и теория плавления 499
§ 7. Основы точной статистической теории твердых и жидких тел 508
§ 8. Рассеяние света твердыми и жидкими телами под влиянием теплового движения 516

Отдел третий

Квантовая механика и статистика

Глава XVII. Квантовая механика элементарной частицы 533
§ 1. Теория световых квантов Планка 533
§ 2. Теория фотонов Эйнштейна 534
§ 3. Квантовая теория Бора 538
§ 4. Волновая механика де-Бройля и Шредингера 542
§ 5. Физический смысл де-броглевских волн; соотношение неопределенности для свободной частицы 547
§ 6. Суперпозиция квантованных состояний и волномеханическая теория излучения 550
§ 7. Волномеханическая теория переходных процессов 559
§ 8. Операторная и матричная формы волновой механики 569
§ 9. Векторные волны. Поляризация света и «спин» (осевое вращение) электрона 576
Глава XVIII. Квантовая механика системы частиц и общие принципы квантовой статистики 586

§ 1. Общая теория системы частиц 586
§ 2. Система тождественных частиц и принцип обезлички 591
§ 3. Метод квантованных волн 601
§ 4. Электронный газ при абсолютном нуле температуры 603
§ 5. Определение самосогласованного поля в случае электронного газа при $T=0$ (метод Томаса — Ферми) 612
§ 6. Релятивистское уточнение теории электронного газа и применение ее к объяснению сверхплотного состояния материи в некоторых звездах 618
Глава XIX. Общая теория статистического равновесия и применение ее к квази-газообразным системам 623
§ 1. Распределение Больцмана-Гиббса в квантовой статистике 623
§ 2. Соотношение между квантовой и классической статистикой 630
§ 3. Применение квантовой статистики к идеальному газу 636
§ 4. Вывод статистически-равновесного распределения для частиц газа, исходя из их взаимодействия друг с другом 645
§ 5. Предельные формы законов квантовой статистики для идеального газа 650
§ 6. Свойства электронного газа в металлических телах при $T>0$ . . . 654
§ 7. Квантовая теория теплового движения в твердых телах; «фононовый» газ и его взаимодействие с электронным газом в металлах 669
§ 8. Теория теплового излучения (фотонового газа) 680
§ 9. Термодинамическая теория квантовых газов 687
Глава XX. Специальные вопросы квантовой статистики 695
§ 1. Степень вырождения и тепловые свойства обыкновенных одноатомных газов 695
§ 2. Тепловые свойства газов с двухатомными молекулами 700
§ 3. Эффекты обезлички и спина ядер в случае двухатомных молекул . . 703
§ 4. Гетерогенные равновесия и химические константы газов 709
§ 5. Тепловое возбуждение и ионизация атомов в газах и твердых телах (электронных полупроводниках) 719
§ 6. Статистическая теория магнитных явлений 725
§ 7. Статистическая теория атомных ядер 734
§ 8. Жидкий гелий и теория вырождения эйнштейн — бозевского газа . . 743
Литература 753

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

*

Технический редактор *Р. С. Цевнер*

Корректор *Г. А. Закс*

*

РИСО № 3109. Подписано к печати 1 X 1945 г. Печ. Зак. № 1143. Уч.-изд. л. 65. М-19492. Тираж 4000.

1-я типография Издательства АН СССР, Ленинград, В. О., 9 линия, д. 12.

Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА