

C. KITTEL

*Professor of Physics
University of California, Berkeley, California*

ELEMENTARY
STATISTICAL
PHYSICS

New York John Wiley & Sons, Inc.
London Chapman & Hall, Ltd.

Ч. Киттель

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ
СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Л. А. ШУБИНОЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
С. В. ВОНСОВСКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1960

Редакция литературы по физике

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Книга „Элементарная статистическая физика“, перевод которой предлагается вниманию советского читателя, принадлежит перу известного американского физика-теоретика Ч. Киттеля, профессора Калифорнийского университета в Беркли. Ч. Киттель широко известен своими оригинальными теоретическими исследованиями в области физики твердого тела, особенно по различным вопросам теории ферромагнетизма (структура ферромагнитных областей, ферромагнитный резонанс и др.), а также как автор уже переведенной на русский язык монографии „Введение в физику твердого тела“ (Гостехиздат, 1957) и ряда обзоров.

Настоящая книга представляет собой авторскую переработку курса лекций по статистической физике, читаемых Киттелем для студентов-физиков Калифорнийского университета. Несмотря на то, что как у нас, так и за рубежом имеется довольно много монографий и учебников по статистической физике, книга Киттеля заслуживает серьезного внимания, так как она значительно отличается от других монографий по аналогичным вопросам своим содержанием и оригинальной формой изложения. Следует прежде всего отметить чрезвычайную ясность изложения даже наиболее трудных принципиальных вопросов теории. Однако главным обстоятельством, оправдывающим целесообразность перевода книги Киттеля на русский язык, является выбор автором тех вопросов статистической физики, которые являются весьма актуальными как для физика-теоретика, так и особенно для физика-экспериментатора и инженера, специалиста в области прикладных вопросов физики твердого тела, радиоэлектроники и т. п. С этой точки зрения особый интерес для читателя представляют вторая и третья части книги, в которых изложены наиболее важные с точки зрения

конкретных приложений разделы статистической физики — теория флуктуаций и явлений переноса (кинетические уравнения). В первой части монографии дается доступное для неспециалистов в области теоретической физики, но вместе с тем строгое и последовательное изложение основных принципов теории в рамках общего метода гиббсовских статистических ансамблей.

Весьма ценным в настоящей монографии является также и то, что почти в каждом параграфе приведены задачи, которые носят весьма конкретный характер и могут служить полезным средством для более глубокого усвоения содержания книги.

При работе над переводом книги как переводчик, так и редактор перевода стремились по возможности сохранить оригинальный стиль изложения автора. Лишь в некоторых местах, где автор был, по нашему мнению, слишком конспективен в своем изложении, приведены краткие разъяснительные подстрочные примечания.

Нам представляется, что выход в свет перевода книги Ч. Киттеля принесет пользу многочисленному отряду советских читателей, интересующихся вопросами статистической физики, представляющей собой один из важнейших разделов современной физической науки.

С. В. Вонсовский.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Цель настоящей книги — помочь студентам-физикам получить некоторые полезные сведения по ряду вопросов статистической механики, включая теорию стохастических процессов и явлений переноса. Рассматриваемые в книге вопросы являются необходимой составной частью научного образования любого физика. Книга написана на основе курса лекций, прочитанных автором в Беркли для студентов старших курсов. Предполагается, что читатель хорошо знаком с основами термодинамики и атомной физики; для чтения трех параграфов, отмеченных звездочкой, требуется более детальное знакомство с квантовой механикой.

Предмет статистической механики имеет важное познавательное значение для естествоиспытателя. Статистическая физика отличается тонкостью философского аспекта своих основных положений, изяществом математического аппарата, используемого при решении ее задач, а также широтой своих приложений в астрофизике, биологии, химии, физике твердого тела и ядерной физике, технике связи, металлургии и математике. При написании настоящего краткого руководства автор уделил больше внимания тем вопросам, которые особенно важны и интересны для физиков, и в силу необходимости ему пришлось опустить многие вопросы, представляющие равноценный интерес.

В настоящей книге основы статистической механики излагаются при помощи изящного и мощного метода ансамблей, развитого Гиббсом. (Для получения более полного представления об основах теории читателю следует обратиться к монографии Толмена, цитированной в общем списке литературы.) Обсуждаются свойства распределений Ферми —

Дирака и Бозе — Эйнштейна. Рассматриваются также такие связанные между собой вопросы, как флуктуации, тепловые шумы, броуновское движение и термодинамика необратимых процессов. Заключительные параграфы посвящены описанию кинетических методов, применению принципа детального равновесия и кинетического уравнения Больцмана. Кратко рассмотрены вопросы об отрицательной температуре, магнитной энергии, методе матрицы плотности и дисперсионных соотношениях Крамерса — Кронига. Большинство параграфов книги снабжены задачами. Мы обозначаем свободную энергию Гельмгольца через F , свободную энергию Гиббса — через G и kT — через τ .

Автор весьма сожалеет, что ему не удалось включить в данную книгу рассмотрение общих вопросов фазовых переходов и кооперативных явлений; эти весьма специальные и дискуссионные вопросы так быстро развиваются в последние годы, что приближенное и элементарное рассмотрение не является теперь уже достаточным, а адекватное же обсуждение этих вопросов не может быть дано в рамках данной книги, так же как и адекватное обсуждение эргодической проблемы. Эти вопросы могут быть включены в программу более полного и строгого курса статистической физики.

При подготовке этой книги автор широко пользовался книгами Р. Толмена и Л. Ландау и Е. Лифшица. Весьма ценным пособием были также неопубликованные записи лекций Дж. Люттингера. Автор очень обязан Ч. Мак-Комби, подсказавшему лучшее изложение некоторых параграфов, сделавшему много ценных замечаний и просмотревшему окончательный вариант рукописи книги. Дж. Тарский любезно согласился проверить формулы, а С. Родригес помог просмотреть доказательства. М. Роджерс любезно перепечатала как первый, так и окончательный варианты рукописи книги, а Д. Иосида помогала при окончательной обработке рукописи.

Беркли, Калифорния
Июнь, 1958 г.

Ч. Киттель.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Сведения из классической механики¹⁾

Содержание классической статистической механики наиболее естественно излагать с помощью координат q_i и сопряженных импульсов p_i , связанных между собой классическими уравнениями движения Гамильтона. Целесообразность использования координат и импульсов вместо координат и скоростей выяснится при обсуждении теоремы Лиувилля (см. § 3). Здесь же следует напомнить читателю определение сопряженных координат и импульсов, а также связывающие их уравнения Гамильтона.

Рассмотрим консервативную классическую систему с f степенями свободы. В случае системы, состоящей из N частиц (материальных точек), f равно $3N$. В общем случае системе будет соответствовать совокупность f обобщенных координат

$$q_1, q_2, q_3, \dots, q_f.$$

Они могут быть декартовыми, полярными или любыми другими подходящими координатами. Обобщенные скорости, соответствующие этим координатам, будут при этом равны

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f.$$

Второй закон Ньютона может быть выражен, например, в виде уравнений движения Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, f, \quad (1.1)$$

1) См., например, [90].

где L — лагранжиан системы, который в нерелятивистском приближении определяется соотношением

$$L(q_i, \dot{q}_i) = T - V. \quad (1.2)$$

Здесь T — кинетическая энергия, а V — потенциальная энергия. Легко проверить, что уравнения (1.1) действительно выражают второй закон Ньютона. Если q_i являются декартовыми координатами, то лагранжиан имеет вид

$$L = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{q}_i^2 - V, \quad (1.3)$$

где M_i — массы частиц. Полагая далее $q_i = x$, получаем из уравнений (1.1)

$$M\ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (1.4)$$

Но $-\partial V/\partial x$ является x -компонентой силы F , и поэтому вместо (1.4) будем иметь

$$M\ddot{x} = F_x. \quad (1.5)$$

Уравнения движения в форме Гамильтона, которые представляют собой систему $2f$ дифференциальных уравнений первого порядка, заменяют систему f дифференциальных уравнений второго порядка (1.1). *Обобщенные импульсы* определяются соотношениями

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad (1.6)$$

а гамильтониан \mathcal{H} — соотношением

$$\mathcal{H}(p_i, q_i) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q_i, \dot{q}_i). \quad (1.7)$$

Полный дифференциал гамильтониана \mathcal{H} равен

$$\begin{aligned} d\mathcal{H} &= \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dq_i \right) = \\ &= \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i) - \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right). \quad (1.8) \end{aligned}$$

Коэффициенты при $d\dot{q}_i$ обращаются в нуль в силу определения импульсов соотношениями (1.6). Далее, из уравнений Лагранжа (1.1) находим, что

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i. \quad (1.9)$$

Следовательно, из (1.8) получаем окончательно уравнения движения в форме Гамильтона ¹⁾

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (1.10)$$

Пример 1.1. Рассмотрим движение классического одномерного гармонического осциллятора. Его кинетическая энергия равна

$$T = \frac{1}{2} M \dot{x}^2. \quad (1.11)$$

Потенциальная энергия может быть записана в форме

$$V = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2. \quad (1.12)$$

Лагранжиан, согласно (1.2), будет при этом иметь вид

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 - \frac{1}{2} M \omega^2 x^2. \quad (1.13)$$

Тогда уравнение движения Лагранжа (1.1) принимает форму

$$M \ddot{x} + M \omega^2 x = 0; \quad (1.14)$$

оно описывает периодическое движение с угловой частотой ω .

Обобщенный импульс, согласно соотношениям (1.6), будет равен

$$p = M \dot{x}, \quad (1.15)$$

а гамильтониан, согласно (1.7), будет

$$\mathcal{H} = p \dot{x} - \frac{1}{2} M \dot{x}^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 = \frac{1}{2M} p^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 q^2, \quad (1.16)$$

¹⁾ Эти уравнения называют также каноническими уравнениями движения классической механики. — *Прим. ред.*

где $q \equiv x$. Уравнения движения в форме Гамильтона (1.10) примут вид

$$\frac{p}{M} = \dot{q}, \quad (1.17)$$

$$M\omega^2 q = -\dot{p} = -M\ddot{q}. \quad (1.18)$$

Первое из них совпадает с определением импульса p (1.15), а второе — с уравнением Лагранжа (1.14).

Пример 1.2. Рассмотрим лагранжиан (в гауссовых единицах)

$$L = \frac{1}{2} Mv^2 - e\varphi + \frac{e}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}. \quad (1.19)$$

Прежде всего покажем, что он описывает движение частицы с массой M и зарядом e в поле с электростатическим потенциалом φ и векторным потенциалом \mathbf{A} , связанным с напряженностью магнитного поля \mathbf{H} соотношением

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (1.20)$$

В декартовых координатах уравнение движения Лагранжа для x -компоненты будет иметь вид

$$M\ddot{x} + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{e}{c} \left[\dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] = 0. \quad (1.21)$$

Здесь использованы соотношения

$$\frac{\partial}{\partial x} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) = \dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z} \frac{\partial A_z}{\partial x}, \quad (1.22)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) = \frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial A_x}{\partial z}. \quad (1.23)$$

Правая часть последнего равенства (1.23) выражает тот факт, что вектор-потенциал \mathbf{A} может зависеть от времени не только явно, но и через координаты x , y , z ; это и учитывается при вычислении полной производной dA_x/dt . Используя равенства (1.22) и (1.23) при записи уравнений (1.1) для лагранжиана (1.19), получаем уравнение (1.21), которое в свою очередь может быть записано через напря-

женности электрического и магнитного полей в виде обычного уравнения движения с силой Лоренца

$$M\ddot{x} = eE_x + \frac{e}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}]_x. \quad (1.24)$$

Здесь использована связь напряженности электрического поля с потенциалами φ и \mathbf{A}

$$E_x = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t}. \quad (1.25)$$

Слагаемое $-\partial\varphi/\partial x$ содержит в себе только вклад электростатического потенциала φ , а слагаемое $-\partial A_x/c\partial t$ дает индуцированное электрическое поле в соответствии с уравнением Максвелла

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}. \quad (1.26)$$

Обобщенный импульс в данном случае равен

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_x} = M\dot{x} + \frac{e}{c} A_x, \quad (1.27)$$

а гамильтониан

$$\mathcal{H} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{2} Mv^2 + e\varphi - \frac{e}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi. \quad (1.28)$$

Следует заметить, что гамильтониан (1.28) заряженной частицы в магнитном поле зависит от скорости, так как величина $\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$ в соответствии с равенством (1.27) пропорциональна скорости \mathbf{v} . Обобщенный импульс частицы в магнитном поле $\mathbf{p} = M\mathbf{v} + \frac{e}{c} \mathbf{A}$ можно рассматривать как сумму „кинетического“ импульса $M\mathbf{v}$ и „потенциального“ $\frac{e}{c} \mathbf{A}$, подобно тому, как энергия частицы в электрическом поле равна сумме кинетической $\left(\frac{1}{2} Mv^2\right)$ и потенциальной ($e\varphi$) энергий.

Задача 1.1. Используя гамильтониан (1.28) для частицы в магнитном поле, найти уравнения движения в форме Гамильтона. Показать, что выражение для $\dot{\mathbf{r}}$ в однородном магнитном поле

$$A_x = -\frac{1}{2} H y, \quad A_y = \frac{1}{2} H x, \quad A_z = 0$$

совпадает с выражением для лоренцовой силы.

Задача 1.2. Найти уравнения движения в форме Гамильтона для свободной частицы в цилиндрических координатах r, z, φ .

§ 2. Системы и ансамбли

В приложениях статистической механики обычно имеют дело с некоторыми конкретными реальными системами, такими, например, как кусок льда, электроны в куске медной проволоки, сосуд, содержащий молекулы H_2 , Cl_2 и молекулы продукта их реакции HCl , транзистор или, наконец, внутренняя часть звезды. В дальнейшем под *системой* будем понимать *любой интересующий нас объект*. Иногда оказывается возможным рассматривать в качестве системы отдельный электрон, отдельный протон или отдельную молекулу, но, как правило, за исключением особо оговариваемых случаев, интересующие нас системы будут иметь макроскопические размеры и состоять из многих частиц, взаимодействующих между собой любым образом. В связи с этим читатель должен с осторожностью относиться к использованию слова *система* в ином смысле, с чем он может встретиться в литературе.

Прежде чем начать рассмотрение термодинамических или статистических свойств системы, нужно установить все необходимые для данного рассмотрения параметры, которые однозначно определяются внешними условиями. Так, например, мы должны знать количество молекул разных сортов, объем, энергию или температуру, напряженность магнитного поля и т. д.

Максимальная точность сведений, которые можно получить при исследовании системы, ограничивается соотношением неопределенности квантовой механики. Однако даже если и не учитывать этого ограничения, то вряд ли имеет смысл стремиться найти точное решение уравнений движения макроскопической системы. В задачах классической динамики для систем макроскопических размеров имеют дело с систе-

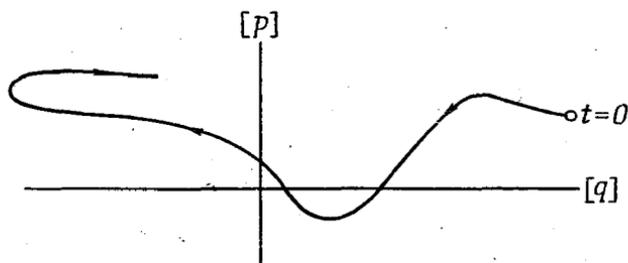
мами, число степеней свободы которых равно $\sim 10^{23}$. Обычно трудно представить себе пути решения системы 10^{23} уравнений движения. Что можно было бы делать с этими решениями, если бы мы имели их? Потребовалась бы целая товарная платформа для перевозки листов с табулированными решениями, описывающими движение отдельной частицы системы за секунду. Существует еще и другая трудность: чтобы найти решение, необходимо знать также начальные условия, т. е. значения всех координат и импульсов в момент времени $t=0$. Однако практически мы не в состоянии их узнать.

Выход из этого затруднительного положения подсказывается известным экспериментальным фактом, согласно которому можно, не решая детально уравнений движения, просто получить ответы на многие вопросы о поведении макросистемы, если только она находится в состоянии *термодинамического равновесия* или вблизи него. Система будет находиться в состоянии термодинамического равновесия, если перед этим она достаточно долго была в контакте с термостатом. Большая изолированная система также со временем приходит в состояние термодинамического равновесия. Известно, что при этих условиях поведение системы может быть настолько простым и закономерным, что на большую часть практически интересных вопросов можно ответить, не вдаваясь в детали движения каждой отдельной частицы, образующей систему.

Для описания эволюции какой-либо системы, состоящей из N атомов, необходимо знать все $6N$ координат и импульсов q и p этих атомов как функций времени. Графически эту эволюцию системы можно представить в виде отдельной траектории в $6N$ -мерном пространстве, переменных p и q . Такое пространство обычно называют *фазовым пространством*, или *Γ -пространством*, системы. На фиг. 1 $[p]$ и $[q]$ схематически обозначают $3N$ осей импульсов и $3N$ координатных осей. Иногда для представления движения отдельной частицы используется 6-мерное фазовое пространство; такое фазовое пространство называют μ -пространством. Мы всегда будем иметь в виду Γ -пространство, если только не оговорено явно другое.

Физические величины, интересующие нас при рассмотрении системы, находящейся в термодинамическом равно-

веса, почти всегда усреднены по времени на отрезке траектории в фазовом пространстве системы; это усреднение производится по подходящему интервалу времени. Например, при измерении давления, диэлектрической постоянной, модулей упругости и магнитной восприимчивости обычно имеют дело с такими интервалами времени, в течение которых успевают произойти миллионы атомных столкновений или колебаний. Из опыта известно, что такие измерения воспроизводимы в последующие интервалы времени, если только

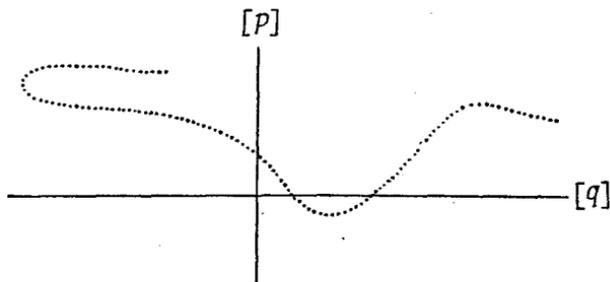


Ф и г. 1. Траектория системы в фазовом пространстве.

при этом не изменились внешние условия, например, если не изменились число частиц и энергия системы. Вместо требования точного сохранения энергии может быть достаточным поддержание системы при постоянной температуре. Естественное предположение, согласно которому давление данного количества газа при постоянной температуре остается всегда одним и тем же, независимо от того, измеряется ли оно в 2050 или в 1950 г., эквивалентно утверждению о стабильности соответствующего среднего по времени значения при движении системы. Это среднее по времени может быть взято и по достаточно коротким промежуткам времени: микросекундам, секундам, часам — в зависимости от требований, связанных как с самой системой, так и с измерительной аппаратурой.

При попытке создать математическую машину для вычисления интересующих нас средних по времени встречаются большие трудности. Заметим, однако, что сложные системы, с которыми мы имеем дело, между отдельными наблюдениями кажутся нам совершенно не связанными друг

с другом, если только промежутки времени между последовательными наблюдениями больше некоторого характеристического времени, называемого *временем релаксации*. Последнее приближенно характеризует время, необходимое для „рассасывания“ флуктуаций в свойствах системы, возникших в ней самопроизвольно или вызванных внешними силами. Истинная величина времени релаксации будет зависеть от вполне определенных начальных свойств системы; так, например, для кристалла сульфата меди, помещенного



Фиг. 2. Часть фазового пространства ансамбля с участком траектории, представленной на фиг. 1.

Каждая точка соответствует одной системе ансамбля. В реальном ансамбле системы обычно бывают непрерывно распределены вдоль траектории или вблизи нее.

в сосуд с водой, может потребоваться целый год времени, чтобы благодаря диффузии образовался однородный раствор, в то время как флуктуации в давлении, возникшие при падении кристалла в сосуд, затухают в течение миллисекунды.

Дж. Гиббсу принадлежит огромная заслуга в решении проблемы вычисления средних значений физических величин, характеризующих свойства микросистемы. Вместо отыскания средних по времени он предложил иную процедуру. Представим себе совокупность тождественных систем, соответствующим образом *хаотически* распределенных по возможным состояниям, и будем производить усреднение по такой совокупности в некоторый момент времени. Такую совокупность тождественных систем называют *ансамблем систем*, который следует рассматривать как некоторое мысленное образование, представляющее в фиксированный момент времени

свойства реальной системы в процессе ее эволюции¹⁾. Термин *ансамбль* имеет особый смысл в статистической механике, который незнаком большинству лингвистов.

Ансамбль состоит из очень большого числа систем, одинаковых настолько, насколько можно это себе представить. Каждая система ансамбля является точной копией реальной системы и для всех практических целей эквивалентна последней. Из метода построения ансамбля следует, что каждая из его систем является „социально“ допустимой, т. е. удовлетворяет всем внешним условиям, накладываемым на реальную систему, и в этом смысле понятие ансамбля систем столь же удобно, как и сама реальная система. Ансамбль является достаточно хаотичным в том смысле, что *каждая конфигурация координат и скоростей, доступная для реальной системы*, в процессе изменения ее со временем представляется в ансамбле одной или несколькими системами одновременно. Считается, что ансамбль представляет систему. В следующих параграфах будут рассмотрены методы построения соответствующих ансамблей. На фиг. 2 изображена небольшая часть ансамбля. Эта часть ансамбля с помощью систем, взятых в один и тот же момент времени, представляет траекторию реальной системы за промежуток времени, указанный на фиг. 1. На фиг. 2 каждая точка представляет собой систему ансамбля. Полный ансамбль намного больше и сложнее, чем показанная на фиг. 2 его небольшая часть.

Метод, предложенный Гиббсом, состоит в замене *средних по времени* отдельной системы *средними по ансамблю*, когда усреднение проводится в фиксированный момент времени по всем системам ансамбля. Доказательство эквивалентности этих двух видов усреднения составляет предмет так называемой эргодической проблемы, обсуждаемой в монографиях Хинчина [7] и Тер-Хаара [6]. В книге Толмена [14] также дается прекрасный и доступный анализ этого общего вопроса. Представляется весьма правдоподобным, что два упомянутых усреднения могут быть эквивалентны, но в общем случае не удалось доказать их полную эквивалентность. Можно лишь показать, как это сделал Толмен, что усредне-

¹⁾ Образно выражаясь, можно сказать, что статистический ансамбль как бы дает своего рода „моментальную фотографию“ эволюции макросистемы. — *Прим. ред.*

ние по ансамблю фактически лучше соответствует реальным свойствам системы, чем усреднение по времени. Нам никогда не известны истинные начальные условия системы, поэтому мы не знаем точно, как вычислить средние по времени. Усреднение по ансамблю отражает в каком-то смысле степень нашего незнания.

Теперь перед нами возникает задача отыскания способа построения соответствующих ансамблей. Если представляемая ансамблем система находится в состоянии теплового равновесия, то нужно потребовать, чтобы средние по ансамблю не зависели от времени. Это вполне разумное требование. Макроскопические средние физические свойства системы, находящейся в тепловом равновесии, не изменяются со временем; поэтому ансамбль, представляющий систему, должен быть таким, чтобы средние по этому ансамблю не зависели от того или иного момента времени, при котором ведется усреднение.

Задача 2.1. Показать, что фазовая траектория простого линейного гармонического осциллятора в фазовом пространстве является эллипсом.

§ 3. Теорема Лиувилля¹⁾

Ансамбль может быть задан числом систем

$$P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) dp dq,$$

приходящихся на элемент объема $dp dq$ фазового пространства, где для системы N частиц

$$\begin{aligned} d\mathbf{p} &= dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}, \\ d\mathbf{q} &= dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Таким образом, ансамбль определен заданием $P(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ — плотности числа систем (точек) в фазовом пространстве (Γ -пространстве). Иначе говоря, система в статистическом смысле представлена ансамблем с плотностью $P(\mathbf{p}, \mathbf{q})$.

¹⁾ См. также [14], гл. 3.

Среднее значение какой-либо величины $A(p, q)$ по ансамблю определяется соотношением

$$\bar{A} = \frac{\int A(p, q) P(p, q) dp dq}{\int P(p, q) dp dq}. \quad (3.2)$$

Критерием того, насколько точно ансамбль представляет поведение физической системы, является равенство среднего значения физической величины, взятого по ансамблю, ее среднему значению для реальной системы.

Одно из требований, предъявляемых к ансамблю, который представляет систему, находящуюся в статистическом равновесии, сводится к тому, чтобы структура ансамбля не зависела от времени, т. е. производная $\partial P/\partial t$ должна быть равна нулю. Выясним смысл этого требования. Во-первых, заметим, что, если полное число систем в ансамбле не меняется со временем, $P(p, q)$ должна удовлетворять обычному уравнению непрерывности

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \text{div}(P\mathbf{v}) = 0. \quad (3.3)$$

Это уравнение эквивалентно следующему утверждению: то, что входит в элемент объема, либо выходит из него снова, либо накапливается в нем. Здесь \mathbf{v} — скорость, а div — оператор дивергенции в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Если раскрыть оператор дивергенции, то уравнение непрерывности примет вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (P \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (P \dot{p}_i) \right] = 0, \quad (3.4)$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i + P \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \right] = 0. \quad (3.5)$$

Выражение в круглых скобках тождественно равно нулю, так как из уравнений Гамильтона (1.10) следует

$$\frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i = \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q_i} = 0, \quad (3.6)$$

поскольку

$$\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i}.$$

Из соотношений (3.5) и (3.6) приходим к знаменитой теореме Лиувилля

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] \equiv \frac{dP}{dt} = 0, \quad (3.7)$$

где dP/dt — полная, или „гидродинамическая“, производная. Теорема Лиувилля, имеющая фундаментальное значение для статистической механики, гласит, что скорость изменения плотности числа систем ансамбля P со временем вдоль „линии тока“ равна нулю. Заметим, что простота окончательного результата зависит, как это видно из равенства (3.6), от выбора фазового пространства в виде комбинации конфигурационного пространства¹⁾ и пространства импульсов. Именно в этом и заключается преимущество употребления координат и сопряженных *импульсов*, а не скоростей. Для некоторых частных задач и некоторых специальных систем координат комбинация пространства координат и пространства *скоростей* также дает простой результат; но в общем случае такая комбинация не является наиболее удобной. Более общую формулировку и более общий вывод теоремы Лиувилля можно найти в книге Толмена [14].

Мы уже потребовали от ансамбля, представляющего физическую систему, находящуюся в равновесии, чтобы значение плотности систем $P(p, q)$ в любой точке фазового пространства не зависело от времени. Полагая $\partial P/\partial t = 0$ в соотношении (3.7), согласно этому требованию, получаем

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0, \quad (3.8)$$

или

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad } P = 0. \quad (3.9)$$

Из соотношения (3.9) следует, что система движется в этом случае в Γ -пространстве по поверхности постоянного

¹⁾ Как известно, конфигурационным пространством называют $3N$ -мерное пространство обычных координат. — *Прим. ред.*

значения P . Равновесный ансамбль можно построить очень простым способом, приняв первоначально плотность P постоянной во всем фазовом пространстве. В этом случае $\partial P/\partial p_i = \partial P/\partial q_i = 0$ и из соотношения (3.8) следует, что ансамбль всегда будет оставаться однородным.

Более общее условие статистического равновесия состоит в том, что плотность систем P рассматривают как функцию только некоторой величины, представляющей собой интеграл движения системы. Пусть некоторая величина α является интегралом движения, так что для нее выполняется условие $\partial\alpha/\partial t = 0$. Если $\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ есть интеграл движения, то система движется в Γ -пространстве по поверхности $\alpha = \text{const}$ и, поскольку плотность P выбрана в виде функции только α , отсюда следует, что система движется в Γ -пространстве по поверхности постоянного значения плотности P . Таким образом, условие (3.9) удовлетворяется и $\partial P/\partial t = 0$ в соответствии с теоремой Лиувилля. Если $(\partial\alpha/\partial t) = 0$, то функция $P(\alpha)$ будет описывать неизменный ансамбль. В случае ансамблей, рассматриваемых в данной книге, плотность P будет функцией энергии. (Влияние момента количества движения системы как целого можно найти, например, в § 19 и 25 книги Ландау и Лифшица [8].)

Пример системы и средних по ансамблю. Рассмотрим систему N частиц. Среднее по системе значение координаты x частицы равно

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i. \quad (3.10)$$

Если система β принадлежит ансамблю, то

$$\overline{x^{(\beta)}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^{(\beta)} \quad (3.11)$$

есть среднее по системе для системы β ансамбля. Среднее по ансамблю для ансамбля из L систем равно

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{L} \sum_{\beta=1}^L \overline{x^{(\beta)}} = \frac{1}{LN} \sum_{\beta=1}^L \sum_{i=1}^N x_i^{(\beta)}. \quad (3.12)$$

В обозначениях (3.2) среднее по ансамблю будет равно

$$\bar{x} = \frac{\int P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) x \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{q}}{\int P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{q}}, \quad (3.13)$$

где x обозначает среднюю координату $x_i(\mathbf{q})$ системы

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(\mathbf{q}). \quad (3.14)$$

Плотность в фазовом пространстве

Часто удобнее иметь дело с $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ — нормированной плотностью числа систем в фазовом пространстве, а именно

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{P(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\int P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{q}}. \quad (3.15)$$

§ 4. Микроканонический ансамбль ¹⁾

Для консервативной системы энергия является интегралом движения. Поэтому любая плотность распределения систем P , будучи функцией только энергии, описывает требуемый ансамбль в том смысле, что P не зависит от времени. Если энергия системы заключена в интервале δE вблизи значения E_0 , то, согласно изложенному в предыдущем параграфе, можно построить требуемый ансамбль, приняв, что плотность повсюду равна нулю, за исключением выбранного узкого интервала δE вблизи E_0 . Зададим этот ансамбль с помощью следующей плотности распределения:

$$P(E) = \begin{cases} \text{const} & (\text{для энергий в интервале } \delta E \text{ вблизи } E_0), \\ 0 & (\text{вне этого интервала}). \end{cases} \quad (4.1)$$

В этом специальном случае ансамбль (распределение) называется *микроканоническим*. Он удобен для исследования изолированной системы, потому что энергия последней

¹⁾ См. также [14], стр. 57—70.

постоянна. Микроканонический ансамбль имеет фундаментальное значение, хотя другие ансамбли, которые будут рассмотрены ниже, имеют более широкую область применения.

Напомним, что в случае системы N свободных частиц энергия равна

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right). \quad (4.2)$$

Система N 3-мерных простых гармонических осцилляторов имеет энергию

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right). \quad (4.3)$$

Система N электронных спинов (имеющих магнитные моменты μ_B), находящихся в магнитном поле H , обладает энергией

$$E_s = -(N_1 - N_2) \mu_B H, \quad (4.4)$$

связанной со спином системы. Здесь N_1 и N_2 — числа электронов, магнитные моменты которых соответственно параллельны и антипараллельны полю H ; $\mu_B = (e\hbar/2mc)$ — магнетон Бора.

Рассмотрим теперь некоторые применения микроканонического ансамбля. Пусть нам дана изолированная классическая система с постоянной энергией E_0 . В момент времени t_0 система будет характеризоваться определенными значениями координат и компонент скорости каждой частицы системы. Средние макроскопические физические свойства системы могли бы быть рассчитаны путем прослеживания движения частиц в течение некоторого разумного интервала времени. Однако вместо усреднения во времени рассмотрим усреднение по ансамблю систем, каждая из которых обладает постоянной энергией в интервале δE вблизи значения E_0 . Этот ансамбль, согласно (4.1), обладает постоянной плотностью распределения в той области фазового пространства, которая соответствует рассматриваемой системе, а именно в объеме фазового пространства в виде тонкого слоя толщины δE вблизи значения энергии E_0 . Каждая точка допустимой области фазового пространства представляет собой систему со своей особой совокупностью значений координат

и компонент импульсов каждой частицы системы, отвечающих моменту времени t_0 .

Тот факт, что средние по ансамблю рассматриваются как интегралы, взятые от физической величины $A(p, q)$ по распределению $P(E)$, явно предполагает допущение, что каждая система ансамбля так же хороша, как и любая другая система ансамбля, т. е. подобна ей. Поскольку мы не интересуемся деталями движения системы, то высказанное предположение не представляется неразумным. Однако дать ему сколько-нибудь строгое общее доказательство пока не удалось и поэтому его приходится принять как некую гипотезу. Таким образом, в качестве основного постулата вводится предположение *о равенстве a priori вероятностей для различных допустимых областей равного объема в фазовом пространстве*.

Было бы трудно построить статистическую механику, не приняв этого или эквивалентного ему постулата. Согласно современной точке зрения (которой мы во многом обязаны Толмону), сформулированное выше утверждение принимается как определенный постулат; он может считаться доказанным, если его следствия согласуются с результатами эксперимента, что и имеет место в действительности. В историческом развитии статистической физики большую роль играл другой постулат, известный под названием *эргодической гипотезы*, утверждающей, что точка в фазовом пространстве, соответствующая любой изолированной системе, проходит последовательно через каждую точку области фазового пространства, совместимую с данным значением энергии системы, прежде чем эта точка вернется в свое первоначальное положение в фазовом пространстве. Однако имеются убедительные доводы отдать предпочтение гипотезе о равных a priori вероятностях.

Здесь полезно привести цитату из книги Толмена [14], в которой сформулированы современные взгляды на законность статистической механики.

„Во-первых, необходимо подчеркнуть в соответствии с избранной здесь точкой зрения, что предлагаемые методы по своему характеру рассматриваются как *чисто статистические* и что результаты, к которым они приводят, следует рассматривать справедливыми лишь *в среднем* для систем в выбранном соответствующим образом ансамбле, а не как точно справедливыми в каждом индивидуальном случае. Во-вторых, следует подчеркнуть, что

ансамбли, представляющие исследуемые системы, построены соответствующим образом с помощью гипотезы о равенстве а priori вероятностей одинаковых объемов фазового пространства, которая вводится с самого начала *без доказательства*, как необходимый постулат.

Относительно первого из этих очевидных ограничений надо заметить, что у нас нет, конечно, никаких оснований возражать против того факта, что принятые методы позволяют получать средние, а не точные результаты. Это просто неизбежное следствие статистического характера наших теоретических построений; мы обратились именно к статистическим, а не к точным методам расчета либо потому, что нас вынуждает к этому отсутствие точных сведений о начальных условиях, либо потому, что интересующие нас практические задачи слишком сложны для решения другими (не статистическими) способами. Кроме того, следует заметить, что предлагаемыми методами можно вычислить не только средние значения величин, но также и средние значения *флуктуаций* около этих значений. Это дает возможность судить также и о том, как часто можно встретить системы, свойства которых отличаются от средних на любую заданную величину. В большинстве типичных случаев вычисленные флуктуации оказываются ничтожно малыми. В частных случаях, когда они достаточно велики, их можно сравнить с флуктуациями, определяемыми из опыта.

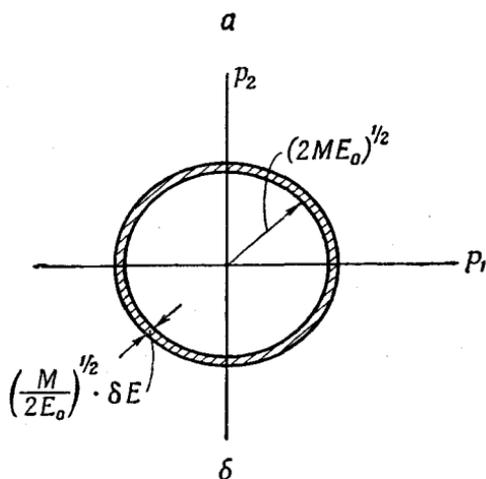
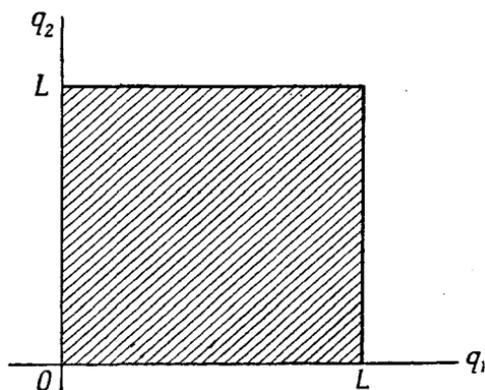
Что касается второго из вышеупомянутых ограничений, накладываемых на характер предлагаемых методов, то для него снова можно повторить два замечания, сделанных в предыдущих разделах. С одной стороны, необходимо отдавать себе отчет в том, что в любом случае должен быть введен *какой-то* постулат, подобный гипотезе о равенстве а priori вероятностей одинаковых объемов фазового пространства в различных областях последнего. Это опять-таки является просто следствием обращения к статистическим методам. Такое положение аналогично необходимости введения какого-либо предварительного предположения о вероятностях выпадения герба или решетки в опытах с выбрасыванием монеты. С другой стороны, следует подчеркнуть, что фактически предположение о равных а priori вероятностях одинакового объема в фазовом пространстве для различных областей является единственной общей гипотезой, которая имеет разумное основание. С помощью теоремы Лиувилля было показано, что законы механики сами по себе не содержат тенденции к скоплению фазовых точек в одной области фазового пространства за счет другой его области. Поэтому, не имея никаких других сведений о системах, кроме того, что они подчиняются законам механики, было бы произволом любое другое предположение, кроме предположения об априорном равенстве вероятностей равных объемов фазового пространства для различных его областей. Грубо это можно сопоставить с аналогичным предположением о равной вероятности выпадения герба или решетки после того, как предварительные исследования показали, что монета симметрична.

В качестве другого обоснования предложенных методов можно, конечно, снова подчеркнуть, что они а posteriori оправдываются тем, что приводят к выводам, находящимся в согласии с опыт-

ными данными. Это обоснование включает в себя согласие опыта с теоретическими выводами, касающимися не только средних значений, но и флуктуаций.

Таким образом, современная точка зрения на законность методов статистической механики может быть выражена следующим образом. Эти методы являются существенно статистическими по своему характеру и ставят перед собой единственную цель — получить результаты, которые можно ожидать лишь в среднем, но не точные результаты для какой-нибудь конкретной системы. Данные методы позволяют вычислить также флуктуации около средних значений; флуктуации в большинстве случаев типичных приложений чрезвычайно малы, но в некоторых случаях их можно сравнить с наблюдаемыми на опыте. Эти методы, являясь статистическими по своему характеру, должны основываться на некоторой гипотезе, типа гипотезы о равных априорных вероятностях, и выбранная гипотеза есть единственный постулат, который может быть введен без ограничения общности. Эти методы приводят к результатам, согласующимся с опытными фактами.

Пример 4. 1. Рассмотрим аналитическую природу функции $P(p, q)$ для микроканонического ансамбля, представляющего систему, состоящую из двух независимых свободных частиц массы M , движущихся в одном измерении вдоль прямолинейного отрезка длиной L . Энергия системы равна E_0 .



Фиг. 3. Допустимые области фазового пространства для двух независимых свободных частиц, движущихся на отрезке прямой длиной L .

Фазовое пространство имеет четыре измерения (q_1, q_2, p_1, p_2). Координаты q заключены в квадрате со стороной L (фиг. 3, а). Координаты p должны удовлетворять соотношению

$$\frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2M} = E_0,$$

так что допустимая область p -пространства имеет форму тонкого круглого кольца радиуса $(2ME_0)^{1/2}$ (фиг. 3, б). Внутри кольца функция P постоянна. Если энергия определена с точностью до δE , то ширина кольца в пространстве импульсов равна $(M/2E_0)^{1/2} \delta E$. В этом случае Γ -пространство представляет собой 4-мерное пространство, образованное комбинацией подпространств, изображенных на фиг. 3, а и б.

§ 5. Понятие энтропии в статистической механике ¹⁾

Из основных принципов термодинамики известно, что энтропия S как термодинамическая функция обладает следующими важными свойствами:

а) dS есть полный дифференциал и равен DQ/T для обратимого процесса, где величина DQ равна количеству тепла, полученного системой;

б) энтропия аддитивна: $S = S_1 + S_2$, т. е. энтропия S сложной системы равна сумме энтропий ее отдельных частей S_1 и S_2 ;

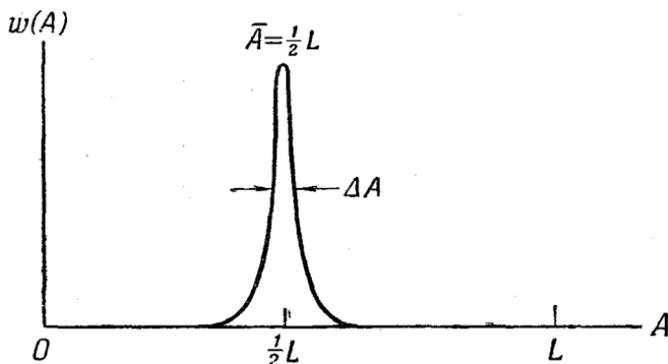
в) если состояние некоторой замкнутой системы задается макроскопически в какой-либо момент, то наиболее вероятным состоянием в любой другой момент является состояние с равной или большей энтропией, т. е. $\Delta S \geq 0$.

Эти термодинамические свойства энтропии не дают нам достаточно сведений для конкретного понимания связи между физическими условиями, в которых находится система, и величиной энтропии, соответствующей данным условиям. Данное обстоятельство является обычно камнем преткновения для всех, изучающих термодинамику. Как известно, энтропия есть *функция состояния* в том смысле, что ве-

¹⁾ См. [15, 16].

личина энтропии не зависит явно от предыстории системы, а только от состояния системы в данный момент. Однако вместе с тем термодинамика не дает нам способа, с помощью которого можно было бы физически понять связь энтропии с внутренними свойствами системы. Одним из больших достижений статистической механики и является то, что она раскрыла физическую природу энтропии.

Найдем теперь выражение для энтропии в статистической механике. Рассмотрим микроканонический ансамбль



Фиг. 4. Распределение наблюдаемых значений координаты A центра масс системы.

и представим себе, что производим наблюдения над некоторой физической величиной A , относящейся к системам, представляемым данным ансамблем. Можно, например, наблюдать координату \bar{x} центра масс частиц в интересующей нас системе. Тогда

$$A = \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (5.1)$$

где \bar{x} — среднее значение координаты x по системе, а не по ансамблю. Если система состоит из N независимых молекул, заключенных в кубе с ребром L , мы можем ожидать, что результаты наших наблюдений будут лежать на кривой, подобной изображенной на фиг. 4. Здесь величина $w(A)dA$ равна вероятности того, что данное наблюдение величины A даст в результате значение, лежащее в интервале от A до

$A + dA$. Кривая распределения вероятностей для A будет иметь очень острый максимум при $A = \bar{A}$, где \bar{A} — среднее по ансамблю. Рассматриваемая система проводит *подавляющую часть* времени в области фазового пространства, для которой $A \approx \bar{A}$. Это свойство статистических систем очень важно и лежит в основе статистической механики. В следующем параграфе будет рассмотрено такое свойство для особенно простой системы, для которой математическая трактовка оказывается гораздо проще, чем в задаче о центре масс.

Далее возникает вопрос о том, как определить энтропию в статистической механике. Определим энтропию σ системы (в классической статистической механике), находящейся в статистическом равновесии, соотношением

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma, \quad (5.2)$$

где $\Delta\Gamma$ — объем фазового пространства, доступного для системы, т. е. объем, соответствующий энергиям, заключенным в интервале между E_0 и $E_0 + \delta E$.

Теперь мы должны установить связь между величиной σ и термодинамической энтропией S . В этом параграфе сделаем несколько предварительных замечаний. Во-первых, заметим, что изменения энтропии не зависят от системы единиц, использованной для измерений объема $\Delta\Gamma$. Так как $\Delta\Gamma$ есть объем в фазовом пространстве N материальных точек, его размерность будет равна

$$(\text{Импульс} \times \text{Длина})^{3N} = (\text{Действие})^{3N}.$$

Пусть h обозначает единицу действия; тогда $\Delta\Gamma/h^{3N}$ будет безразмерной величиной. Если определить σ соотношением

$$\sigma = \ln \frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}} = \ln \Delta\Gamma - 3N \ln h, \quad (5.3)$$

то можно видеть, что изменения энтропии

$$\delta\sigma = \delta \ln \Delta\Gamma \quad (5.4)$$

не зависят от выбора системы единиц для измерения фазового объема. Ниже мы увидим, что величина h , равная постоянной Планка, является естественной единицей действия в фазовом пространстве.

Ясно, что энтропия σ , определяемая соотношением (5.2), имеет определенное значение для ансамбля, находящегося

в статистическом равновесии; таким образом, изменение энтропии есть полный дифференциал. Если ансамбль определен объемом фазового пространства, то становится известной также и энтропия. Мы видим, что если $\Delta\Gamma$ интерпретировать как меру неточности наших знаний о системе или как меру „хаотичности“ системы, то и энтропию также можно представить как меру неточности или хаотичности.

Легко показать, что энтропия σ аддитивна. Рассмотрим систему, составленную из двух частей, одна из которых содержит N_1 частиц, а другая — N_2 частиц. Тогда

$$N = N_1 + N_2,$$

и фазовое пространство составной системы представляет собой произведение фазовых пространств отдельных частей

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_1 \Delta\Gamma_2. \quad (5.5)$$

Отсюда непосредственно следуют аддитивные свойства энтропии:

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma = \ln (\Delta\Gamma_1 \cdot \Delta\Gamma_2) = \ln \Delta\Gamma_1 + \ln \Delta\Gamma_2 = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (5.6)$$

Чтобы получить закон возрастания энтропии, сделаем второе основное предположение, которое состоит в том, что *равновесное состояние системы является ее наиболее вероятным состоянием*. Согласно этому предположению, мы можем заменить средние значения физических величин для системы, находящейся в состоянии равновесия, их значениями в наиболее вероятном состоянии системы. Это предположение, по-видимому, достаточно хорошо удовлетворяется для всех встречающихся на практике физических задач. В тех случаях, когда можно непосредственно вычислить средние значения, они совпадают с наиболее вероятными значениями. Когда же вследствие математических трудностей средние значения нельзя вычислить, часто оказывается возможным дополнительно к вычислению наиболее вероятных значений найти средние квадратичные отклонения

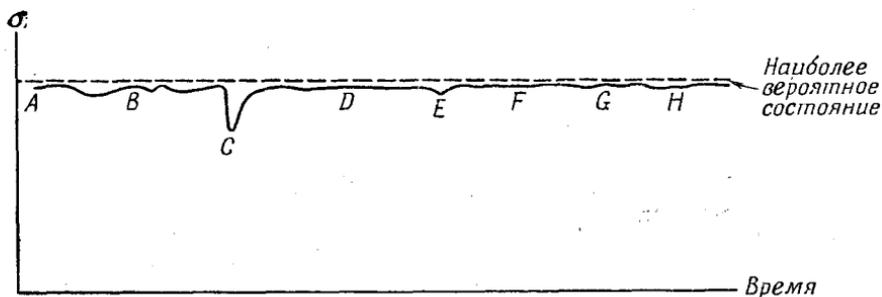
$$\overline{(A - \bar{A})^2}$$

величины A (представленной ансамблем) от ее среднего значения и тем самым оценить верхний предел возможной ошибки вследствие сделанного выше предположения. Из

опыта известно, что для системы макроскопических размеров относительные отклонения почти всегда ничтожно малы. Вопрос о флуктуациях мы рассмотрим более подробно во второй части книги.

Если состояние равновесия есть наиболее вероятное состояние, то объем фазового пространства $\Delta\Gamma$, соответствующий равновесию, будет максимальным. Таким образом, *энтропия замкнутой системы имеет максимум, когда система находится в состоянии равновесия.*

Как понять общую тенденцию энтропии замкнутой системы к возрастанию? Мы знаем, что уравнения механики в форме



Фиг. 5. Изменение энтропии замкнутой системы со временем.

Гамильтона обратимы во времени и не различают прошлого и будущего; однако если мы случайно найдем систему в состоянии с меньшей энтропией, то, как следует из термодинамического опыта, система будет менять свое состояние таким образом, чтобы энтропия ее возрастала в направлении максимального значения, характеризующего условия равновесия. Рассмотрим замкнутую систему, энтропия которой изменяется со временем так, как показано на фиг. 5. Заметим, что, вводя в рассмотрение некоторую физическую величину A , можно легко обобщить понятие энтропии и для случая неравновесных состояний. При этом можно найти объем фазового пространства $\Delta\Gamma(A)$, в котором величина A будет иметь значения, заключенные в некотором заданном интервале. Естественно, что максимальное значение фазового объема будет соответствовать среднему значению A , т. е. \bar{A} , и равно $\Delta\Gamma(\bar{A})$; но можно определить $\Delta\Gamma$ и для других значений A . Тогда мы можем определить энтропию для неравно-

весных состояний из соотношения, обобщающего соотношение (5.2), которое было определено для состояний статистического равновесия, а именно:

$$\sigma = \ln \Delta \Gamma(A). \quad (5.7)$$

Обычно величина A имеет характер суммы по всем частицам системы и является функцией координат отдельных частиц. В данном случае значение σ , определяемое (5.7) для $A = \bar{A}$, согласуется со значением энтропии системы в состоянии равновесия, определяемым соотношением (5.2). Это обусловлено тем, что величина A , имеющая указанную природу, мало отклоняется от своего среднего значения \bar{A} почти во всем фазовом пространстве. Этот факт будет проиллюстрирован ниже [см. формулы (6.8) и (6.9)].

Теперь тенденция энтропии к возрастанию не означает, что при последующих измерениях никогда не будут обнаруживаться более низкие значения энтропии. Это лишь означает то, что наблюдения в будущем не дадут в среднем более низкого значения. Так, если мы произведем наблюдение в произвольный момент времени B (см. фиг. 5), то не исключено, что при наблюдении в более поздний момент времени C может быть обнаружено более низкое значение энтропии; но среднее по многим наблюдениям C, D, E, F, \dots значение энтропии не будет превосходить $\sigma(B)$ и будет выше $\sigma(C)$. Отсюда видно, что тенденция энтропии к возрастанию должна пониматься в статистическом смысле: если мы случайно обнаружим систему в неравновесном состоянии или преднамеренно приведем ее в неравновесное состояние, то более вероятно, что наблюдение в более поздний момент времени покажет возрастание энтропии. Пользуясь понятием ансамбля, можно сказать, что если выбрать систему из области фазового пространства, связанной с необычными макроскопическими физическими свойствами, то более вероятно, что любая другая система, произвольно выбранная из ансамбля, будет иметь свойства, более близкие к средним по ансамблю в целом.

Мы получим более точное представление об энтропии, если глубже исследуем ее статистическую природу, а также рассмотрим несколько эквивалентных ее определений. В следующем параграфе будет дано количественное определение энтропии на примере очень простой системы.

Пример 5.1. Пусть объем идеального газа, состоящего из N атомов, удваивается при условии, что его энергия не изменяется. Каково в этом случае будет изменение энтропии идеального газа?

Отношение объемов фазового пространства в данном случае будет равно

$$\frac{\Delta\Gamma_2}{\Delta\Gamma_1} = \frac{V_2^N}{V_1^N} = 2^N, \quad (5.8)$$

так что

$$\Delta\sigma = \ln V_2^N - \ln V_1^N = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = N \ln 2. \quad (5.9)$$

Заметим, что энтропия возрастает, в то время как наши сведения о местоположении атомов в пространстве становятся менее точными: сначала каждый атом находился где-то в объеме V_1 , а затем в большем объеме $V_2 = 2V_1$.

§ 6. Элементарный пример функции распределения вероятности и энтропии

Рассмотрим систему из N невзаимодействующих частиц, каждая из которых обладает магнитным моментом μ ; последний может быть направлен параллельно или антипараллельно внешнему магнитному полю H . Энергия каждой частицы во внешнем поле H в зависимости от ориентации ее магнитного момента равна $E = \pm \mu H$.

Найдем функцию распределения вероятности полного магнитного момента M системы в отсутствие магнитного поля. Известно, что при этих условиях среднее значение M равно нулю; но нас интересует функция распределения вероятности $\psi(M)$, соответствующая фиг. 4. В отсутствие магнитного поля проекция магнитного момента каждой частицы с равной вероятностью может принимать как положительное ($+\mu$), так и отрицательное ($-\mu$) значения. Из всей совокупности возможных распределений рассмотрим такое, при котором $\frac{1}{2}(N+n)$ проекций моментов положительны, а $\frac{1}{2}(N-n)$ — отрицательны. При $H=0$ эта задача по существу совпадает с задачей о случайных блужданиях в одном

измерении, когда происходят перемещения вдоль прямой линии в виде „шагов“ одинаковой длины.

Легко видеть, что (нормированная) вероятность осуществления определенной заданной последовательности значений проекций моментов частиц равна

$$\left(\frac{1}{2}\right)^N,$$

поскольку вероятность ориентации каждого отдельного момента в требуемом направлении равна $\frac{1}{2}$, а речь идет об определенной упорядоченной последовательности спинов N частиц. Под определенной *последовательностью* мы понимаем, например, то, что спин частицы A должен быть направлен вверх, спин частицы B — вверх, спин частицы C — вниз, ... Однако имеется несколько различных способов удовлетворить более слабому требованию: чтобы моменты *любых* $\frac{1}{2}(N+n)$ частиц были ориентированы в одном направлении, а остальных $\frac{1}{2}(N-n)$ — в другом.

Заметим, что N частиц можно расположить в различном порядке $N!$ способами. Действительно, существует N различных способов выбора расположения первой частицы; при каждом из этих расположений существует $N-1$ способов выбора различных расположений второй частицы и т. д. Таким образом, имеется $N(N-1) \dots 2 \cdot 1 = N!$ способов получения различных расположений N частиц.

Многие из этих $N!$ способов не приводят к независимым различающимся размещениям по группам из $\frac{1}{2}(N+n)$ частиц с $+$ и из $\frac{1}{2}(N-n)$ частиц с $-$. Перестановки $\frac{1}{2}(N+n)$ частиц с положительным значением проекции момента не дают новых размещений, а число таких перестановок равно $\left[\frac{1}{2}(N+n)\right]!$. Подобно этому $\left[\frac{1}{2}(N-n)\right]!$ перестановок из $\frac{1}{2}(N-n)$ частиц с отрицательным значением проекции момента также не приводит к новым размещениям. Таким образом, полное число $W(n)$ независимых разме-

шений, или последовательностей, которым соответствует результирующий момент $M = n\mu$, равно

$$W(n) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+n)\right]! \left[\frac{1}{2}(N-n)\right]!}. \quad (6.1)$$

Вероятность $w(M)$ того, что система обладает результирующим моментом $M = n\mu$, равна произведению $W(n)$ (6.1) на вероятность $\left(\frac{1}{2}\right)^N$ осуществления в системе определенной последовательности спинов, а именно

$$w(M) = w(n\mu) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+n)\right]! \left[\frac{1}{2}(N-n)\right]!}. \quad (6.2)$$

Для больших значений факториалов можно воспользоваться приближенной формулой Стирлинга

$$x! \approx (2\pi x)^{1/2} x^x e^{-x}, \quad (6.3)$$

$$\ln x! \approx \frac{1}{2} \ln 2\pi x + x \ln x - x = \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(x + \frac{1}{2}\right) \ln x - x. \quad (6.4)$$

Тогда, взяв логарифм от обеих частей равенства (6.2) и используя формулу (6.4), получим

$$\begin{aligned} \ln w(M) \approx & -N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \\ & - \frac{1}{2} (N+n+1) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 + \frac{n}{N}\right)\right] - \\ & - \frac{1}{2} (N-n+1) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 - \frac{n}{N}\right)\right]. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Для случая $n \ll N$ можно воспользоваться разложением логарифма в ряд по степеням малого отношения n/N :

$$\ln \left(1 \pm \frac{n}{N}\right) = \pm \frac{n}{N} - \frac{n^2}{2N^2} + \dots; \quad (6.6)$$

тогда соотношение (6.5) примет вид

$$\begin{aligned} \ln \omega(M) \approx & -\frac{1}{2} \ln 2\pi - N \ln 2 + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \\ & -\frac{1}{2} (N + n + 1) \left[\ln N - \ln 2 + \frac{n}{N} - \frac{n^2}{2N^2} \right] - \\ & -\frac{1}{2} (N - n + 1) \left[\ln N - \ln 2 - \frac{n}{N} - \frac{n^2}{2N^2} \right]. \end{aligned}$$

Выполнив приведение подобных членов, получим

$$\begin{aligned} \ln \omega(M) \approx & -\frac{1}{2} \ln N + \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{n^2}{2N} = \\ & = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi N}{2}\right) - \frac{n^2}{2N}; \quad (6.7) \end{aligned}$$

таким образом, приходим к следующему соотношению:

$$\omega(M) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-n^2/2N}. \quad (6.8)$$

Этот результат показывает, что намагниченность имеет гауссовское распределение около нулевого значения. Поэтому среднее значение намагниченности в отсутствие поля равно нулю. Функция распределения вероятности имеет максимум в точке с нулевой намагниченностью и, следовательно, наиболее вероятное значение намагниченности совпадает с ее средним значением. Ширина (дисперсия) такого распределения оказывается $\sim N^{1/2}$. Если же принять за единицу расстояние между крайними точками по оси абсцисс ($n = +N$ и $n = -N$), равное $2N$, то относительная ширина распределения будет $\sim N^{1/2}/2N \sim 1/N^{1/2}$. Таким образом, максимум распределения оказывается тем более резким, чем больше число частиц в системе.

Теперь можно вычислить и энтропию системы, сделав правдоподобное предположение, что каждому независимому распределению магнитных моментов соответствуют равные объемы фазового пространства. Законность этого предположения будет обсуждаться несколько позже. Можно произвольно принять, что такой объем для каждого распределения равен единице; этот выбор согласуется с выбором в квантовой статистической механике. Число способов, которыми

может быть получен нулевой момент ($\dot{n} = 0$), согласно (6.1), дается выражением

$$W(0) = \frac{N!}{\left[\left(\frac{1}{2}N\right)!\right]^2}. \quad (6.9)$$

Энтропия в этом случае при использовании приближения Стирлинга [формула (6.4)] равна

$$\begin{aligned} \sigma = \ln W(0) \approx N \ln N - N - 2 \left(\frac{1}{2} N \ln \frac{1}{2} N - \frac{1}{2} N \right) - \\ - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi N}{2} \right) \approx N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi N}{2} \right). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Отсюда видна статистическая природа энтропии как логарифма числа независимых размещений системы.

В тех случаях, когда N очень велико, энтропия наиболее вероятного состояния системы в отсутствие магнитного поля, даваемая соотношением (6.10), несущественно отличается от энтропии, соответствующей всем возможным размещениям. Существует всего 2^N возможных размещений, если учитывать все размещения независимо от величины их полного магнитного момента. Энтропия в этом случае равна

$$\sigma = \ln 2^N = N \ln 2, \quad (6.11)$$

что будет практически совпадать с (6.10), если предположить, что величиной $\ln N$ можно пренебречь по сравнению с N . Этот пример ясно иллюстрирует, что при расчете энтропии будет допущена несущественная ошибка, если предположить, что все допустимые части фазового пространства имеют свойства наиболее вероятного состояния системы. Таким образом, при большом числе частиц в системе энтропия нечувствительна к точности определения состояний системы, расположенных вблизи наиболее вероятного состояния. Другой пример этой нечувствительности будет рассмотрен ниже для случая идеального газа.

Задача, рассмотренная в этом параграфе, аналогична простейшему варианту известной задачи теории вероятностей о случайных блужданиях. Наша задача эквивалентна задаче о случайных блужданиях в одном измерении, когда делается совершенно беспорядочно вправо либо влево N шагов рав-

ной длины. Задача сводится к определению функции распределения для расстояния n между первым и последним шагами. Подробное рассмотрение задачи о случайных блужданиях можно найти в обзоре Чандрасекара [17].

Задача 6.1. Показать, что

$$\sum_{n=-N}^N w(n) = 1,$$

где $w(n)$ определяется формулой (6.2) и сумма берется по четным или нечетным n в зависимости от четности N . Указание. Следует выразить $w(n)$ через биномиальные коэффициенты и учесть, что

$$\sum w(n) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^N = 1.$$

Задача 6.2. Показать, что среднее квадратичное значение величины n равно N . Это можно показать, вычисляя $\overline{n^2}$ по формуле

$$\overline{n^2} = \sum_{-N}^N n^2 w(n),$$

где сумма берется по четным или нечетным значениям n соответственно для четного или нечетного N . Если заменить эту сумму интегралом, то, используя (6.8), получим

$$\overline{n^2} = \frac{1}{2} \int n^2 w(n) dn = N.$$

Результат этой задачи можно легко получить и другим путем, если вычислять $\overline{n^2}$ по формуле

$$\overline{n^2} = \underbrace{(\pm 1 \pm 1 \pm 1 \dots)^2}_{N \text{ членов}} = N. \quad (6.12)$$

Заметим, что среднее от перекрестных произведений $\overline{(\pm 1)(\pm 1)}$ членов различных знаков равно нулю и только квадраты этих членов при усреднении дают единицу: $(\pm 1)^2 = 1$.

Задача 6.3. В магнитном поле энергия рассмотренной в данном параграфе системы равна $E = -n\mu H$. Позже мы увидим, что свободная энергия Гельмгольца F равна $E - kT\sigma$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Естественно определить энтропию системы в неравновесном состоянии как $\ln W(n)$, где $W(n)$ дается формулой (6.1). Показать, что при $n \ll N$ свободная энергия может быть представлена в виде

$$F(n) \approx -n\mu H + \frac{n^2 kT}{2N} + \text{const},$$

и ее минимум достигается при n , удовлетворяющем соотношению

$$\frac{n}{N} \approx \frac{\mu H}{kT}.$$

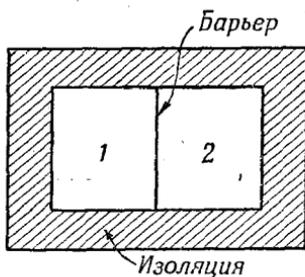
Задача 6.4. Вычислить \bar{n}^2 .

§ 7. Условия равновесия

Мы предположили, что состояние статистического равновесия определяется как наиболее вероятное состояние замкнутой системы; поэтому можно сказать, что энтропия σ максимальна, если замкнутая система находится в состоянии равновесия. Значение σ для системы, находящейся в состоянии равновесия, будет зависеть от ее энергии $U (\equiv \bar{E})$, чисел N_i молекул каждого рода i и внешних параметров x_v , таких, как объем, деформация, намагниченность. Другими словами,

$$\sigma = \sigma(U, x_v, N_i).$$

Фиг. 6. Подсистемы 1 и 2, разделенные барьером, имеющим определенные свойства.



Рассмотрим условия равновесия системы, состоящей из двух взаимосвязанных подсистем (фиг. 6). Предполагается, что первоначально подсистемы разделены твердым, теплоизолирующим и непроницаемым барьером.

А. Тепловое равновесие

Представим себе, что барьер, начиная с некоторого момента времени, допускает обмен энергией между подсистемами, тогда как другие его изолирующие свойства остаются в силе. Если при этом состояния подсистем 1 и 2 не изменятся, то мы говорим, что подсистемы находятся в *тепловом равновесии*. В тепловом равновесии энтропия σ полной системы должна быть максимальной по отношению к малым передачам энергии от одной подсистемы к другой. Учитывая свойство аддитивности энтропии

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (7.1)$$

мы получаем для состояния равновесия

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = 0, \quad (7.2)$$

или

$$\delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)\delta U_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\delta U_2 = 0. \quad (7.3)$$

Однако мы знаем, что должно выполняться равенство

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad (7.4)$$

поскольку при условии тепловой изоляции полной системы энергия в микроканоническом ансамбле постоянна. Таким образом,

$$\delta\sigma = \left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right) - \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\right]\delta U_1 = 0. \quad (7.5)$$

Так как δU_1 — произвольная вариация, то, согласно (7.5), при тепловом равновесии имеем

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1} = \frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}. \quad (7.6)$$

Если ввести величину τ с помощью соотношения

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial\sigma}{\partial U}, \quad (7.7)$$

то в тепловом равновесии

$$\tau_1 = \tau_2. \quad (7.8)$$

Величина τ носит название *температуры* и, как будет показано ниже, она связана с абсолютной температурой T следующим образом:

$$\tau = kT, \quad (7.9)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1,380 \cdot 10^{-16}$ эрг/°К. Однако удобнее вместо kT писать τ , что мы и будем делать в настоящей книге; энергия является естественной мерой температуры.

Предположим теперь, что две подсистемы первоначально не были в тепловом равновесии, причем их температуры таковы, что $\tau_2 > \tau_1$. Если системы привести в тепловой контакт, то полная энтропия полной системы возрастет, поскольку снятие какой-либо связи в системе может лишь увеличить объем допустимого фазового пространства для системы.

Поэтому после установления теплового контакта имеет место возрастание энтропии

$$\delta\sigma > 0,$$

или, согласно равенствам (7.3) и (7.4),

$$\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1} \right) - \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2} \right) \right] \delta U_1 > 0 \quad (7.10)$$

и

$$\left[\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right] \delta U_1 > 0. \quad (7.11)$$

Мы предположили, что $\tau_2 > \tau_1$ и, следовательно,

$$\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} > 0.$$

В таком случае из неравенства (7.11) вытекает условие

$$\delta U_1 > 0.$$

Это означает, что энергия переходит от системы с более высоким значением τ к системе с более низким значением τ , т. е. τ в самом деле является величиной, которая ведет себя качественно подобно температуре. Мы пока лишь показали, что τ является универсальной монотонно возрастающей функцией абсолютной температуры. отождествление τ с kT будет проведено в § 8.

В качестве примера можно обратиться к рассмотренной ранее задаче об определении магнитного момента в магнитном поле. Из формулы (6.8) и задачи 6.3 мы видим, что в случае $n \ll N$ энтропия равна

$$\sigma(n) \approx \text{const} - \frac{n^2}{2N}. \quad (7.12)$$

Здесь нас интересует зависимость энтропии лишь от величины n , характеризующей избыток числа частиц с одной проекцией спина над числом частиц с другой проекцией. Тогда $U = -n\mu H$; поэтому (7.12) принимает вид

$$\sigma \approx \text{const} - \frac{U^2}{2N\mu^2 H^2}. \quad (7.13)$$

Поскольку $U = -n\mu H$, то из соотношения (7.7) находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial\sigma}{\partial U} \approx - \frac{U}{N\mu^2 H^2} = \frac{n}{N\mu H}; \quad (7.14)$$

тогда мы имеем

$$\frac{n}{N} \approx \frac{\mu H}{\tau} \quad (7.15)$$

в согласии с результатом задачи 6.3, если при этом положить $\tau = kT$.

Б. Механическое равновесие

Предположим теперь, что стенка (см. фиг. 6) имеет возможность двигаться и пропускать энергию, но не пропускает частицы из одной подсистемы в другую. Объемы V_1 и V_2 двух систем могут изменяться вплоть до достижения максимума энтропии. При механическом равновесии

$$\delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)\delta V_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)\delta V_2 + \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)\delta U_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\delta U_2 = 0.$$

После того как установилось тепловое равновесие, последние два члена в правой части в сумме дают нуль; отсюда имеем

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)\delta V_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)\delta V_2 = 0. \quad (7.16)$$

Поскольку полный объем $V = V_1 + V_2$ остается постоянным, то

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0. \quad (7.17)$$

Используя (7.17), находим из (7.16)

$$\delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1} - \frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)\delta V_1 = 0. \quad (7.18)$$

Так как δV_1 — произвольная вариация, то при механическом равновесии должно иметь место соотношение

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1} = \frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}. \quad (7.19)$$

Если мы определим величину Π с помощью соотношения

$$\frac{\Pi}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U, N}, \quad (7.20)$$

то условие механического равновесия для системы, находящейся в тепловом равновесии, будет иметь вид

$$\Pi_1 = \Pi_2. \quad (7.21)$$

Теперь покажем, что Π обладает свойствами обычного давления p ; в § 8 это будет доказано строго.

Пусть две подсистемы, находящиеся в тепловом равновесии, первоначально не находятся в механическом равновесии, причем $\Pi_1 > \Pi_2$. Тогда состояние системы будет изменяться так, что $\delta\sigma > 0$, или из (7.18) с учетом (7.20)

$$\frac{1}{\tau} [\Pi_1 - \Pi_2] \delta V_1 > 0. \quad (7.22)$$

Это неравенство означает, что δV_1 — положительно, т. е. подсистема при более высоком давлении будет увеличивать свой объем.

Легко показать, что величина Π для идеального газа действительно совпадает с обычным давлением. Энергия идеального газа не зависит от объема, так что в выражении для энтропии газа из N атомов член, содержащий объем, может быть записан отдельно в виде

$$\ln V^N = N \ln V.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{N}{V} = \frac{\Pi}{\tau} \quad (7.23)$$

и

$$\Pi V = N\tau. \quad (7.24)$$

Но уравнение состояния для идеального газа гласит

$$pV = NkT. \quad (7.25)$$

Поэтому из сравнения соотношений (7.24) и (7.25) находим

$$\Pi = p \quad (7.26)$$

и

$$\tau = kT. \quad (7.27)$$

Дальнейшее обсуждение этого вопроса будет проведено в § 8.

В общем случае обобщенная сила X_{ν} , связанная с обобщенной координатой x_{ν} , определяется соотношением

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_{\nu}} = \frac{X_{\nu}}{\tau}. \quad (7.28)$$

В качестве примера рассмотрим задачу о длине цепочки, состоящей из N звеньев: каждое звено, имеющее длину ρ , может лежать на оси x и с равной вероятностью иметь

направление $+x$, либо $-x$. Это элементарная задача о случайном блуждании, имеющая прямое отношение к задаче упругости резины. Статистическая теория упругости резины подробно рассмотрена в гл. 15 книги Тер-Хаара [6]. Вероятность того, что расстояние между первым и последним звеньями равно L , где $L = n\mu$, дается соотношениями (6.2) и (6.8), где n в данном случае равно избытку числа звеньев с одной ориентацией над их числом с противоположной ориентацией

$$\omega(L) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-n^2/2N}.$$

Энтропия соответственно равна

$$\sigma(L) = \text{const} - \frac{n^2}{2N} = \text{const} - \frac{L^2}{2N\mu^2}, \quad (7.29)$$

так что сила K , необходимая для сохранения расстояния L между первым и последним звеньями в состоянии теплового равновесия при температуре τ , равна

$$\frac{\partial \sigma}{\partial L} = -\frac{L}{N\mu^2} = \frac{K}{\tau} \quad (7.30)$$

и уравнение состояния цепочки имеет вид

$$\frac{n}{N} = \frac{L}{L_0} = \frac{(-K)\mu}{\tau}, \quad (7.31)$$

где $L_0 = N\mu$. Этот результат можно сравнить с ответом задачи 6.3; мы видим, что $-K$ играет роль напряженности магнитного поля H .

Таким образом, цепочка в условиях теплового равновесия стремится укоротиться, чтобы понизить энтропию; сила, стремящаяся ее укоротить, становится слабее при низких температурах. В этом примере мы видим аналогию с поведением идеального газа.

В. Условия равновесия при переменном числе частиц

Предположим, что через стенку, разделяющую подсистемы 1 и 2 (см. фиг. 6), могут диффундировать молекулы i -го химического вещества. Тогда (при условии

постоянства числа частиц во всей системе) будем иметь

$$\delta N_{i1} = -\delta N_{i2}. \quad (7.32)$$

При равновесии

$$\delta\sigma = \left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_{i1}} \right) - \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_{i2}} \right) \right] \delta N_{i1} = 0, \quad (7.33)$$

или

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_{i1}} = \frac{\partial\sigma_2}{\partial N_{i2}}. \quad (7.34)$$

Определим величину μ_i с помощью соотношения

$$-\frac{\mu_i}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_i} \right)_{U, V}. \quad (7.35)$$

Величина μ_i называется *химическим потенциалом* молекул i -го рода. В условиях равновесия при постоянной температуре имеет место равенство химических потенциалов для подсистем

$$\mu_{i1} = \mu_{i2}. \quad (7.36)$$

Задача 7.1. Показать, что при приближении системы к равновесию частицы стремятся переходить из области с более высоким значением μ в область с меньшим значением μ .

§ 8. Связь между статистическими и термодинамическими величинами

Мы видели, что для системы, находящейся в равновесии, $\sigma = \sigma(U, x_v, N_i)$, где U — энергия, x_v — внешние параметры, описывающие систему, и N_i — числа молекул определенного химического рода, входящих в систему. Если условия изменились незначительно и обратимо, так что система снова пришла в состояние равновесия, то будем иметь

$$\begin{aligned} d\sigma &= \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U} \right) dU + \sum_v \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_v} \right) dx_v + \sum_i \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_i} \right) dN_i = \\ &= \frac{dU}{\tau} + \frac{1}{\tau} \sum_v X_v dx_v - \frac{1}{\tau} \sum_i \mu_i dN_i. \end{aligned}$$

Этот результат мы можем записать в виде

$$dU = \tau d\sigma - \sum_v X_v dx_v + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (8.1)$$

Рассмотрим сначала простой пример, когда число частиц в системе фиксировано и единственным внешним параметром системы является ее объем, т. е.

$$dN_i = 0, \quad x_v \equiv V, \quad X_v \equiv \Pi.$$

Тогда из соотношения (8.1) находим

$$dU = \tau d\sigma - \Pi dV. \quad (8.2)$$

Мы видим, что изменение внутренней энергии состоит из двух частей. Член $\tau d\sigma$ дает изменение внутренней энергии при постоянных внешних параметрах. Это то, что мы называем *теплом*. Таким образом, величина

$$DQ = \tau d\sigma \quad (8.3)$$

определяет количество тепла, получаемого системой при обратимом процессе. Вместо d используется символ D , потому что величина DQ не является полным дифференциалом, или, другими словами, величина Q не является функцией состояния. Член $-\Pi dV$ дает изменение внутренней энергии, обусловленное изменением внешних параметров. Это то, что мы называем *механической работой*. Величина

$$DW = -\Pi dV \quad (8.4)$$

равна работе, произведенной над системой, при изменении объема на dV . Из элементарных соображений механики следует, что работа дается выражением $-p dV$. Поэтому

$$\Pi \equiv p, \quad (8.5)$$

где p — давление. Мы видим, что (8.1) эквивалентно соотношению

$$dU = DQ + DW, \quad (8.6)$$

которое представляет собой *первое начало термодинамики*.

Утверждение, что $dS = DQ/T$ есть полный дифференциал для обратимых процессов, является формулировкой *второго начала термодинамики*. Таким образом, DQ/T есть дифференциал функции состояния, полностью определяемой состоянием системы. Из равенства (8.3) мы знаем, что величина

$$d\sigma = \frac{DQ}{\tau} \quad (8.7)$$

является полным дифференциалом, поскольку σ — функция состояния. Заметим, что и $1/T$, и $1/\tau$ являются интегрирующими множителями для величины DQ ; из термодинамики известно, что все интегрирующие множители для DQ отличаются только постоянным коэффициентом. Термодинамическая энтропия определяется соотношением

$$dS = \frac{DQ}{T}, \quad (8.8)$$

где T — абсолютная температура. Тогда дифференциалы dS и $d\sigma$ должны быть пропорциональны друг другу. В качестве экспериментального факта можно принять, что

$$\tau = kT, \quad (8.9)$$

где $k = 1,380 \cdot 10^{-16}$ эрг/°К называется постоянной Больцмана. Соотношение (8.9) может быть получено в любой частной задаче, в которой может быть вычислена величина $\partial\sigma/\partial U$. В частности, соотношение (8.9) можно легко получить в случае идеального газа, как это было показано в § 7. Если соотношение (8.9) установлено, то легко найти другое соотношение

$$S = k\sigma, \quad (8.10)$$

которое дает нам связь между обычной термодинамической энтропией S и энтропией σ ; последней величиной предпочтительнее пользоваться в статистической механике.

Наш аппарат построен так, чтобы определять U как функцию σ и V . Поэтому другие интересующие нас величины могут быть получены из U . Действительно, в силу (8.2) и (8.5) имеем

$$dU = \tau d\sigma - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma dV, \quad (8.11)$$

откуда находим

$$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V \quad (8.12)$$

и

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma. \quad (8.13)$$

Часто величины σ и V очень неудобно использовать в качестве независимых переменных; чаще более удобно выбрать

за переменные, например, τ , p или τ , V . В этом случае приходится вводить вспомогательные функции, называемые *термодинамическими потенциалами* F , H , G .

Свободная энергия Гельмгольца F ¹⁾

Термодинамический потенциал $F(V, \tau)$ определяется соотношением

$$F \equiv U - \tau\sigma = U - \sigma \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_V. \quad (8.14)$$

Тогда

$$\begin{aligned} dF &= dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau = -p dV - \sigma d\tau = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V d\tau. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Мы использовали здесь соотношение $dU = \tau d\sigma - p dV$. Из (8.15) находим

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau \quad (8.16)$$

и

$$-\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V. \quad (8.17)$$

Поэтому, если V и τ выбраны в качестве независимых переменных, то естественно ввести свободную энергию Гельмгольца F , с помощью которой можно легко найти p и σ .

Энтальпия H ²⁾

Термодинамический потенциал $H(\sigma, p)$ определяется соотношением

$$H \equiv U + pV = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma. \quad (8.18)$$

Тогда

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp = \tau d\sigma + V dp = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_p d\sigma + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_\sigma dp, \end{aligned} \quad (8.19)$$

¹⁾ Ее называют также просто *свободной энергией*. — Прим. ред.

²⁾ Эта величина называется также *теплосодержанием* или *тепловой функцией*. — Прим. ред.

откуда следует

$$\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_p \quad (8.20)$$

и

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_\sigma. \quad (8.21)$$

Свободная энергия Гиббса G ¹⁾

Термодинамический потенциал $G(\tau, p)$ определяется соотношением

$$G \equiv U - \tau\sigma + pV = U - \sigma \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_V - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma. \quad (8.22)$$

Тогда

$$\begin{aligned} dG &= dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + p dV + V dp = -\sigma d\tau + V dp = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_p d\tau + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_\tau dp, \end{aligned} \quad (8.23)$$

откуда следует

$$-\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_p \quad (8.24)$$

и

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_\tau. \quad (8.25)$$

Свободная энергия Гельмгольца обладает тем свойством, что ее изменение равно работе, производимой над системой при обратимом изотермическом процессе. Действительно, для обратимого процесса справедливо соотношение (8.2), которое в силу (8.3) и (8.4) принимает вид

$$dW = dU - DQ = dU - \tau d\sigma = d(U - \tau\sigma)_\tau = dF_\tau. \quad (8.26)$$

Заметим, что $-dF$ равно максимальной работе, которая может быть произведена *системой* при изотермическом процессе.

Задача 8.1. Показать, что свободная энергия Гельмгольца стремится к минимуму в системах при постоянных температуре и объеме.

Задача 8.2. Показать, что в системах при постоянных температуре и давлении свободная энергия Гиббса стремится к минимуму.

¹⁾ Эта величина называется также просто *термодинамическим потенциалом*. — Прим. ред.

Задача 8.3. а) Показать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V - p.$$

б) Показать, что $u = C\tau^4$ есть решение этого уравнения, если $U = Vu(\tau)$ и $p = \frac{1}{3}u$; здесь C — постоянная интегрирования. Этот результат известен в теории излучения абсолютно черного тела как закон Стефана — Больцмана.

§ 9. Вычисление энтропии идеального газа с помощью микроканонического распределения¹⁾

В этом параграфе рассмотрены следующие задачи:

а) Произведен расчет энтропии идеального газа, используя микроканоническое распределение.

б) Показано, что результат при этом весьма нечувствителен к интервалу энергии („ширине“) δU , используемому для определений распределения.

в) Показано, что определение энтропии, согласно соотношению $\sigma = \ln \Delta\Gamma$, при непосредственном применении его в рассматриваемой задаче, приводит к абсурдным результатам, и поэтому оно должно быть видоизменено путем учета неразличимости тождественных частиц.

Для микроканонического ансамбля систем с энергией в интервале между U и $U + \delta U$, состоящих из N невзаимодействующих точечных частиц массой M и заключенных в объеме V , мы должны вычислить интеграл

$$\Delta\Gamma = \int dq_1 \dots dq_{3N} \int dp_1 \dots dp_{3N} = V^N \int dp_1 \dots dp_{3N}. \quad (9.1)$$

Здесь интегрирование по пространству импульсов должно производиться с учетом условий, вытекающих из структуры ансамбля и имеющих вид

$$U - \delta U \leq \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq U. \quad (9.2)$$

¹⁾ В связи с данным вопросом обращаем внимание читателя на книгу Лоренца Г. А., Статистические теории в термодинамике (с дополнением Ю. А. Круткова), ОНТИ, Л. — М., 1935. — *Прим. ред.*

Из (9.2) видно, что доступный объем в пространстве импульсов представляет собой слой толщиной $\delta U / (2MU)^{1/2}$ на поверхности гиперсферы с радиусом $(2MU)^{1/2}$. Если бы результат был чувствителен к выбору величины δU , то возникла бы новая трудность с выбором того или иного значения величины δU . К счастью, можно показать, что для систем с большим числом частиц значение $\ln \Delta \Gamma$ не чувствительно к выбору величины δU , и мы можем даже заменить δU полным интервалом значений энергий от 0 до U .

Докажем это. Как известно, объем ν -мерной сферы радиуса R равен

$$V(R) = CR^\nu. \quad (9.3)$$

Объем слоя толщиной s на поверхности этой гиперсферы равен

$$\begin{aligned} V_s = V(R) - V(R-s) &= C[R^\nu - (R-s)^\nu] = \\ &= CR^\nu \left[1 - \left(1 - \frac{s}{R} \right)^\nu \right], \end{aligned} \quad (9.4)$$

или, используя известное определение показательной функции,

$$V_s \approx CR^\nu [1 - e^{-s\nu/R}]. \quad (9.5)$$

Поэтому, если число измерений ν достаточно велико, так что $s\nu \gg R$, то объем V_s практически равен объему всей сферы. Если $\nu \sim 10^{23}$, что соответствует макроскопической системе, то требование $s \gg R/10^{23}$ может быть удовлетворено практически без какой-либо неточности в определении энергии микроканонического ансамбля.

Поэтому в силу того, что объем не слишком тонкого слоя гиперсферы равен обычно объему всей гиперсферы, неравенства (9.2) можно заменить более слабым условием

$$0 \leq \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq U. \quad (9.6)$$

Другими словами, следует вычислить объем $3N$ -мерной сферы радиуса $R = (2MU)^{1/2}$. Искомый объем Ω гиперсферы можно

вычислить, пользуясь следующими соображениями. Рассмотрим интеграл

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_\nu^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_\nu = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right\}^\nu = \pi^{\nu/2}. \quad (9.7)$$

Мы можем также записать его в виде

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{\nu-1} S_\nu dr = \frac{1}{2} S_\nu \int_0^{\infty} e^{-t} t^{(\nu-2)/2} dt = \frac{1}{2} S_\nu \left(\frac{\nu}{2} - 1\right)!, \quad (9.8)$$

где $r^{\nu-1} S_\nu$ означает площадь поверхности ν -мерной сферы. Приравнявая два различных по форме результата (9.7) и (9.8) для одного и того же интеграла, находим

$$S_\nu = \frac{2\pi^{\nu/2}}{\left(\frac{\nu}{2} - 1\right)!}. \quad (9.9)$$

Тогда объем гиперсферы будет

$$\Omega = \int_0^R S_\nu R^{\nu-1} dR = \frac{\pi^{\nu/2}}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!} R^\nu. \quad (9.10)$$

Далее, с достаточной точностью из соотношения (9.1) находим

$$\Delta\Gamma = V^N \Omega; \quad (9.11)$$

используя приближение Стирлинга при вычислении факториала, получаем

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma = N \ln [V \pi^{3/2} (2MU)^{3/2}] - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3N}{2}. \quad (9.12)$$

В выражении (9.10) для Ω мы положили $\nu = 3N$ и $R = (2MU)^{1/2}$. Кроме того, в (9.12) опущены члены, малые по сравнению с N ; ясно, что это приближение применимо только для больших N .

Преобразуем выражение для энтропии σ так, чтобы можно было проверить ее аддитивность. Формулу (9.12) можно записать в следующей форме:

$$\sigma = N \ln \left[V \left(\frac{4\pi M}{3} \right)^{3/2} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N. \quad (9.13)$$

Однако выражение (9.13) не аддитивно, так как объем V входит в аргумент логарифма. Поэтому невозможно разбить систему на две части и записать полную энтропию в виде суммы $\sigma_1 + \sigma_2$. В § 10 мы увидим, в чем заключается наша ошибка при выводе формулы (9.13). Оказывается, что если все N частиц тождественны, то нельзя считать различными те состояния полной системы, которые различаются между собой только перестановкой тождественных частиц в фазовом пространстве. Эта ошибка привела нас к завышению величины объема фазового пространства в классическом случае в $N!$ раз. Учет этого множителя в вышеприведенных расчетах дает

$$\sigma = \ln \left(\frac{\Delta\Gamma}{N!} \right) = N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi M}{3} \right)^{3/2} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} e \right] + \frac{3}{2} N, \quad (9.14)$$

где e — основание натуральных логарифмов. Это выражение действительно аддитивно, так как в аргумент логарифма входят объем и энергия, приходящиеся на *одну* частицу. Чтобы придать выражению (9.14) для σ окончательную форму, необходимо еще ввести множитель h^{3N} (h — постоянная Планка), который является единицей измерения объема в фазовом пространстве. Тогда будем иметь

$$\sigma = \ln \left(\frac{\Delta\Gamma}{N! h^{3N}} \right) = N \ln \left[\frac{(2M)^{3/2} \pi^{5/2} e \frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2}}{\left(\frac{3}{2} \right)^{3/2} h^3} \right] + \frac{3}{2} N. \quad (9.15)$$

Из (7.7) находим

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{3N}{2} \right) \ln U = \frac{3N}{2U}, \quad (9.16)$$

так что

$$U = \frac{3}{2} N\tau = \frac{3}{2} NkT. \quad (9.17)$$

Формула (9.17) находится в согласии с известным выражением для внутренней энергии одноатомного идеального газа.

При желании формулу (9.17) можно рассматривать как определение связи между τ и T . Далее имеем

$$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{N, U} = \frac{\partial}{\partial V} N \ln V = \frac{N}{V}, \quad (9.18)$$

откуда следует

$$pV = N\tau = NkT. \quad (9.19)$$

Используя соотношения (9.17) и (8.10), получаем известную формулу Сакура—Тетроде для энтропии идеального газа:

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} e \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk. \quad (9.20)$$

Этот результат применим для одноатомного идеального газа, атомы которого имеют нулевой полный момент количества движения. Если атомы имеют спин I , то в правую часть (9.20) нужно добавить член $Nk \ln(2I + 1)$, т. е. энтропию системы спинов, как это будет показано в § 10.

Заметим, что величина $(2\pi MkT)^{1/2}$ имеет характер среднего импульса молекулы, участвующей в тепловом движении. Поэтому определим длину де-Бройлевской волны молекулы с тепловой энергией (длину „тепловой“ волны де-Бройля) соотношением

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi MkT)^{1/2}}. \quad (9.21)$$

Тогда

$$S = Nk \ln \left[e \frac{V}{N\lambda^3} \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (9.22)$$

показывает, что энтропия в основном определяется отношением объема, приходящегося на одну частицу, к объему λ^3 , связанному с длиной „тепловой“ волны де-Бройля.

Химический потенциал идеального газа можно найти из формулы (9.15)

$$-\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} = \ln \left[e \frac{V}{N\lambda^3} \right] - 1, \quad (9.23)$$

или

$$\mu = \tau \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right). \quad (9.24)$$

Заметим, что (9.24) можно записать в другом виде

$$\mu = \tau \ln p + f(\tau), \quad (9.25)$$

где p — давление, а $f(\tau)$ — функция только температуры,

§ 10. Некоторые сведения из квантовой механики ¹⁾

Напомним квантовомеханическое обобщение некоторых положений классической механики, использовавшихся выше.

А. Классические уравнения движения в форме Гамильтона имеют вид

$$-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} = \frac{dp}{dt}, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{dq}{dt}. \quad (10.1)$$

В квантовой механике вместо них мы имеем дело с уравнением Шредингера

$$\mathcal{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (10.2)$$

где \mathcal{H} — оператор Гамильтона и Ψ — волновая функция квантового состояния; $\hbar = h/2\pi$.

Б. Классическое предположение о том, что все допустимые области фазового пространства а priori равновероятны, заменяется в квантовой статистической механике утверждением, что все допустимые состояния а priori имеют равные вероятности и хаотичные фазы ²⁾.

В. Интегралы типа $\int A(p, q) d\Gamma$, рассматриваемые в классической механике, заменяются в квантовой механике суммами $\sum_i A_i$, которые берутся по всем собственным состояниям i квантовой системы. Особо важный интеграл, с которым мы встретимся ниже, есть *статистическая „сумма“* („сумма“ состояний) для канонического ансамбля

$$Z = \int e^{-E(p, q)/\tau} d\Gamma;$$

в квантовой статистической механике статистическая сумма для канонического ансамбля имеет вид ³⁾:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/\tau}. \quad (10.3)$$

¹⁾ См. [14], гл. 8, 9 и 11.

²⁾ Значение предположения о хаотичных фазах будет выяснено позже, в § 23, в связи с введением матрицы плотности. Анализ предположения о равенстве а priori вероятностей будет дан в § 36 в связи с обсуждением H -теоремы Больцмана.

³⁾ Имеется в виду случай квантовых систем с дискретным энергетическим спектром; в случае систем с непрерывным спектром $Z = \int e^{-E(a)/\tau} da$. — Прим. ред.

Г. Энтропия в классической статистической механике определяется как логарифм допустимого объема фазового пространства, соответствующего системе. В квантовой статистике энтропия определяется соотношением

$$\sigma = \ln \hat{N}, \quad (10.4)$$

где \hat{N} — число возможных квантовых состояний системы. Определенная таким путем энтропия обладает всеми требуемыми свойствами. Энтропия принимается равной нулю, если $\hat{N} = 1$, т. е. если известно, что система должна находиться в одном квантовом состоянии. Это определение было дано Толменом: „Рациональное, действительно правильное и непротиворечивое определение нулевых значений энтропии легче всего получить, приняв, что энтропия любой системы будет равна нулю, если известно, что система должна находиться в одном чистом квантовомеханическом состоянии“. Это положение можно принять за формулировку третьего начала термодинамики.

Выясним теперь, как можно найти для классических систем абсолютное определение энтропии, которое совпало бы количественно с ее квантовым определением, согласно (10.4), для тех задач, классические и квантовые решения которых полностью аналогичны. Прежде всего покажем, что для системы, состоящей из N частиц, объем фазового пространства, соответствующий одному квантовому состоянию, равен h^{3N} . Этот результат можно получить из соотношения неопределенности

$$\Delta p_i \Delta q_i \approx h, \quad (10.5)$$

которое определяет величину объема h для каждой из $3N$ степеней свободы системы.

Согласно старой квантовой теории, мы имели

$$\oint p dq = nh. \quad (10.6)$$

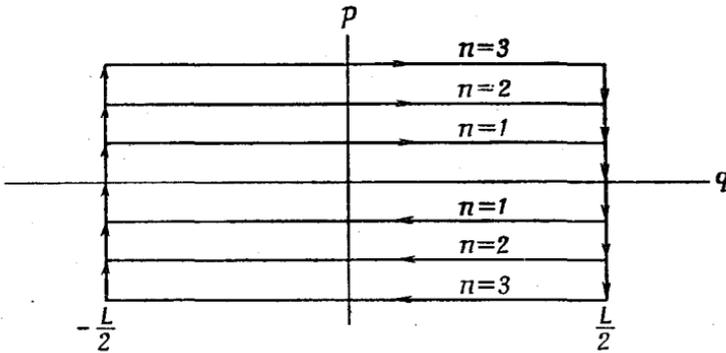
Соотношение (10.6) показывает, что в одномерной задаче величина площади фазового пространства, ограниченная орбитой, кратна постоянной h . Это утверждение графически представлено на фиг. 7 для случая свободной частицы, движущейся по прямой линии длиной L . Объем, связанный с одним квантовым состоянием, равен h ; для N частиц

в трех измерениях объем фазового пространства будет h^{3N} ; этот объем служит естественной единицей для измерения фазового объема $\Delta\Gamma$.

Рассмотрим задачу о движении свободной частицы в квантовой механике. Волновое уравнение в данном случае имеет вид

$$\mathcal{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi. \quad (10.7)$$

Решение уравнения (10.7) будем искать в форме $\Psi \sim e^{ikx}$;



Фиг. 7. Квантование одномерного движения свободной частицы в старой квантовой теории.

тогда необходимым условием для получения такого решения является следующее выражение для энергии E :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (10.8)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число. Соотношение де-Бройля $\lambda = h/p$ может быть записано в виде $p = \hbar k$, так что $E = p^2/2m$, как и в классической механике.

Квантование движения частицы вдоль отрезка прямой длиной L вытекает из требования периодичности волновой функции с периодом L , т. е.

$$\Psi(x + L) = \Psi(x). \quad (10.9)$$

Это означает, что

$$k(x + L) = kx + 2\pi n,$$

где n — целое число, или

$$k = \frac{2\pi}{L} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (10.10)$$

Каждое значение n точно определяет состояние системы. Эквивалентный объем фазового пространства, связанный с отдельным состоянием, равен

$$\delta\Gamma = L \Delta p = L \hbar \Delta k = h. \quad (10.11)$$

Этот результат уже использовался ранее. Квантование здесь проводится по методу периодических граничных условий. Точно так же мы могли бы потребовать равенства нулю Ψ в точках $x = 0, L$. Допустимыми решениями будут синусоидальные волны. Объем фазового пространства, связанный с отдельным состоянием, остается неизменным. Мы можем также понять результат (10.11) в несколько более общем смысле, рассматривая квантовые условия старой квантовой теории

$$\oint p dq = nh. \quad (10.12)$$

Эти условия означают, как уже отмечалось выше, что объем фазового пространства, связанный с сопряженными координатой q и импульсом p , разделяется на ячейки объемом h . Данный результат легко обобщить на случай $3N$ пар сопряженных координат: фазовое пространство разбивается на ячейки объемом h^{3N} .

Если частица обладает спином I , то существует $(2I + 1)$ возможных ориентаций спина относительно фиксированного направления и соответственно будет $(2I + 1)$ спиновых состояний, связанных с каждым трансляционным (орбитальным) состоянием системы. Тогда для энтропии получаем

$$\sigma = \ln \frac{(2I + 1)^N \Delta \Gamma}{h^{3N} N!}. \quad (10.13)$$

Член $\ln(2I + 1)^N = N \ln(2I + 1)$ называется энтропией системы спинов или спиновой энтропией. Формула (6.11) получается, если положить, что $2I + 1 = 2$. Спиновую энтропию следует также добавить и в формулу Сакура — Тетроде (9.20), которая, как теперь видно, была записана для случая $I = 0$.

Теперь следует выяснить происхождение множителя $N!$ в формулах (10.13) и (9.14). Этот множитель возникает как

следствие *принципа Паули*, согласно которому все состояния Ψ , осуществляющиеся в действительности, либо симметричны, либо антисимметричны по отношению к перестановке двух тождественных частиц. Если P_{12} — оператор перестановки частиц 1 и 2:

$$P_{12}\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \Psi(r_2, r_1, r_3, \dots, r_N), \quad (10.14)$$

то принцип Паули требует, чтобы

$$P_{12}\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \pm \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N). \quad (10.15)$$

Знак „+“ соответствует случаю симметричного состояния, и его надо брать для частиц с целым спином. Симметричный случай приводит к распределению Бозе — Эйнштейна; частицы с целым спином называются *бозонами*. К ним относятся атом гелия (спин равен нулю) и фотон (спин равен единице).

Знак „—“ соответствует случаю антисимметричного состояния, и его надо брать для частиц с полуцелым спином. Антисимметричный случай приводит к распределению Ферми — Дирака; частицы с полуцелым спином называются *фермионами*. К ним относятся электрон, нейтрон и протон (у всех спин равен $1/2$). Связь между значением спина и статистиками рассмотрена Паули [18, 19] и другими: было показано, что эта связь следует из некоторых правдоподобных релятивистских требований.

Обычно принцип Паули формулируют только для фермионов в виде утверждения, что в системе не может быть двух частиц, у которых одинаковы все квантовые числа. Состояние частицы, заключенной в кубическом потенциальном ящике, характеризуется четырьмя квантовыми числами: n_x , n_y , n_z и m_s . Квантовые числа n_i следуют из условий квантования (10.10), а m_s — квантовое число проекции спина на ось z , выраженной в единицах \hbar . Для электрона возможными значениями этого квантового числа являются $m_s = \pm 1/2$. Легко показать, что эта формулировка принципа Паули находится в согласии с более общим требованием антисимметричности волновой функции (см. [12], гл. 9).

При высоких температурах и не слишком больших давлениях нас не должно беспокоить то, что две частицы будут иметь одинаковые квантовые числа: в этом случае

имеется множество состояний, которые доступны любой частице и в которых она не встречает другой частицы. Это *классический предельный случай*. Принцип Паули сказывается в статистической механике даже в этом пределе. Это вытекает из неразличимости тождественных частиц. Предположим, что мы имеем N различных одночастичных волновых функций для N частиц:

$$\Psi_a(1), \Psi_b(2), \dots, \Psi_z(N).$$

Волновая функция всей системы дается произведением одночастичных волновых функций

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \dots \Psi_z(N). \quad (10.16)$$

Существует $N!$ перестановок координат частиц между одночастичными волновыми функциями, т. е. можно образовать $N!$ функций типа (10.16) в виде произведений одночастичных функций. Ни одна из них в отдельности не является симметричной или антисимметричной относительно перестановки любых двух частиц, потому что все Ψ -функции обычно различны в классическом пределе. Но существует *одна* симметричная и *одна* антисимметричная комбинации. Для двух частиц этими комбинациями являются

$$\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1) \text{ (симметричная)} \quad (10.17)$$

и

$$\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1) \text{ (антисимметричная)}. \quad (10.18)$$

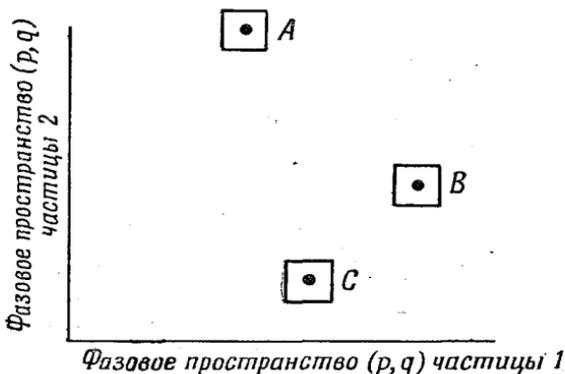
Это означает, что из $N!$ состояний, которые можно образовать (перестановкой координат частиц между одноэлектронными состояниями), только одно состояние реализуется в действительности. Измеряя допустимый объем фазового пространства, следует разделить классический объем на $N!$, так как нет различия между конфигурациями систем, отличающихся только перестановкой частиц, как показано на фиг. 8. Это и является причиной появления множителя $N!$ в формуле (10.13). Указанный множитель возникает только в классическом пределе, так как в этом случае вероятность совпадения квантовых чисел (другими словами, вероятность того, что в ячейке объема h^{3N} имеется две или более частиц) мала. Если этой вероятностью нельзя пренебречь, то к задаче надо подходить квантовомеханически с самого начала. Если

есть совпадение состояний, то принцип Паули позволяет учесть это, при этом множитель $N!$ может не появиться.

Таким образом, в классическом пределе число Δn квантовых состояний, представленных объемом фазового пространства $\Delta \Gamma$, дается формулой

$$\Delta n = (2I + 1)^N \frac{\Delta \Gamma}{N! h^{3N}}. \quad (10.19)$$

Более полное изложение основ квантовой статистической механики читатель может найти в книге Толмена [14].



Фиг. 8. Области A и B фазового пространства, представляющие эквивалентные состояния системы двух тождественных частиц 1 и 2.

Область C не эквивалентна A или B .

Задача 10.1. Пусть волновая функция частицы, движущейся вдоль отрезка прямой длиной L , имеет вид

$$\psi_n = \sin(n\pi x/L),$$

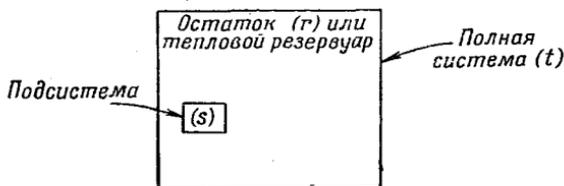
при граничных условиях $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$. Найти первые три волновые функции для задачи двух частиц со спинами $I=0$ и $I=1/2$ движущихся вдоль этой линии. Кулоновским взаимодействием между этими частицами следует пренебречь.

Задача 10.2. Рассмотрим два идеальных газа, каждый из которых содержит N молекул, занимает один и тот же объем и находится при одной и той же температуре. Пусть первый из них состоит полностью из молекул одного рода, а другой является смесью молекул двух родов (N_1 молекул одного и N_2 молекул другого рода, $N_1 + N_2 = N$). Найти, какую часть фазового пространства

занимает каждый газ, учитывая тождественность частиц. Показать, что энтропия смеси выше, чем энтропия „чистых“ газов и рассчитать „энтропию смешения“. (Принять, что молекулы 1-го и 2-го родов имеют одинаковые массы и спины.)

§ 11. Канонический ансамбль ¹⁾

Метод микроканонического ансамбля является общим статистическим методом, но часто бывает практически трудно воспользоваться им вследствие сложностей, связанных с вычислением объема фазового пространства или числа состояний, доступных системе. Канонический ансамбль, введенный Гиббсом, устраняет некоторые из этих трудностей



Фиг. 9. Разделение системы t на подсистему s и тепловой резервуар r .

и легко приводит к известному больцмановскому множителю $\exp(-\Delta E/kT)$, дающему отношение чисел заполнения двух состояний с разностью энергий, равной ΔE . Ниже будет показано, что канонический ансамбль описывает системы, находящиеся в контакте с тепловым резервуаром; микроканонический ансамбль описывает идеально изолированные системы.

Рассмотрим микроканонический ансамбль, представляющий очень большую систему. Разделим каждую систему ансамбля на большое число подсистем, которые находятся во взаимном тепловом контакте и могут обмениваться энергией между собой. Подсистемы (если пренебречь эффектами взаимодействия между ними) будут иметь такую же физическую структуру, как и вся большая система. Рассмотрим одну подсистему, обозначенную через s на фиг. 9; оставшаяся часть всей большой системы обозначим через r и

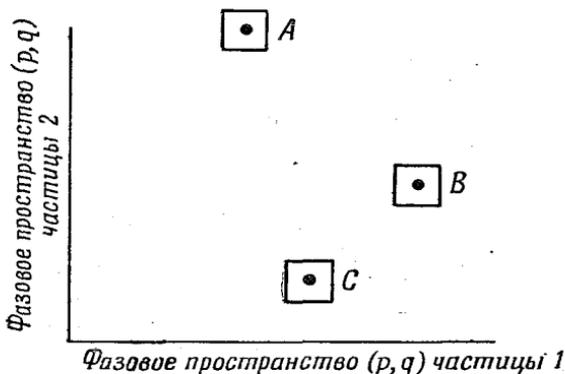
¹⁾ См. [5], гл. 4, и [13], гл. 2.

есть совпадение состояний, то принцип Паули позволяет учесть это, при этом множитель $N!$ может не появиться.

Таким образом, в классическом пределе число Δn квантовых состояний, представленных объемом фазового пространства $\Delta \Gamma$, дается формулой

$$\Delta n = (2I + 1)^N \frac{\Delta \Gamma}{N! h^{3N}}. \quad (10.19)$$

Более полное изложение основ квантовой статистической механики читатель может найти в книге Толмена [14].



Фиг. 8. Области A и B фазового пространства, представляющие эквивалентные состояния системы двух тождественных частиц 1 и 2.

Область C не эквивалентна A или B .

Задача 10.1. Пусть волновая функция частицы, движущейся вдоль отрезка прямой длиной L , имеет вид

$$\psi_n = \sin(n\pi x/L),$$

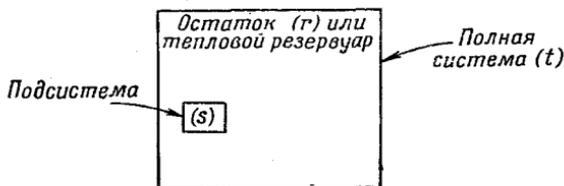
при граничных условиях $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$. Найти первые три волновые функции для задачи двух частиц со спинами $I = 0$ и $I = 1/2$ движущихся вдоль этой линии. Кулоновским взаимодействием между этими частицами следует пренебречь.

Задача 10.2. Рассмотрим два идеальных газа, каждый из которых содержит N молекул, занимает один и тот же объем и находится при одной и той же температуре. Пусть первый из них состоит полностью из молекул одного рода, а другой является смесью молекул двух родов (N_1 молекул одного и N_2 молекул другого рода, $N_1 + N_2 = N$). Найти, какую часть фазового пространства

занимает каждый газ, учитывая тождественность частиц. Показать, что энтропия смеси выше, чем энтропия „чистых“ газов и рассчитать „энтропию смешения“. (Принять, что молекулы 1-го и 2-го родов имеют одинаковые массы и спины.)

§ 11. Канонический ансамбль ¹⁾

Метод микроканонического ансамбля является общим статистическим методом, но часто бывает практически трудно воспользоваться им вследствие сложностей, связанных с вычислением объема фазового пространства или числа состояний, доступных системе. Канонический ансамбль, введенный Гиббсом, устраняет некоторые из этих трудностей



Фиг. 9. Разделение системы t на подсистему s и тепловой резервуар r .

и легко приводит к известному больцмановскому множителю $\exp(-\Delta E/kT)$, дающему отношение чисел заполнения двух состояний с разностью энергий, равной ΔE . Ниже будет показано, что канонический ансамбль описывает системы, находящиеся в контакте с тепловым резервуаром; микроканонический ансамбль описывает идеально изолированные системы.

Рассмотрим микроканонический ансамбль, представляющий очень большую систему. Разделим каждую систему ансамбля на большое число подсистем, которые находятся во взаимном тепловом контакте и могут обмениваться энергией между собой. Подсистемы (если пренебречь эффектами взаимодействия между ними) будут иметь такую же физическую структуру, как и вся большая система. Рассмотрим одну подсистему, обозначенную через s на фиг. 9; оставшаяся часть всей большой системы обозначим через r и

¹⁾ См. [5], гл. 4, и [13], гл. 2.

будем иногда ее рассматривать как тепловой резервуар. Вся систему в целом обозначим через t ; она имеет постоянную энергию E_t как член микроканонического ансамбля. Мы должны подчеркнуть, что подсистемы сами по себе будут, как правило (но не обязательно), иметь макроскопические размеры.

Подсистема может состоять из одной молекулы, если, как это, например, имеет место в газе, взаимодействие между молекулами очень мало, что позволяет точно определить энергию каждой отдельной молекулы. В твердом теле отдельный атом не будет достаточно хорошей подсистемой, так как его энергия состоит из сравнимых энергий связи с соседями.

Обозначим через $d\omega_t$ вероятность того, что полная система находится в элементе объема $d\Gamma_t$ соответствующего фазового пространства. Тогда в случае микроканонического распределения будем иметь

$$d\omega_t = C d\Gamma_t, \quad (11.1)$$

если энергия заключена между E_t и $E_t + \delta E_t$, и

$$d\omega_t = 0 \quad (11.2)$$

— в противном случае; здесь C — константа. Величину $d\Gamma_t$ можно представить в виде

$$d\Gamma_t = d\Gamma_s d\Gamma_r, \quad (11.3)$$

т. е. в виде произведения сомножителей, содержащих координаты и импульсы подсистемы ($d\Gamma_s$) и теплового резервуара ($d\Gamma_r$). Тогда

$$d\omega_t = C d\Gamma_s d\Gamma_r, \quad (11.4)$$

для разрешенной области фазового пространства и

$$d\omega_t = 0 \quad (11.5)$$

для неразрешенной.

Нас теперь интересует вероятность $d\omega_s$ того, что подсистема находится в объеме фазового пространства $d\Gamma_s$ без наложения каких-либо специальных условий на тепловой резервуар, но при сохранении требования, что энергия всей системы по-прежнему лежит в интервале между E_t и $E_t + \delta E_t$. Тогда

$$d\omega_s = C d\Gamma_s \Delta\Gamma_r, \quad (11.6)$$

где $\Delta\Gamma_r$ — объем фазового пространства резервуара, который соответствует требованию, что энергия полной системы лежит в интервале между E_t и $E_t + \delta E_t$. Наша задача состоит в том, чтобы вычислить $\Delta\Gamma_r$; иначе говоря, нужно найти величину объема фазового пространства, допустимого для теплового резервуара, если мы знаем, что подсистема находится в $d\Gamma_s$.

Энтропия резервуара равна

$$\sigma_r = \ln \Delta\Gamma_r, \quad (11.7)$$

так что

$$\Delta\Gamma_r = e^{\sigma_r}, \quad (11.8)$$

Заметим, что

$$E_r = E_t - E_s, \quad (11.9)$$

где можно принять, что $E_s \ll E_t$, так как мы считаем подсистему малой по сравнению с полной системой. Разложим $\sigma_r(E_r)$ в ряд:

$$\sigma_r(E_r) = \sigma_r(E_t - E_s) = \sigma_r(E_t) - \frac{\partial \sigma_r(E_t)}{\partial E_t} E_s + \dots \quad (11.10)$$

Тогда

$$\Delta\Gamma_r = \exp \{ \sigma_r(E_t) \} \exp \left\{ - \frac{\partial \sigma_r(E_t)}{\partial E_t} E_s \right\}. \quad (11.11)$$

Так как E_t обязательно близко к E_r , то, используя соотношение (7.7), можно записать

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma_r(E_t)}{\partial E_t}. \quad (11.12)$$

Здесь τ — температура обеих частей системы, так как мы предполагаем, что они находятся в тепловом контакте.

Наконец, из соотношений (11.6), (11.11) и (11.12) следует

$$d\omega_s = A e^{-E_s/\tau} d\Gamma_s, \quad (11.13)$$

где

$$A = C e^{\sigma_r(E_t)} \quad (11.14)$$

— нормировочный множитель, определяемый из соотношения

$$\int d\omega_s = 1 = A \int e^{-E_s/\tau} d\Gamma_s. \quad (11.15)$$

Таким образом, для подсистемы плотность вероятности (3.18) задается каноническим ансамблем (распределением)

$$\rho(E) = Ae^{-E/\tau}; \quad (11.16)$$

здесь и *впредь* индекс s опускается. Следует подчеркнуть, что E — энергия *только* подсистемы.

Заметим, что величина $\ln \rho$ аддитивна для двух подсистем, находящихся в тепловом контакте; складывая правые и левые части равенств

$$\ln \rho_1 = \ln A_1 - \frac{E_1}{\tau}$$

и

$$\ln \rho_2 = \ln A_2 - \frac{E_2}{\tau},$$

находим

$$\ln \rho_1 \rho_2 = \ln A_1 A_2 - \frac{E_1 + E_2}{\tau},$$

так что, если $\rho = \rho_1 \rho_2$, $A = A_1 A_2$, $E = E_1 + E_2$, мы имеем для составной системы

$$\ln \rho = \ln A - \frac{E}{\tau}. \quad (11.17)$$

Свойство аддитивности является главным при использовании канонического ансамбля.

Среднее значение какой-либо величины $B(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ по каноническому распределению дается, согласно (3.2), выражением

$$\bar{B} = \frac{\int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/\tau} B(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma}{\int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/\tau} d\Gamma}. \quad (11.18)$$

Заметим, что в каноническом ансамбле энергия подсистемы, состоящей из большого числа частиц, определяется достаточно точно. Это обусловлено тем, что плотность энергетических уровней или объем в фазовом пространстве сильно зависит от энергии, как и функция распределения (11.16). Проиллюстрируем это на задаче N частиц со спином $I = 1/2$, находящихся в магнитном поле. Такая задача уже рассматривалась в § 6 (задача 6.3). Согласно (6.8), доля

числа распределений с полной энергией $E = -n\mu H$ от общего числа распределений равна

$$\omega(n) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-n^2/2N}. \quad (11.19)$$

Число распределений с этой энергией равно

$$W(n) = 2^N \omega(n); \quad (11.20)$$

здесь мы использовали обозначения, введенные в задаче 6.3.

Представим теперь систему каноническим ансамблем. Вероятность $p(n)$ того, что число спинов в системе, направленных параллельно полю H , на n больше числа спинов, антипараллельных полю, равна

$$p(n) = W(n) \rho(n) \approx C \exp\left\{-\frac{n^2}{2N} + \frac{n\mu H}{\tau}\right\}, \quad (11.21)$$

где C — константа. В состоянии равновесия величина $p(n)$ имеет наиболее вероятное значение $p(\bar{n})$, так что

$$\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{n=\bar{n}} = 0. \quad (11.22)$$

Это уравнение имеет решение

$$\frac{\bar{n}}{N} \approx \frac{\mu H}{\tau}, \quad (11.23)$$

которое было указано в задаче 6.3.

Определим теперь дисперсию распределения $p(n)$ около значения \bar{n} . Подставим в выражение для вероятности $p(n)$ значение $n = \bar{n} + \delta n$ и найдем значение δn , для которого $p(\bar{n} + \delta n) = p(\bar{n}) e^{-1}$. Иначе говоря, найдем такое значение δn , для которого вероятность в e раз меньше своего максимального значения. Подставляя в (11.21) $\bar{n} + \delta n$, находим

$$p(\bar{n} + \delta n) = C \exp\left\{-\frac{\bar{n}^2}{2N} + \frac{\bar{n}\mu H}{\tau}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{\bar{n}}{N} - \frac{\mu H}{\tau}\right)\delta n\right\} \times \\ \times \exp\left\{-\frac{(\delta n)^2}{2N}\right\}. \quad (11.24)$$

Заметим, что здесь, согласно (11.23), вторая экспонента равна единице. Последняя же экспонента равна e^{-1} , если выполняется соотношение

$$(\delta n)^2 = 2N. \quad (11.25)$$

Поэтому значение δE , соответствующее найденному δn , находим из соотношения

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{\delta n}{\bar{n}} = \frac{(2N)^{1/2}}{\bar{n}}. \quad (11.26)$$

При $N \sim 10^{24}$, $T \sim 10^3$ °K, $\mu = \mu_B \sim 10^{-20}$ эрг/эрсред и $H \sim 10^4$ эрсред значение $\bar{n} \sim 10^{22}$; тогда из (11.26) находим

$$\frac{\delta E}{E} \approx 10^{-10}.$$

Подобный же результат получится, если заметить, что распределение (11.21) можно переписать, используя соотношение (11.23) в виде

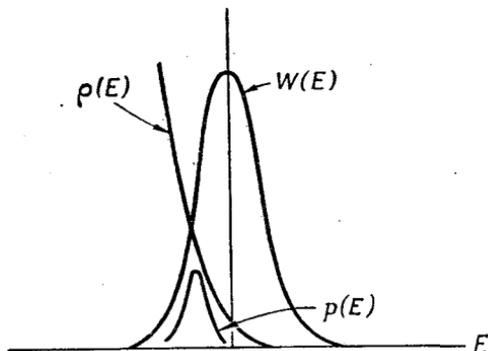
$$p(n) = C' \times \exp \left\{ -\frac{(n - \bar{n})^2}{2N} \right\},$$

так что n имеет гауссовское распределение около значения $n = \bar{n}$ с полушириной $\sim N$.

Фиг. 10. Распределение вероятности $p(E)$ с резким максимумом, полученное как произведение канонического распределения $\rho(E)$ и плотности состояний $W(E)$.

В задаче о распределении спинов, обсуждаемой в тексте, $W(E)$ имела форму, изображенную на графике; но во многих задачах кривая плотности состояний будет монотонно возрастать с увеличением энергии [как, например, в задаче 25.7 (а)] и не будет иметь максимума, как в приведенном здесь примере. Распределение $p(E)$ с резким максимумом не зависит от формы $W(E)$, убывая с увеличением E при условии, что $W(E)$ — быстро меняющаяся функция.

Оценка подтверждает, что, чем больше энергия подсистемы, тем точнее она определена. Фиг. 10 иллюстрирует для задачи о распределении спинов то, как быстро изменяющаяся функция плотности состояний в сочетании с быстро изменяющимся каноническим распределением дает резкий пик в распределении вероятности. Для случая идеального газа этот результат можно найти в задаче 25.7. С экспериментальной точки зрения труднее иметь дело с микро-



каноническим ансамблем с энергией, определенной в более узких пределах, чем с каноническим ансамблем для систем, содержащих большое число частиц. С теоретической точки зрения гораздо легче работать с каноническим ансамблем, так как не надо поддерживать полную энергию постоянной или заключенной в узком интервале значений.

Конечно, энергия подсистемы не будет достаточно хорошо определена, если подсистема состоит только из одной молекулы. Для подсистемы, состоящей из отдельной свободной частицы, распределение ее энергий сводится к максвелловскому распределению скоростей, как будет показано в § 13.

Задача 11.1. Пусть с помощью соответствующего внешнего механического или электрического воздействия можно повысить энергию теплового резервуара на величину nE всякий раз, когда резервуар передает подсистеме квант энергии E . Здесь n некоторый числовой множитель, положительный или отрицательный. Показать, что каноническое распределение для такой аномальной подсистемы дается формулой

$$\rho(E) \sim e^{-(1-n)E/\tau}.$$

Надо приложить усилие, чтобы удерживать всю систему при постоянной температуре, если процесс будет идти очень долго. Это явление составляет статистическую основу эффекта Оверхаузера, состоящего в том, что поляризация ядер в магнитном поле может быть сделана больше, чем поляризация при тепловом равновесии. (См. [20—22].)

§ 12. Термодинамические функции для канонического распределения

В этом параграфе вычисляется энтропия, энергия и свободная энергия Гельмгольца для канонического распределения. Введем так называемую *статистическую сумму*. Снова рассмотрим случай идеального газа.

Определим энтропию для канонического распределения со средней энергией \bar{E} как энтропию для микроканонического распределения с энергией \bar{E} . Это соответствует термодинамическим условиям, потому что в термодинамике энтропия определяется энергией системы, независимо от того, изолирована система или находится в контакте с тепловым

резервуаром. Энтропия для микроканонического распределения равна $\ln \Delta\Gamma$, где $\Delta\Gamma$ — объем фазового пространства, соответствующий энергиям, лежащим в интервале между E_0 и $E_0 + \delta E$. Как мы видели выше, точное значение величины δE знать не обязательно; можно выбрать его равным интервалу разумно возможных значений энергии канонического ансамбля.

Выразим сначала $\Delta\Gamma$ через δE . Если через $\Gamma(E)$ обозначить объем фазового пространства, соответствующий энергиям, меньшим чем E , то получим

$$\Delta\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} \delta E. \quad (12.1)$$

Оценим теперь δE — интервал возможных значений энергии канонического ансамбля. Пусть $p(E) dE$ — вероятность того, что система из канонического ансамбля имеет энергию в интервале от E до $E + \delta E$. Тогда

$$p(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E}.$$

График функции $p(E)$ показан на фиг. 10. Помня, что эта функция нормирована, можно оценить ширину δE максимума, пользуясь соотношением

$$\rho(\bar{E}) \delta E = 1,$$

т. е. соотношением

$$\rho(\bar{E}) \left(\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} \delta E = 1.$$

Подставляя δE , найденное из последнего соотношения, в выражение для $\Delta\Gamma$ и используя (11.6), получаем

$$\Delta\Gamma = \frac{1}{\rho(\bar{E})} = A^{-1} e^{\bar{E}/\tau} = A^{-1} e^{U/\tau}, \quad (12.2)$$

откуда следует

$$\sigma = -\ln A + \frac{U}{\tau}. \quad (12.3)$$

Таким образом, мы имеем

$$\ln A = \frac{U - \tau\sigma}{\tau}. \quad (12.4)$$

Используя выражение для свободной энергии Гельмгольца $F \equiv U - \tau\sigma$, находим

$$A = e^{F/\tau} \quad (12.5)$$

и

$$\rho(E) = e^{(F-E)/\tau}. \quad (12.6)$$

Условие нормировки для ρ имеет вид

$$\int \rho d\Gamma = \int e^{(F-E)/\tau} d\Gamma = 1;$$

откуда получаем

$$e^{-F/\tau} = \int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/\tau} d\Gamma. \quad (12.7)$$

Если определить *статистическую сумму* в классическом случае как

$$Z \equiv \int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/\tau} d\Gamma, \quad (12.8a)$$

и в квантовом случае как

$$Z \equiv \sum_i e^{-E_i/\tau}, \quad (12.8b)$$

то для свободной энергии будем иметь

$$F = -\tau \ln Z. \quad (12.9)$$

Другие термодинамические функции могут быть вычислены с помощью статистической суммы, используя результаты § 8. Большое практическое значение статистической суммы состоит в том, что с ее помощью можно легко вычислить равновесные термодинамические характеристики системы. Она также очень важна в качестве отправного пункта для многих статистических расчетов; дальнейшие примеры ее использования приведены в следующем параграфе.

В классических задачах, рассматривающих систему из N невзаимодействующих тождественных бесспиновых частиц, формулу (12.8a) следует заменить формулой

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/\tau} d\Gamma. \quad (12.10)$$

Если частицы обладают спином I , то в правой части (12.10) появится дополнительный множитель $(2I + 1)^N$.

Идеальный газ

Рассмотрим классический идеальный газ и, используя каноническое распределение, вновь выведем формулу Сакура — Тетроде (9.20). Вычислим сначала статистическую сумму

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-E/\tau} d\Gamma. \quad (12.11)$$

В случае идеального газа имеем:

$$\begin{aligned} E &= \sum \varepsilon_i, & \varepsilon_i &= \frac{p_i^2}{2M}, \\ d\Gamma &= \prod_i d\Gamma_i, & d\Gamma_i &= dp_i dq_i, \\ e^{-E/\tau} &= \prod_i e^{-\varepsilon_i/\tau}, \end{aligned} \quad (12.12)$$

откуда находим

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_i^2/2M\tau} dp_i \right)^{3N}. \quad (12.13)$$

Здесь интеграл можно вычислить, используя определенный интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt = \pi^{1/2}. \quad (12.14)$$

Тогда для каждого интеграла в правой части (12.13) получим значение $(2\pi M\tau)^{1/2}$. Таким образом,

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi M\tau}{h^2} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N, \quad (12.15)$$

где λ — длина „тепловой“ волны де-Бройля, определяемая в соответствии с (9.21) соотношением

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi M\tau)^{1/2}}. \quad (12.16)$$

Для свободной энергии F , согласно (12.9), имеем

$$F = -\tau \ln Z = -N\tau \ln \left[\frac{eV}{N\lambda^3} \right]. \quad (12.17)$$

Отсюда можно получить другие термодинамические величины, пользуясь соотношениями

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V \quad (12.18)$$

и

$$U = - \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{F}{\tau} \right)_V. \quad (12.19)$$

Из соотношения (12.19) непосредственно следует

$$U = - \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{F}{\tau} \right)_V = F - \tau \frac{\partial F}{\partial \tau} = F + \tau \sigma, \quad (12.20)$$

что совпадает с определением свободной энергии (8.14). Соотношение (12.19) можно также получить, если воспользоваться определением \bar{E} с помощью соотношения (11.18), а также выражением (12.8а) для Z :

$$- \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{F}{\tau} \right)_V = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z = \frac{\int E e^{-E/\tau} d\Gamma}{\int e^{-E/\tau} d\Gamma} = \bar{E} = U. \quad (12.21)$$

Из (12.17) и (12.18) получаем в согласии с формулой Сакура — Тетроде (9.22)

$$\sigma = N \ln \left[\frac{V e}{N \lambda^3} \right] + \frac{3}{2} N. \quad (12.22)$$

*Энтропия системы,
входящей в канонический ансамбль*

Пусть E_s есть s -е собственное значение энергии системы, а величина

$$p_s = \frac{e^{-E_s/\tau}}{\sum_s e^{-E_s/\tau}} = \frac{e^{-E_s/\tau}}{Z} \quad (12.23)$$

определяет соответствующую каноническому распределению вероятность того, что система находится в состоянии s . Покажем, что энтропия может быть выражена в следующей удобной для приложений форме:

$$\sigma = - \sum_s p_s \ln p_s. \quad (12.24)$$

Из полученных выше результатов имеем

$$F = -\tau \ln Z, \quad (12.25)$$

откуда следует

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = \ln Z + \tau \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z. \quad (12.26)$$

Далее,

$$\ln Z = \ln \sum e^{-E_s/\tau}, \quad (12.27)$$

поэтому

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z = \frac{1}{\tau^2} \frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z} \quad (12.28)$$

и

$$\sigma = \ln Z + \frac{1}{\tau} \frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z}. \quad (12.29)$$

Если воспользоваться определением (12.23) величины p_s , то формулу (12.24) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{1}{Z} \sum e^{-E_s/\tau} \left(-\frac{E_s}{\tau} - \ln Z\right) = \\ &= \frac{\ln Z}{Z} \sum e^{-E_s/\tau} + \frac{1}{\tau} \frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z} = \\ &= \ln Z + \frac{1}{\tau} \frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z}. \end{aligned} \quad (12.30)$$

Эта формула совпадает с (12.29), что и требовалось доказать. Заметим, что два члена в правой части (12.29) можно записать, согласно (12.9) и (12.21), в форме

$$\begin{aligned} \ln Z &= -\frac{F}{\tau}, \\ \frac{1}{\tau} \frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{\sum e^{-E_s/\tau}} &= \frac{U}{\tau}, \end{aligned}$$

так что

$$\sigma = \frac{U - F}{\tau}$$

в согласии с определением свободной энергии F . Отметим, что равенство (12.24)

$$\sigma = -\sum_s p_s \ln p_s$$

согласуется с прежним определением энтропии (10.4) для микроканонического распределения

$$\sigma = \ln \hat{N},$$

где \hat{N} — число равновероятных допустимых состояний системы. Действительно, так как

$$p_s = \frac{1}{\hat{N}},$$

то, согласно (12.24), получаем

$$\sigma = -\hat{N} \left(\frac{1}{\hat{N}} \ln \frac{1}{\hat{N}} \right) = \ln \hat{N}. \quad (12.31)$$

Внутренняя энергия системы может быть записана в виде

$$U = \sum p_s E_s,$$

где E_s — s -е собственное значение энергии системы, а p_s — вероятность того, что система находится в состоянии s . Предположим, что энергетические уровни являются функцией некоторого внешнего параметра x . Рассмотрим изменение энергии при медленном изменении x (адиабатическом в смысле Эренфеста). При таком медленном изменении не возбуждаются квантовые переходы, так что вероятности p_s остаются постоянными. Работа, совершаемая над системой при этом изменении x , равна

$$\delta W = \sum p_s \delta E_s = \sum p_s \frac{\partial E_s}{\partial x} \delta x = -K \delta x, \quad (12.32)$$

где

$$K = - \sum p_s \left(\frac{\partial E_s}{\partial x} \right) \quad (12.33)$$

обозначает силу, препятствующую изменению параметра x .

Мы можем изменять значения p_s при постоянном x , приводя систему в контакт с телом, находящимся при более высокой или более низкой температуре. Соответствующее изменение энергии равно теплоте, сообщаемой системе

$$\delta Q = \sum E_s \delta p_s, \quad (12.34)$$

а полное изменение внутренней энергии равно

$$\delta U = \delta Q + \delta W = \sum E_s \delta p_s + \sum p_s \delta E_s. \quad (12.35)$$

Пример 12.1. Показать, что обратное преобразование Лапласа для статистической суммы есть число энергетических уровней, приходящихся на единичный интервал энергии.

Запишем статистическую сумму в виде

$$Z(s) = \sum_n e^{-E_n s}.$$

Обратное преобразование Лапласа $z(E)$, по определению, имеет вид

$$\begin{aligned} z(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{Es} Z(s) ds = \sum_n \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{(E-E_n)s} ds = \\ &= \sum_n \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-E_n)y} dy = \sum_n \delta(E - E_n); \end{aligned}$$

здесь введена δ -функция Дирака. Тогда величина

$$\int_E^{E+\Delta E} z(E) dE = \sum_{\Delta E} \int \delta(E - E_n) dE$$

равна числу состояний, заключенных в интервале энергий между E и $E + \Delta E$. Таким образом, $z(E)$ действительно является плотностью состояний.

Задача 12.1. Показать, что результат (12.34)

$$\delta Q = \sum E_s \delta p_s$$

согласуется с определением

$$\delta Q = \tau \delta \sigma,$$

если имеет место соотношение

$$\sigma = - \sum p_s \ln p_s,$$

где p_s — вероятность того, что s -е собственное состояние занято.

Задача 12.2. Пусть система с вероятностью p_s находится в состоянии s с энергией E_s . Кроме того, пусть эта система обладает заданным *средним* значением энергии, которое мы обозначим через U . Показать, что если энтропия определяется соотношением

$$\sigma = - \sum p_s \ln p_s,$$

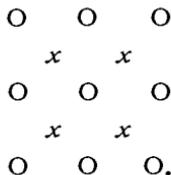
то она максимальна, если вероятности p_s задаются каноническим распределением.

Задача 12.3. Предположим, что мы имеем колонку бесконечной высоты с классическим газом, состоящим из N невзаимодействующих тождественных атомов массы M , помещенным в однородное гравитационное поле и находящимся в тепловом равновесии. Найти

- классическую статистическую сумму;
- среднюю энергию, приходящуюся на 1 атом;
- теплоемкость, приходящуюся на атом.

Задача 12.4. Рассмотрим одноатомный кристалл, состоящий из N атомов. Возможны два типа расположения атомов:

- нормальное расположение, обозначенное через O ;
- расположение в междуузлиях, обозначенное через x



Допустим, что существует одинаковое число (N) обоих видов расположений, но что энергия, приходящаяся на атом, при расположении в междуузлиях больше на величину ϵ , чем при нормальном расположении. Поэтому при $T=0$ все атомы будут иметь нормальное расположение. Показать, что при температуре T число атомов (n), расположенных в междуузлиях, равно

$$n = Ne^{-\epsilon/2kT} \quad \text{при} \quad n \ll N.$$

Здесь следует воспользоваться тем фактом, что в состоянии равновесия при постоянных объеме и температуре свободная энергия Гельмгольца минимальна.

§ 13. Максвелловское распределение скоростей и закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

Распределение Максвелла

Мы уже видели что каноническое распределение может применяться как к макроскопической, так и к атомной подсистемам. Применяв его к отдельному атому с массой M , находящемуся в объеме V , получим, согласно (12.6), для вероятности того, что значения компонент импульса атома лежат в интервалах между p_x и $p_x + dp_x$, p_y и $p_y + dp_y$, p_z и $p_z + dp_z$,

$$\rho(E)V dp = h^{-3} e^{E/\tau} e^{-p^2/2M\tau} V dp_x dp_y dp_z. \quad (13.1)$$

Отсюда видим, что выражение

$$h^{-3} e^{F/\tau} e^{-M(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2\tau} M^3 V dv_x dv_y dv_z \quad (13.2)$$

равно вероятности того, что компоненты скорости атома заключены в интервалах между v_x и $v_x + dv_x$, v_y и $v_y + dv_y$, v_z и $v_z + dv_z$.

Остается вычислить множитель $e^{F/\tau}$. Согласно формуле (12.9), имеем

$$e^{F/\tau} = \frac{1}{Z}, \quad (13.3)$$

и для отдельного атома ($N=1$) из (12.15) в результате получаем

$$Z = \frac{V}{\lambda^3}.$$

Тогда вероятность $\omega(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ того, что компоненты скорости атома лежат в интервалах значений между v_x и $v_x + dv_x$, v_y и $v_y + dv_y$, v_z и $v_z + dv_z$, равна

$$\begin{aligned} \omega(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z &= \\ &= h^{-3} M^3 \lambda^3 e^{-M(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2\tau} dv_x dv_y dv_z = \\ &= \left(\frac{M}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-M(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2\tau} dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (13.4)$$

Этот результат известен как *максвелловское распределение скоростей*, или просто распределение Максвелла. Заметим, что формулы, полученные из (13.1), соответствуют функции распределения, нормированной на один атом. Это легко показать, записав каноническое распределение в виде

$$\omega(v_x, v_y, v_z) = C e^{-Mv^2/2\tau} \quad (13.5)$$

и определив нормировочную константу C из условия

$$\int \omega(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1.$$

Вероятность $P(c) dc$ того, что атом будет иметь *абсолютную величину скорости* в интервале от c до $c + dc$, равна

$$P(c) dc = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-Mc^2/2\tau} c^2 dc. \quad (13.6)$$

Вероятность $P(E) dE$ того, что атом будет иметь энергию в интервале от E до $E + dE$, равна

$$P(E) dE = 2\pi (\pi\tau)^{-3/2} e^{-E/\tau} E^{1/2} dE. \quad (13.7)$$

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

Рассмотрим изменение одной из независимых переменных в выражении энергии, например компоненты импульса p_j . Особенно важно рассмотреть случай, когда энергия содержит p_j в виде аддитивного квадратичного члена:

$$E = bp_j^2 + \text{Другие члены, не содержащие } p_j. \quad (13.8)$$

Тогда средняя энергия, связанная с переменной p_j , равна

$$\overline{\varepsilon(p_j)} = \frac{\int bp_j^2 e^{-bp_j^2/\tau} dp_j}{\int e^{-bp_j^2/\tau} dp_j}, \quad (13.9)$$

так как другие члены в показателе степени дадут одинаковые множители в числителе и знаменателе, которые можно сократить. Для вычисления (13.9) необходимо найти значения определенных интегралов

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}, \quad (13.10)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}, \quad (13.11)$$

или, в общем случае,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \dots (2n-1)}{2^n} \left(\frac{\pi}{a^{2n+1}}\right)^{1/2}. \quad (13.12)$$

Используя эти формулы, легко видеть, что (13.9) принимает вид

$$\overline{\varepsilon(p_j)} = \frac{1}{2} \tau. \quad (13.13)$$

Мы получили весьма важный результат, согласно которому в классическом случае средняя энергия, связанная с каждой переменной, входящей в энергию только через аддитивный квадратичный член, в состоянии теплового равновесия равна $\frac{1}{2}\tau$. Этот результат известен как закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (или закон равнораспределения); он вытекает из предположения о квадратичной зависимости кинетической энергии от импульсов.

Функция Гамильтона для свободного атома равна сумме трех квадратичных членов

$$\frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Поэтому тепловая энергия N атомов равна

$$U = \frac{3}{2} N\tau = \frac{3}{2} NkT, \quad (13.14)$$

а теплоемкость при постоянном объеме имеет вид

$$C_v = \frac{3}{2} Nk. \quad (13.15)$$

Для эйнштейновской модели твердого тела, состоящего из N атомов, связанных с фиксированными положениями равновесия линейными упругими силами, функция Гамильтона для одного атома имеет вид суммы шести квадратичных членов

$$\frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} M\omega^2 (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2).$$

Тепловая энергия в классическом пределе (при высоких температурах) равна

$$U = 3N\tau = 3NkT, \quad (13.16)$$

а теплоемкость

$$C_v = 3Nk. \quad (13.17)$$

Отсюда мы получаем закон Дюлонга и Пти: теплоемкость (при высоких температурах) одного моля одноатомного твердого тела равна $3R$, где R — газовая постоянная. При низких температурах квант энергии $\hbar\omega$ может превышать τ и задача требует применения специального рассмотрения, ведущего к теориям Эйнштейна и Дебая теплоемкости твердых тел ¹⁾.

¹⁾ См., например, [23].

Задача 13.1. Показать, что средняя квадратичная скорость атомов газа, имеющих максвелловское распределение скоростей, при постоянных объеме и температуре равна

$$v_{\text{ср. кв.}} = \left[\frac{3kT}{M} \right]^{1/2},$$

а наиболее вероятная скорость

$$|v|_{\text{н. в.}} = \left[\frac{2kT}{M} \right]^{1/2}.$$

Задача 13.2. Вычислить давление на стенку сосуда, производимое идеальным газом, содержащим N атомов в объеме V при температуре T . Следует использовать максвелловский закон распределения скоростей и рассмотреть изменение импульса при отражении атома от стенки.

Задача 13.3. Определить полное число молекул, сталкивающихся с площадкой единичной площади стенки за единицу времени при максвелловском распределении скоростей.

Задача 13.4. Показать, что флуктуации скорости атомов газа с максвелловским распределением скоростей определяются формулой

$$\overline{(v - \bar{v})^2} = \overline{(\Delta v)^2} = \frac{kT}{M} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right).$$

Показать далее, что флуктуации энергии атома в одноатомном газе с максвелловским распределением скоростей даются формулой

$$\overline{(\Delta \epsilon)^2} = \frac{3}{2} (kT)^2.$$

Задача 13.5. Найти распределение скоростей в направлении z для молекул, вылетающих из малого отверстия в стенке, лежащей в плоскости xy . Для того чтобы газ вблизи отверстия не возмущался наличием последнего, необходимо потребовать, чтобы радиус отверстия был мал по сравнению со средней длиной свободного пробега молекулы.

Задача 13.6. а) Показать, что если энергия молекулы ϵ зависит от обобщенной координаты q и импульса p так, что $\epsilon \rightarrow \infty$ при p или $q \rightarrow \pm \infty$, то теорему о равнораспределении можно обобщить и записать в форме

$$\left(q \frac{\partial \epsilon}{\partial q} \right) = \left(p \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right) = kT.$$

б) Показать, что эта формулировка сводится к обычной теореме о равнораспределении, если ϵ имеет квадратичную зависимость от координаты и импульса.

в) Показать, что если ϵ имеет *релятивистскую* зависимость от импульса

$$\epsilon = c \left[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + m^2 c^2 \right]^{1/2},$$

то

$$\left(\frac{c^2 p_x^2}{\varepsilon} \right) = \left(\frac{c^2 p_y^2}{\varepsilon} \right) = \left(\frac{c^2 p_z^2}{\varepsilon} \right) = kT.$$

Задача 13.7. Используя ангармонический потенциал $V(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$, показать, что теплоемкость классического ангармонического осциллятора приближенно, с учетом лишь членов порядка не выше T , равна

$$C \approx k \left[1 + \left(\frac{3f}{2c^2} + \frac{15g^2}{8c^3} \right) kT \right].$$

Замечание: Следует воспользоваться приближенной формулой $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2$ при $x \ll 1$; вычисление будет проще, если воспользоваться статистической суммой.

Задача 13.8. Предположим, что энергия молекулы есть сумма независимых слагаемых, соответствующих поступательному движению, вращению, колебанию и т. д. Показать, что полная статистическая сумма может быть записана в виде произведения отдельных статистических сумм

$$Z = Z_t Z_r Z_v \dots$$

§ 14. Большой канонический ансамбль

В каноническом ансамбле подсистема могла обмениваться с остальной частью всей системы энергией, но не частицами. При исследовании законов распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака неудобно налагать ограничение, что число частиц в подсистеме мало и должно оставаться постоянным. В тех случаях, когда флуктуации числа частиц были бы малы, мы могли бы не обращать внимания на эти флуктуации и говорить только о среднем числе частиц. Большой канонический ансамбль является как раз наиболее удобным для рассмотрения таких задач.

Рассмотрим теперь подсистему s , которая может обмениваться частицами и энергией с тепловым резервуаром r ; пусть при этом полная система t представлена микроканоническим ансамблем с постоянной энергией и постоянным числом частиц. Мы хотим найти вероятность $d\omega_s(N_s)$ состояния подсистемы, в котором подсистема содержит N_s частиц и находится в элементе объема $d\Gamma_s(N_s)$ ее фазового пространства. Обозначение $d\Gamma_s(N_s)$ напоминает нам, что природа фазового пространства подсистемы s изменяется с изменением N_s , а именно, будет меняться число измерений этого

пространства. Мы не заботимся об изменении остальной части системы при условии постоянства полной энергии E_t и полного числа частиц N_t :

$$E_s + E_r = E_t, \quad N_s + N_r = N_t. \quad (14.1)$$

Тогда по аналогии с методом канонического ансамбля имеем

$$d\omega_s(N_s) = C d\Gamma_s(N_s) \Delta\Gamma_r(N_t - N_s), \quad (14.2)$$

или

$$d\omega_s(N_s) = C d\Gamma_s(N_s) e^{\sigma_r(E_t - E_s; N_t - N_s)}. \quad (14.3)$$

Разложим σ_r в степенной ряд

$$\begin{aligned} \sigma_r(E_t - E_s; N_t - N_s) &= \sigma_r(E_t, N_t) - \frac{\partial \sigma_r(E_t, N_t)}{\partial E_t} E_s - \\ &- \frac{\partial \sigma_r(E_t, N_t)}{\partial N_t} N_s + \dots \approx \sigma_r(E_t, N_t) - \frac{E_s}{\tau} + \frac{N_s \mu_s}{\tau}. \end{aligned} \quad (14.4)$$

Здесь использованы соотношения

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad -\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{E, V}.$$

Опуская индекс s , имеем

$$d\omega(N) = A e^{(\mu N - E)/\tau} d\Gamma(N), \quad (14.5)$$

где A — нормировочный множитель. Вводя для удобства новое обозначение

$$A = e^{\Omega/\tau}, \quad (14.6)$$

имеем

$$d\omega(N) = e^{(\Omega + \mu N - E)/\tau} d\Gamma(N) = \rho(N) d\Gamma(N), \quad (14.7)$$

где

$$\rho(N) = e^{(\Omega + \mu N - E)/\tau}. \quad (14.8)$$

Формула (14.8) представляет собой *большое каноническое распределение*. Если имеется несколько сортов молекул, то $N\mu$ следует заменить на $\sum_i N_i \mu_i$. Величина Ω называется *большим термодинамическим потенциалом*.

Нормировка задается соотношением

$$\sum_N \int \rho(N) d\Gamma(N) = \sum_N \int e^{(\Omega + \mu N - E)/\tau} d\Gamma(N) = 1. \quad (14.9)$$

Определим теперь *большую статистическую* сумму в классическом случае соотношением

$$\mathcal{Z} = e^{-\Omega/\tau} = \sum_N e^{\mu N/\tau} \int e^{-E/\tau} d\Gamma(N) \quad (14.10a)$$

и в квантовом случае — формулой

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_i e^{(\mu N - E_{N,i})/\tau}. \quad (14.10b)$$

Связь с термодинамическими функциями

Как и в случае канонического ансамбля, мы получим для энтропии выражение

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma = -\ln p(\bar{N}, U) = -\frac{\Omega + \mu\bar{N} - U}{\tau}, \quad (14.11)$$

или

$$U - \sigma\tau = \Omega + \mu\bar{N} = F. \quad (14.12)$$

Далее, как будет показано ниже,

$$\mu\bar{N} = G \equiv F + pV, \quad (14.13)$$

где G — свободная энергия Гиббса. Сравнивая (14.12) и (14.13), мы видим, что

$$\Omega = -pV. \quad (14.14)$$

Докажем теперь, что $G = \mu\bar{N}$. Из (8.22) и (8.23) соответственно имеем

$$G \equiv U - \tau\sigma + pV, \quad (14.15)$$

$$dG = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + p dV + V dp. \quad (14.16)$$

Далее, из (8.1) следует

$$dU = \tau d\sigma - p dV + \mu dN, \quad (14.17)$$

откуда

$$dG = -\sigma d\tau + V dp + \mu dN, \quad (14.18)$$

так что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p, \tau} = \mu. \quad (14.19)$$

Теперь G можно записать в виде функции от p и τ , умноженной на N . Величины p и τ являются внутренними перемен-

ными и не меняют своих значений, когда две одинаковые системы соединяются в одну. При фиксированных p и τ , G пропорциональна N и, следовательно,

$$G = Ng(p, \tau), \quad (14.20)$$

где g — свободная энергия Гиббса, приходящаяся на одну частицу. Таким образом, согласно (14.19) и (14.20), мы имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p, \tau} = g(p, \tau) = \mu \quad (14.21)$$

и, следовательно,

$$G = N\mu(p, \tau), \quad (14.22)$$

что и требовалось доказать.

Зная Ω , можно вычислить другие термодинамические величины. Из (14.12) имеем

$$\Omega = U - \sigma\tau - \mu N, \quad (14.23)$$

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - \sigma d\tau - \tau d\sigma - \mu dN - N d\mu = \\ &= -p dV - \sigma d\tau - N d\mu. \end{aligned} \quad (14.24)$$

Откуда следует

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\tau, \mu}, \quad (14.25)$$

$$\sigma = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\right)_{V, \mu}, \quad (14.26)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V, \tau}. \quad (14.27)$$

Идеальный газ, описываемый большим каноническим распределением

Большая статистическая сумма имеет вид

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} e^{\mu N/\tau} \int e^{-E(N)/\tau} d\Gamma(N) = \sum e^{\mu N/\tau} Z_N, \quad (14.28)$$

где множитель $N!$ имеет точно тот же смысл, что и в (10.13). Мы уже вычисляли в § 12 для канонического распределения величину Z_N :

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-E(N)/\tau} d\Gamma(N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N. \quad (14.29)$$

Таким образом,

$$\mathcal{Z} = \sum \left(\frac{V e^{\mu/\tau}}{\lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} = \exp \left(e^{\mu/\tau} \frac{V}{\lambda^3} \right), \quad (14.30)$$

и, следовательно,

$$\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z} = -\tau e^{\mu/\tau} \frac{V}{\lambda^3}. \quad (14.31)$$

Тогда, согласно (14.27), получаем

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, \tau} = e^{\mu/\tau} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (14.32)$$

или

$$\mu = \tau \ln \left(\frac{\bar{N} \lambda^3}{V} \right), \quad (14.33)$$

в согласии с предыдущим рассмотрением идеального газа. Далее, определяя давление p по (14.25), находим соотношение

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\tau, \mu} = \frac{\tau e^{\mu/\tau}}{\lambda^3} = \frac{\tau \bar{N}}{V}, \quad (14.34)$$

которое представляет собой уравнение состояния идеального газа. Вычислив энтропию

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} \right)_{V, \mu},$$

найдем формулу Сакура — Тетроде в полном соответствии с результатом, полученным выше.

Величину $e^{\mu/\tau}$ часто называют *фугативностью* и обозначают z . С помощью последнего соотношения (14.30) для идеального газа можно представить в следующем виде:

$$\mathcal{Z} = e^{zV/\lambda^3}. \quad (14.35)$$

В общем случае (для реального газа)

$$\mathcal{Z} = \sum_N z^N Z_N \quad (14.36)$$

и

$$-\Omega = pV = \tau \ln \mathcal{Z},$$

так что

$$\frac{p}{\tau} = \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l. \quad (14.37)$$

Это разложение используется в теории неидеальных газов.

Пример 14.1. Рассмотрим идеальный газ, представленный большим каноническим ансамблем. Требуется показать, что вероятность найти подсистему содержащей N атомов дается распределением Пуассона

$$P_N = \frac{1}{N!} e^{-\bar{N}} \bar{N}^N,$$

где \bar{N} — среднее число атомов в подсистеме.

Для классического идеального газа можно записать, используя полученные ранее результаты

$$\rho(E, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} e^{(\Omega + N\mu - E)/\tau}$$

и

$$\bar{N} = e^{\mu/\tau} \frac{V}{\lambda^3}, \quad \Omega = -\tau e^{\mu/\tau} \frac{V}{\lambda^3}.$$

Поскольку мы не интересуемся энергией подсистемы, то вероятность P_N того, что подсистема содержит N частиц, равна

$$P_N = \int \rho(E, N) d\Gamma = e^{(\Omega + N\mu)/\tau} Z_N,$$

где

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-E(N)/\tau} d\Gamma(N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N.$$

Таким образом,

$$P_N = \frac{1}{N!} e^{-\bar{N}} \bar{N}^N,$$

а это и есть распределение Пуассона.

Задача 14.1. Вывести большое каноническое распределение для случая, когда имеется смесь молекул нескольких различных родов.

Задача 14.2. Вывести распределение Пуассона на основе лишь теории вероятности, не используя развитого выше аппарата статистической механики. (Указания см. в учебниках по теории вероятностей.)

§ 15. Химический потенциал системы во внешнем поле

Мы видели выше [см. (7.36)], что для неоднородной системы в состоянии равновесия химические потенциалы различных частей системы должны быть равны. Это свойство химического потенциала играет большую роль при изучении равновесного распределения частиц во внешнем электрическом, магнитном или гравитационном полях. Конечно, температуры различных частей системы в состоянии теплового равновесия всегда должны быть равны.

Пусть нам известен химический потенциал μ_0 при отсутствии внешних полей. Для идеального газа, согласно (9.24), имеем

$$\mu_0 = \tau \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right), \quad (15.1)$$

или

$$\mu_0 = \tau \ln p + f(\tau), \quad (15.2)$$

поскольку давление $N\tau/V$ входит как множитель под знаком логарифма в (15.1).

В некоторых задачах можно считать, что при заданных температуре и давлении физические свойства тела не будут зависеть от положения и приложенное внешнее поле будет изменять только энергию тела. Тогда энергия непосредственно входит в выражение для химического потенциала, как это видно из соотношения (14.22) и из определения G . Например, в гравитационном поле

$$\mu = \mu_0 + Mgz, \quad (15.3)$$

где g — ускорение силы тяжести, а z — координата, причем поле направлено вдоль оси z . Поэтому

$$\tau \ln p + f(\tau) + Mgz = \text{const}, \quad (15.4)$$

или

$$\ln p = - \frac{Mgz}{\tau} + \text{const}, \quad (15.5)$$

$$p = \text{const} \cdot e^{-Mgz/\tau}.$$

Последнее соотношение известно как изотермическая барометрическая формула. Тот же результат получается из Больцмановского распределения плотности частиц как функция массы

$$N(z) = \text{const} \cdot e^{-Mgz/\tau} \quad (15.6)$$

при использовании канонического распределения для отдельных частиц.

В качестве другого примера рассмотрим распределение частиц, обладающих магнитным моментом, в неоднородном магнитном поле. Для частиц со спином $1/2$, находящихся в магнитном поле H , мы найдем это распределение, рассматривая отдельно частицы с проекцией спина, направленной вверх (параллельно H), и с проекцией спина, направленной вниз (антипараллельно H). Обозначая магнетон Бора через β , мы имеем для идеального газа частиц, обладающих магнитным моментом,

$$\begin{aligned} \mu_{\uparrow} &= \tau \ln N_{\uparrow} - \beta H + \varphi(\tau), \\ \mu_{\downarrow} &= \tau \ln N_{\downarrow} + \beta H + \varphi(\tau), \end{aligned} \quad (15.7)$$

где мы использовали (15.2). Здесь и далее индексы „ \uparrow “ и „ \downarrow “ означают соответственно, что проекции спина направлены вверх и вниз; N_{\uparrow} , N_{\downarrow} — концентрации частиц, проекции спинов которых направлены вверх или вниз. Рассмотрим сначала случай однородного поля H : для бесконечно малых отклонений от равновесия при постоянных p и τ мы имеем

$$dG = \mu_{\uparrow} dN_{\uparrow} + \mu_{\downarrow} dN_{\downarrow} = 0. \quad (15.8)$$

Так как $dN_{\uparrow} = -dN_{\downarrow}$, мы должны иметь $\mu_{\uparrow} = \mu_{\downarrow}$, или

$$\tau \ln N_{\uparrow} - \beta H + \varphi(\tau) = \tau \ln N_{\downarrow} + \beta H + \varphi(\tau). \quad (15.9)$$

Тогда мы получаем

$$\ln \left(\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} \right) = -\frac{2\beta H}{\tau}, \quad (15.10)$$

или

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-2\beta H/\tau}, \quad (15.11)$$

что как раз и представляет собой распределение Больцмана, поскольку величина $2\beta H$ равна разности между энергиями состояний с проекциями спина, направленными вверх и вниз.

Если H неоднородно, мы должны иметь $\mu_{\downarrow} = \mu_{\uparrow} = \text{const}$ во всей области; вспоминая, что величины N являются концентрациями, в любой точке поля имеем

$$\begin{aligned} N_{\uparrow} &= \text{const} \cdot e^{\beta H/\tau}, \\ N_{\downarrow} &= \text{const} \cdot e^{-\beta H/\tau}. \end{aligned} \quad (15.12)$$

Константы в обеих формулах (15.12) одинаковы; вообще говоря, они будут функциями температуры. Полная концентрация частиц равна

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = \text{const} \cdot (e^{\beta H/\tau} + e^{-\beta H/\tau}) \sim \text{ch} \frac{\beta H}{\tau}. \quad (15.13)$$

Таким образом, для $\beta H/\tau \ll 1$ концентрация частиц, обладающих магнитным моментом в неоднородном магнитном поле, изменяется как $1 + \frac{1}{2}(\beta H/\tau)^2$. Этот результат лежит в основе метода слабого (медленного) разделения магнитных и немагнитных ионов в растворах. Этот метод по-видимому довольно неэффективен при доступных полях и температурах.

Задача 15.1. Найти общие выражения для зависящей от спина части внутренней энергии, энтропии и теплоемкости системы из N частиц со спином $1/2$ в однородном магнитном поле H .

Задача 15.2. Рассмотрим N частиц, каждая из которых обладает вектором магнитного момента μ . Энергия взаимодействия каждой частицы с магнитным полем H равна $-\mu H \cos \theta$, где θ — угол между μ и H , который, согласно классической теории, может иметь любое значение между 0 и π . Определить классическую статистическую сумму. Найти выражение для средней намагниченности в состоянии теплового равновесия при температуре T . Показать с помощью распределения Больцмана, что в неоднородном поле концентрация частиц изменяется по закону:

$$\frac{\text{sh} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)}{\left(\frac{\mu H}{kT} \right)}.$$

§ 16. Химические реакции

Уравнение химической реакции может быть записано в виде

$$\sum \nu_j A_j = 0. \quad (16.1)$$

где A_j — химический символ молекул j -го типа, ν_i — положительные или отрицательные целые числа. Например, в случае реакции



$A_1 = \text{H}_2$, $A_2 = \text{Cl}_2$, $A_3 = \text{HCl}$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$. Здесь рассмотрим условия, при которых молекулы разных типов будут находиться в состоянии равновесия.

Если реакция идет при постоянных давлении и температуре, то состояние равновесия характеризуется минимумом свободной энергии Гиббса (см. задачу 8.2). Таким образом, в состоянии равновесия

$$dG = \sum_j \frac{\partial G}{\partial N_j} dN_j = 0, \quad (16.3)$$

потому что dp и dT равны нулю. Используя (14.19), формулу (16.3) можно записать в виде

$$\sum \mu_j dN_j = 0, \quad (16.4)$$

где μ_j — химический потенциал молекул j -го рода, а N_j — число молекул j -го рода. Теперь можно выразить все N_j в форме

$$dN_j = -\nu_j dn. \quad (16.5)$$

Тогда в состоянии равновесия

$$\sum \nu_j \mu_j = 0. \quad (16.6)$$

Далее, из (15.2) следует

$$\mu_j = \tau \ln p_j + f_j(\tau), \quad (16.7)$$

где p_j — парциальное давление j -й компоненты. Мы предположили здесь, что реакция идет в газообразной фазе и каждая компонента может рассматриваться как идеальный газ. Пусть c_j — концентрация молекул j -го рода, так что

$$p_j = c_j p. \quad (16.8)$$

Тогда из (16.6) и (16.7) следует

$$\sum \nu_j \mu_j = \tau \sum \nu_j \ln p_j + \sum \nu_j f_j = \tau \sum \nu_j \ln c_j p + \sum \nu_j f_j = 0. \quad (16.9)$$

Далее мы имеем

$$\sum \nu_j \ln c_j p = - \frac{\sum \nu_j f_j}{\tau},$$

или

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = p^{-\sum \nu_j} A(\tau) \equiv K(p, \tau), \quad (16.10)$$

где функция $K(p, \tau)$ называется *константой химического равновесия*. Здесь величина $A(\tau)$ дается формулой

$$A(\tau) = \exp \left\{ - \sum_j \frac{\nu_j f_j}{\tau} \right\}. \quad (16.11)$$

Этот результат, заключающийся в том, что при заданном давлении и температуре произведение

$$\prod_j c_j^{\nu_j}$$

оказывается постоянным, известен как *закон действующих масс*. Этот закон играет очень важную роль в теории химических реакций.

Минимум работы, совершаемой при изменении δn при постоянных p и τ , определяется изменением свободной энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \delta W &= -\delta n \sum \nu_j \mu_j = -\delta n \left(\tau \sum \nu_j \ln p_j + \sum \nu_j f_j \right) = \\ &= -\delta n \tau \left[\sum \nu_j \ln p_j - \ln A(\tau) \right]. \end{aligned} \quad (16.12)$$

Количество тепла Q_p , поглощаемое системой при постоянных p и τ , равно изменению энтальпии H , а минимум совершаемой работы равен изменению свободной энергии Гиббса. Тогда

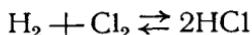
$$\begin{aligned} \delta Q_p &= \delta(G + \tau\sigma) = \delta \left(G - \tau \frac{\partial G}{\partial \tau} \right) = -\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\delta G}{\tau} \right) = \\ &= -\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\delta W}{\tau} \right). \end{aligned} \quad (16.13)$$

Используя (16.12), получаем

$$\delta Q_p = -\tau^2 \delta n \frac{\partial \ln A(\tau)}{\partial \tau}. \quad (16.14)$$

Здесь $A(\tau)$ определяется формулой (16.11). Это соотношение связывает количество тепла, выделяемое при реакции, с константой равновесия.

Обратим внимание на важную особенность закона действующих масс (16.10). Для приведенной выше реакции



мы имеем

$$\frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = K(p, \tau) = A(\tau), \quad (16.15)$$

ибо в данном частном случае константа равновесия не зависит от давления. Здесь химические символы в квадратных скобках означают концентрации соответствующих компонент. Рассмотрим реакцию



для которой, согласно (16.10), находим

$$\frac{[\text{H}]^2}{[\text{H}_2]} = \frac{A(\tau)}{p}. \quad (16.17)$$

Отсюда видно, что при низком давлении система имеет большую степень диссоциации на атомарный водород, тогда как при высоком давлении более благоприятно образование молекулярного водорода. Такое поведение можно рассматривать как результат конкуренции между эффектом, обусловленным энергией связи молекулы, который благоприятствует образованию молекулярного водорода, и эффектом энтропии, стремящимся увеличить число частиц (и соответственно увеличить занимаемый объем фазового пространства). Число же частиц больше, когда молекулы диссоциированы.

§ 17. Термодинамические свойства двухатомных молекул

Система двух ядер в двухатомной молекуле обладает шестью степенями свободы. Каждое ядро имеет три трансляционные степени свободы, а два ядра будут иметь всего шесть степеней свободы. Три из этих степеней свободы относятся к трансляционному движению центра масс молекулы, одна степень свободы связана с колебательным движением ядер вдоль соединяющей их оси и, наконец, еще две оставшиеся степени свободы связаны с вращением *оси* молекулы в пространстве. Направление оси можно задать двумя

сферическими координатами θ , φ , откуда и следует, что вращательному движению такой молекулы соответствуют две степени свободы.

Может возникнуть вопрос, не следует ли также учитывать и вращение молекулы *вокруг* ее оси, считая, что этому вращению соответствует третья вращательная степень свободы. В принципе это так, но подобное вращение связано с возбуждением состояний с более высокими значениями электронных орбитальных моментов, или даже ядерным спином. Такие возбуждения обычно требуют большой энергии и, как правило, не осуществляются при обычных температурах. Если и возбуждается движение, соответствующее степени свободы, связанной с вращением вокруг оси молекулы, то его следует приписать электронам или ядерному спину, поскольку это движение не связано с шестью трансляционными степенями свободы двух ядер.

При классическом рассмотрении мы можем ожидать, что теплоемкость двухатомной молекулы¹⁾ складывается из величины $3k/2$, связанной с трансляционным движением центра масс, величины k , связанной с вращательным движением, величины $k/2$, связанной с кинетической энергией колебательного движения, и, наконец, величины $k/2$, связанной с потенциальной энергией колебательного движения, если это последнее можно аппроксимировать линейным гармоническим осциллятором. При этом предполагается, что колебательное и вращательное движения не связаны между собой. Полная теплоемкость, ожидаемая при классическом рассмотрении, равна $(\frac{3}{2} + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2})k = \frac{7}{2}k$.

На опыте такое значение теплоемкости наблюдается только в области достаточно высоких температур. Квантование вращательной и колебательной энергий приводит к тому, что соответствующие им степени свободы не дают вклада в теплоемкость при низких температурах. Квантование энергии трансляционного движения обычно не сказывается, поскольку соответствующие энергетические уровни расположены очень близко друг к другу. При достаточно низких температурах можно ожидать, что теплоемкость, рассчитанная на одну молекулу, равна $C_v = 3k/2$; при более

¹⁾ Точнее, имеется в виду теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу. — *Прим. ред.*

высоких температурах будет возбуждаться вращательное движение и поэтому $C_v = 5k/2$; при гораздо более высоких температурах возбуждается колебательное движение и теплоемкость достигает своего классического значения.

Оценим сначала влияние квантования на трансляционное движение. Для этого рассмотрим частицу, движущуюся на отрезке длиной L . В основном состоянии длина волны де-Бройля равна $\lambda_0 = 2L$; в первом возбужденном состоянии эта длина волны равна $\lambda_1 = L$. Импульс определяется с помощью соотношения де-Бройля:

$$p_0 = \frac{h}{2L}, \quad p_1 = \frac{h}{L}. \quad (17.1)$$

Энергия находится из соотношения $E = p^2/2M$, из которого определяем

$$E_0 = \frac{h^2}{8ML^2}, \quad E_1 = \frac{h^2}{2ML^2}. \quad (17.2)$$

При $M = 10^{-23}$ г и для $L = 1$ см

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{3}{8} \frac{h^2}{2ML^2}, \quad (17.3)$$

так что характеристическая температура Θ_t для трансляционного движения равна

$$\Theta_t = \frac{\Delta E}{k} \approx 10^{-14} \text{ }^\circ\text{K}. \quad (17.4)$$

Таким образом, при обычных температуре и плотности влияние квантования трансляционного движения пренебрежимо мало.

Теперь рассмотрим влияние квантования на колебательное движение. Предположим, что в спектре молекулы имеется вибрационная линия, лежащая в области длин волн $\sim 3\mu$ (или частот $\sim 10^{14}$ гц). Энергия перехода равна $h\nu \approx 10^{-12}$ эрг, так что характеристическая температура для колебательного движения равна

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} \approx 10^4 \text{ }^\circ\text{K}. \quad (17.5)$$

Эта оценка несколько завышена по сравнению с данными для реальных двухатомных молекул (6100°K для H_2 , 3070°K для CO , 4140°K для HCl), но ясно, что при

комнатной температуре колебательное движение по существу не возбуждается.

Вычислим статистическую сумму для колебательного движения

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/\tau} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/\tau}}, \quad (17.6)$$

где отсчет энергии ведется от уровня с $n = 0$. Свободная энергия Гельмгольца равна

$$F = \tau \ln(1 - e^{-h\nu/\tau}). \quad (17.7)$$

Тогда внутренняя энергия U равна

$$U = -\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{F}{\tau} \right) = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/\tau} - 1}. \quad (17.8)$$

В классической области ($h\nu \ll \tau$) имеем

$$Z_v \approx \frac{\tau}{h\nu}, \quad (17.9)$$

$$F \approx \tau \ln \frac{h\nu}{\tau}, \quad (17.10)$$

$$U \approx \tau. \quad (17.11)$$

Рассмотрим теперь влияние квантования на вращательное движение. Оценим энергию первого возбужденного вращательного состояния. Момент количества движения равен $I\omega = \hbar$. Энергия возбуждения

$$\Delta E \approx \frac{1}{2} I\omega^2 \approx \frac{\hbar^2}{2I}, \quad (17.12)$$

где момент инерции $I = Ma^2 \approx 10^{-23} (10^{-8})^2 = 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Таким образом,

$$\Delta E \approx 10^{-15} \text{ эрг},$$

и характеристическая температура Θ_r для вращательного движения равна

$$\Theta_r = \frac{\Delta E}{k} \approx 10^\circ \text{К}. \quad (17.13)$$

Она лежит в доступном наблюдению интервале температур. Для молекулы H_2 момент инерции необычно мал и Θ_r на

порядок величины выше. Поэтому водород является особенно удобным газом для изучения вращательной теплоемкости.

Вычислим статистическую сумму для вращательного движения. Квантовомеханическая формула для энергий уровней жесткого линейного ротатора имеет вид

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad (17.14)$$

где I — момент инерции относительно линии, перпендикулярной оси и проходящей через центр масс; здесь j принимает целые значения $0, 1, 2, \dots$. Степень вырождения j -го состояния равна $2j+1$, поэтому состояние с данным j встречается $2j+1$ раз. Вращательную статистическую сумму можно записать в форме

$$\begin{aligned} Z_r &= \sum_j (2j+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I\tau} \right\} = \\ &= \sum_j (2j+1) \exp \left\{ -\frac{j(j+1)\Theta_r}{\tau} \right\}, \end{aligned} \quad (17.15)$$

где введено обозначение

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2I}, \quad (17.16)$$

которое с точностью до множителя k находится в соответствии с введенным ранее.

Вращательная статистическая сумма не может быть непосредственно вычислена. Однако если $\tau \gg \Theta_r$, то в (17.15) сумму можно заменить интегралом

$$Z_r \approx \int_0^\infty (2x+1) e^{-x(x+1)\Theta_r/\tau} dx \approx \int_0^\infty 2xe^{-x^2\Theta_r/\tau} dx \approx \frac{\tau}{\Theta_r}. \quad (17.17)$$

Тогда в классическом пределе получаем

$$F \approx \tau \ln \left(\frac{\Theta_r}{\tau} \right) \quad (17.18)$$

и

$$U \approx \tau, \quad (17.19)$$

как и следовало ожидать.

Когда теплоемкость, вычисленную с помощью точной вращательной суммы состояний (17.15), сравним с экспери-

ментальными результатами для H_2 , то обнаружим, что теоретическая и экспериментальная кривые вообще не согласуются сколько-нибудь хорошо. Деннисону удалось успешно объяснить это расхождение, и его рассмотрение следует применять ко всем молекулам с одинаковыми ядрами.

Оба ядра в молекуле водорода являются тождественными частицами и имеют ядерный спин $I = 1/2$. Такая пара ядер может находиться в синглетном состоянии с полным ядерным спином 0 или в триплетном состоянии с полным ядерным спином 1. Существуют три триплетных состояния и одно синглетное. Молекулы водорода, у которых пары ядер находятся в триплетных состояниях, образуют *ортоводород* и имеют статистический вес 3; молекулы водорода, у которых пары ядер находятся в синглетном состоянии, образуют *параводород* и имеют статистический вес 1. В состоянии теплового равновесия при комнатной температуре молекул ортоводорода должно быть в 3 раза больше, чем молекул параводорода.

Важные следствия различия между орто- и параводородом возникают за счет принципа Паули. Полная волновая функция молекулы должна быть антисимметричной по отношению к перестановке двух протонов. Колебательные и электронные части волновой функции молекулы в основном состоянии симметричны. Спиновая часть волновой функции ортоводорода симметрична относительно этого обмена; тогда вращательная часть должна быть антисимметричной. Известно, что вращательная часть волновой функции является симметричной или антисимметричной в зависимости от того, является ли j четным или нечетным. Отсюда видно, что, согласно принципу Паули, для ортоводорода возможны нечетные j . Спиновая часть волновой функции параводорода антисимметрична, так что вращательная часть волновой функции должна быть симметричной и j может принимать только четные значения.

Если разбить статистическую сумму на части, соответствующие орто- и параводороду, то мы получим

$$Z_o = \sum_{\text{нечет. } j} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/\tau}, \quad (17.20)$$

$$Z_p = \sum_{\text{чет. } j} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/\tau}. \quad (17.21)$$

Так как статистический вес молекул ортоводорода $(2I + 1)$ в 3 раза больше, чем молекул параводорода, то полную статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = 3Z_o + Z_p. \quad (17.22)$$

Это будет точная статистическая сумма, отнесенная к одной молекуле, если предположить, что система, как всегда, находится в состоянии полного теплового равновесия (т. е. в равновесии независимо от того, идет превращение ортоводорода в параводород или какая-либо еще реакция или не идет во время нашего наблюдения). Тогда это рассмотрение применимо при любых температурах, даже при низких температурах, когда газ должен быть полностью параводородом. В противоположном предельном случае полного запрещения реакции превращения ортоводорода в параводород молекулы орто- и параводорода должны рассматриваться как совершенно различные, и статистическая сумма Z , определяемая формулой (17.22), неприменима, потому что в этом случае мы должны иметь дело с произведением (а не суммой) статистических сумм различных молекул, образующим полную статистическую сумму. При очень низких температурах газ в состоянии равновесия будет находиться в основном вращательном состоянии с $j = 0$, так что он будет полностью параводородом. Однако пока мы не нарушим равновесия между молекулами орто- и параводорода, можно свободно пользоваться при низких температурах отношением 3 : 1 для чисел молекул орто- и параводорода. Теплоемкость при этих условиях будет равна

$$C_v = \frac{3}{4} C_{vo} + \frac{1}{4} C_{vp}. \quad (17.23)$$

Это выражение согласуется с соответствующими экспериментами.

Задача 17.1. Найти вращательную статистическую сумму дейтерия (D_2), ядерный спин которого равен 1.

Задача 17.2. Найти выражение для равновесного отношения чисел молекул орто- и параводорода при любых температурах.

§ 18. Термодинамическая и статистическая теория процессов намагничивания¹⁾

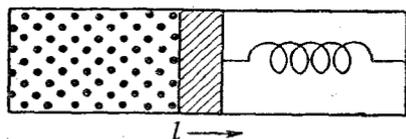
При формулировке первого начала термодинамики для магнитной системы в литературе имеется много путаницы. Обычно пользуются двумя следующими формулами:

$$(A) \quad dQ = dU_A + \mathfrak{M} dH, \quad (18.1)$$

или

$$(B) \quad dQ = dU_B - H d\mathfrak{M}, \quad (18.2)$$

где \mathfrak{M} — магнитный момент. Оба эти соотношения правильны; различие между ними состоит лишь в том, что в (A) и в (B)



Фиг. 11. Газ, заключенный в одной части цилиндра с помощью поршня, находящегося под действием пружины.

величина dU определена для различных термодинамических систем. Мы увидим, что в (A) член dU_A не включает энергию поля как энергию части термодинамической системы, тогда как член dU_B в (B) включает энергию поля.

Указанное различие можно проиллюстрировать на простом примере, предложенном Перселлом. Рассмотрим газ, заполняющий часть объема цилиндра, ограниченную с одной стороны поршнем (фиг. 11), на который действует сжатая пружина с силой $F = pA$, где p — давление, а A — площадь поршня. При малых отклонениях поршня от исходного положения силу F можно считать постоянной.

Если рассматривать газ как термодинамическую систему, то при его нагревании будем иметь

$$dQ = dU_{\text{газ}} + F dl, \quad (18.3)$$

где $F dl$ — работа, совершаемая газом над пружиной при еще большем ее сжатии. Такое разделение системы (на газ и пружину) соответствует вышеуказанному случаю (A). Мы можем, однако, рассматривать в качестве термодинамической

¹⁾ См. [24—27]. (См. также С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, М. — Л., 1948. — Прим. ред.)

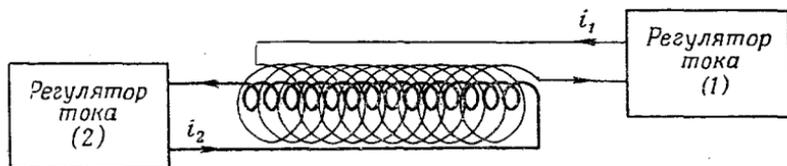
системы газ и пружину вместе. Тогда внешняя работа не совершается и, следовательно,

$$dQ = dU_{\text{газ.}} + dU_{\text{пруж.}} \quad (18.4)$$

Это соотношение согласуется с (18.3), потому что

$$dU_{\text{пруж.}} = F dl. \quad (18.5)$$

Мы видим, что два способа разбиения внутренней энергии системы, представленные формулами (18.3) и (18.4), приводят к одинаковым термодинамическим следствиям; все различие сводится просто к вопросу удобства „бухгалтерского“ подсчета.



Фиг. 12. Пара длинных коаксиальных соленоидов круглого сечения.

Регулирующие устройства должны обеспечивать нужное постоянство тока.

Вернемся теперь к задаче о магнитной энергии. Рассмотрим (фиг. 12) два коаксиальных соленоида круглого сечения, длина которых достаточно велика по сравнению с диаметром их сечения.

Ток i_1 , текущий во внешнем соленоиде, создает внутри него однородное магнитное поле

$$H_1 = \frac{4\pi n_1 i_1}{c}; \quad (18.6)$$

здесь n_1 — число витков на единицу длины соленоида. Энергия магнитного поля внешнего соленоида равна

$$U_1 = \frac{1}{8\pi} H_1^2 \Omega_1, \quad (18.7)$$

где Ω_1 — объем соленоида.

Ток i_2 , текущий во внутреннем соленоиде, создает однородное магнитное поле

$$H_2 = \frac{4\pi n_2 i_2}{c}. \quad (18.8)$$

Энергия магнитного поля, создаваемого самим внутренним соленоидом, равна

$$U_2 = \frac{1}{8\pi} H_2^2 \Omega_2. \quad (18.9)$$

Когда токи i_1 и i_2 текут одновременно, поле во внутреннем соленоиде равно $H_1 + H_2$; поле в объеме $\Omega_1 - \Omega_2$ между двумя соленоидами остается равным H_1 . Полная энергия магнитного поля, создаваемого обоими соленоидами, равна

$$\begin{aligned} U_{\text{полн.}} &= \frac{1}{8\pi} [H_1^2 (\Omega_1 - \Omega_2) + (H_1 + H_2)^2 \Omega_2] = \\ &= U_1 + U_2 + \frac{1}{4\pi} H_1 H_2 \Omega_2. \end{aligned} \quad (18.10)$$

Последний член в правой части (18.10) равен энергии взаимодействия U_{12} между соленоидами.

Внутренний соленоид можно рассматривать как цилиндрический образец из магнитного материала с намагниченностью

$$M = \frac{H_2}{4\pi}, \quad (18.11)$$

так что энергию взаимодействия U_{12} можно записать в виде

$$U_{12} = H_1 \mathfrak{M}, \quad (18.12)$$

где $\mathfrak{M} = \Omega_2 M$ — магнитный момент. Формулу (18.12) легко обобщить; запишем ее в виде

$$U_{12} = H_1 \cdot \mathfrak{M}. \quad (18.13)$$

Определим теперь работу, совершаемую регуляторами (или стабилизаторами) тока. Если ток i_1 поддерживается постоянным в то время, как создается магнитный момент \mathfrak{M} , то i_1 будет совершать работу против электродвижущей силы обратного направления

$$V = - \frac{1}{c} \frac{d\varphi}{dt}, \quad (18.14)$$

где φ — магнитный поток. При постоянном значении тока i_1 работа дается выражением

$$- i_1 \int V dt = \frac{i_1 n_1 l}{c} \Delta\varphi = \frac{4\pi i_1 n_1}{c} \Delta\mathfrak{M} = H_1 \Delta\mathfrak{M}. \quad (18.15)$$

Подобным же образом находим, что если поддерживать постоянным магнитный момент \mathfrak{M} при изменяющейся напряженности поля H_1 , то работа второго регулятора тока (i_2) будет равна $\mathfrak{M} \Delta H_1$. Выражение для полной работы имеет вид

$$\Delta(H_1 \mathfrak{M}) = H_1 \Delta \mathfrak{M} + \mathfrak{M} \Delta H_1. \quad (18.16)$$

Вернемся теперь к формулировкам (18.1) и (18.2) первого начала термодинамики. Из (18.13) мы видим, что энергия взаимодействия намагниченности с полем равна $\mathbf{H} \cdot \mathfrak{M}$. Если U_B определено с учетом этой энергии, как части полной энергии системы, в то время как в U_A эта энергия не учитывается, то мы будем иметь

$$U_A = U_B - \mathbf{H} \cdot \mathfrak{M}. \quad (18.17)$$

В случае (B) работа, совершаемая извне над системой, согласно (18.15), равна $\mathbf{H} \cdot d\mathfrak{M}$ (она совершается первым регулятором тока). Поэтому

$$dU_B = dQ + \mathbf{H} \cdot d\mathfrak{M}. \quad (18.18)$$

Но в силу соотношения (18.17) имеем

$$dU_A = dU_B - \mathbf{H} \cdot d\mathfrak{M} - \mathfrak{M} \cdot d\mathbf{H}, \quad (18.19)$$

так что

$$dU_A = dQ - \mathfrak{M} \cdot d\mathbf{H}. \quad (18.20)$$

Если магнитный момент все время параллелен полю, то в случае (A) для магнитных систем можно переписать все полученные выше термодинамические соотношения, заменив и в этих соотношениях давление p и объем V соответственно магнитным моментом \mathfrak{M} и полем H , т. е.

$$\begin{aligned} p &\rightarrow \mathfrak{M}, \\ V &\rightarrow H. \end{aligned} \quad (18.21)$$

Следует заметить, что при такой замене меняются роли интенсивных и экстенсивных термодинамических переменных. Для случая (A) мы имеем:

$$\text{энтальпия} \quad H \equiv U + \mathfrak{M} \cdot \mathbf{H}, \quad (18.22)$$

$$\text{свободная энергия Гельмгольца} \quad F \equiv U - \tau\sigma, \quad (18.23)$$

$$\text{свободная энергия Гиббса} \quad G \equiv U - \tau\sigma + \mathfrak{M} \cdot \mathbf{H}. \quad (18.24)$$

Гамильтониан *вещества* даст нам собственные значения энергии, с помощью которых после усреднения по соответствующему ансамблю можно вычислить энергию U_A . Собственные значения энергии, конечно, непосредственно связаны со спектроскопическими частотами и по этой причине величину U_A часто называют „спектроскопической энергией“ системы. Ее можно непосредственно вычислить обычным путем с помощью статистической суммы

$$Z = \sum e^{-E_i(H)/\tau}, \quad (18.25)$$

где $E_i(H)$ — собственное значение гамильтониана $\mathcal{H}(H)$, так как гамильтониан вещества зависит обычным образом от напряженности магнитного поля. Часто предпочитают иметь дело именно с энергией U_A , поскольку она непосредственно связана с обычной статистической суммой.

Ниже будет показано, что если идеальный парамагнетик намагничен адиабатически, то

$$U_A(H) = U_A(0) - \mathfrak{M} \cdot H; \quad (18.26)$$

это не является совершенно удивительным, поскольку для системы изолированных постоянных диполей имеет место соотношение

$$E_i(H) = E_i(0) - \mu_i \cdot H, \quad (18.27)$$

где μ_i — магнитный момент i -го состояния диполя. Магнитный момент может быть определен по формуле

$$\mathfrak{M} = \tau \frac{\partial}{\partial H} \ln Z, \quad (18.28)$$

поскольку

$$\tau \frac{\partial}{\partial H} \ln \sum e^{-[E_i(0) - \mu_i H]/\tau} = \frac{\sum \mu_i e^{-[E_i(0) - \mu_i H]/\tau}}{Z}. \quad (18.29)$$

Одной из особенностей определения U_B является то, что для идеального парамагнетика эта величина не зависит от магнитного поля при постоянной температуре. Этот факт позволяет использовать полезную аналогию с выражением для энергии идеального газа. Идеальный парамагнетик определяется как система, у которой намагниченность является функцией только отношения H/T ; такая функциональная зависимость часто обнаруживается для изолированных систем

невзаимодействующих спинов. Из соотношения (18.18) находим

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_\tau = H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau + \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_\tau, \quad (18.30)$$

где все экстенсивные величины отнесены к единице объема (M — намагничённость). Теперь из термодинамического соотношения Максвелла получаем [см. (18.21)]

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_\tau = \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H; \quad (18.31)$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_\tau = \tau \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H + H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau. \quad (18.32)$$

Если $M = f(H/\tau)$, то

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H = -H \frac{f'}{\tau^2}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau = \frac{f'}{\tau}. \quad (18.33)$$

Таким образом, для идеального парамагнетика из соотношения (18.32) получаем

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_\tau = 0, \quad (18.34)$$

а из соотношения (18.17) находим

$$U_A(H) = U_A(0) - H \cdot \mathfrak{M}. \quad (18.35)$$

так как $U_A(0) = U_B(0) = U_B(H)$.

Теорема Бора — Ван-Леевен¹⁾

Эта замечательная теорема утверждает, что, согласно классической больцмановской статистике, магнитная восприимчивость любой *чисто* классической динамической системы равна нулю. В книге Ван-Флека [26] приводятся несколько доказательств теоремы Бора — Ван-Леевен, но суть доказательства последней можно изложить весьма кратко. Не уменьшая общности, можно ограничиться выбором декартовых

¹⁾ Обобщение этой теоремы дано Я. П. Терлецким [см. ЖЭТФ, 9,796 (1939)]. — *Прим. ред.*

координат. Магнитное поле входит в гамильтониан только через члены вида

$$\frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2, \quad (18.36)$$

как это было показано в (1.28); здесь \mathbf{p} — канонический импульс, \mathbf{A} — векторный потенциал. Канонический импульс в магнитном поле есть

$$p_x = M \frac{dx}{dt} + \frac{e}{c} A_x, \quad (18.37)$$

так что выражение (18.36) можно записать в виде

$$\frac{1}{2} M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad (18.38)$$

где магнитное поле уже не входит. Таким образом, полную статистическую сумму можно преобразовать к форме, не содержащей магнитного поля; легко показать также, вычислив якобиан преобразования, что элемент объема фазового пространства инвариантен относительно преобразования $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (e\mathbf{A}/c)$. Отсюда следует, что энергия системы не зависит от магнитного поля, а следовательно, и магнитный момент системы должен быть равен нулю.

Как применить теорему Бора — Ван-Леевен к системе, атомы которой обладают спиновым моментом $I\hbar$? Такая система, как это предсказывает теорема, обычно парамагнитна, а не немагнитна. Эта дилемма легко разрешается, если вспомнить, что классические системы не обладают определенными квантованными спинами. Квантованием спина мы нарушаем требование, что рассмотрение должно быть чисто классическим, в противном случае эта теорема неприменима.

Общая теорема о восприимчивости (для слабых полей)

Теорема о восприимчивости, сформулированная Кирквудом, Фрелихом и Прайсом, является интересным примером применения статистических методов. Будем классифицировать энергетические уровни E_i чисто парамагнитной системы в соответствии с собственными значениями m опе-

ратора z -й компоненты магнитного момента системы \mathfrak{M}_z . Диамагнитными эффектами будем при этом пренебрегать. Тогда

$$Z = \sum_m Z_m, \quad (18.39)$$

где

$$Z_m = \sum e^{-E/\tau} \quad (18.40)$$

является статистической суммой Z_m , взятой только по состояниям с моментом m . В слабом поле H , направленном вдоль оси z , энергия состояния равна $E(0) - mH$, если пренебречь малыми эффектами порядка H^2 . Тогда

$$Z_m(H) = Z_m(0) e^{mH/\tau} \quad (18.41)$$

и

$$Z(H) = \sum_m Z_m(0) e^{mH/\tau}. \quad (18.42)$$

Таким образом,

$$\overline{\mathfrak{M}}_z = \sum_m \frac{mZ_m(H)}{Z(H)}. \quad (18.43)$$

В слабых полях

$$e^{mH/\tau} \approx 1 + \frac{mH}{\tau} + \dots \quad (18.44)$$

и

$$\sum_m mZ_m(H) \approx \sum_m \left[mZ_m(0) + \frac{m^2H}{\tau} Z_m(0) + \dots \right]. \quad (18.45)$$

В этом соотношении первый член в правой части равен нулю вследствие нечетности относительно m . Тогда, сохраняя лишь члены, линейные по H , получаем

$$\overline{\mathfrak{M}}_z = \sum_m \frac{(Hm^2/\tau) Z_m(0)}{Z(0)}. \quad (18.46)$$

Следовательно, восприимчивость единицы объема при $H = 0$ равна

$$\chi = \frac{\overline{M}_z}{H} = \frac{\overline{M}_z^2}{\tau}. \quad (18.47)$$

В этом и состоит теорема.

Для элементарного приложения этой теоремы можно воспользоваться уравнением Ланжевена — Бриллюэна для

восприимчивости. Пусть μz_n есть z -компонента магнитного момента атома n , где z_n имеет собственные значения ± 1 для случая спина $1/2$. Тогда

$$M_z^2 = \mu^2 \left(\sum_n z_n^2 + \sum_{m, n}' z_m z_n \right) = N \mu^2, \quad (18.48)$$

так как

$$\overline{z_m z_n} = \delta_{mn}, \quad (18.49)$$

если спины различных атомов не коррелируют в нулевом поле. Таким образом, из равенств (18.47) и (18.48) получаем известный результат

$$\chi = \frac{N \mu^2}{T}. \quad (18.50)$$

Теорема имеет нетривиальные приложения, когда в системе имеют место взаимодействия, зависящие от спина, которые приводят к корреляциям спинов соседних атомов

Квантовомеханические замечания

Рассмотрим гамильтониан

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (18.51)$$

Оператор магнитного момента определяется выражением

$$\mu_z = \frac{e}{2c} (x v_y - y v_x). \quad (18.52)$$

Теперь докажем, что в представлении, в котором энергия диагональна, среднее значение магнитного момента определяется формулой

$$\langle n | \mu_z | n \rangle = - \frac{\partial E_n}{\partial H_z}. \quad (18.53)$$

Удобно выбрать векторный потенциал в следующем виде:

$$A_x = - \frac{1}{2} H y, \quad A_y = \frac{1}{2} H x, \quad A_z = 0. \quad (18.54)$$

Тогда по определению канонического магнитного момента получаем

$$\begin{aligned} - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H} &= - \frac{1}{m} \left(p_x + \frac{eH}{2c} y \right) \left(\frac{e y}{2c} \right) + \frac{1}{m} \left(p_y - \frac{eH}{2c} x \right) \left(\frac{e x}{2c} \right) = \\ &= \frac{e}{2c} (x v_y - y v_x). \end{aligned} \quad (18.55)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned}\mu_z &= -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H} = \frac{e}{2mc} (xp_y - yp_x) - \frac{e^2 H}{4mc^2} (x^2 + y^2) = \\ &= \frac{e}{2mc} L_z - \frac{e^2 H}{4mc^2} (x^2 + y^2),\end{aligned}\quad (18.56)$$

где в правой части последнего равенства мы имеем соответственно парамагнитную и диамагнитную слагающие магнитного момента. Наконец, по теореме Фейнмана имеем

$$-\frac{\partial E_n}{\partial H} = \langle n | -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H} | n \rangle = \langle n | \mu_z | n \rangle. \quad (18.57)$$

Этот вывод является строгим доказательством соотношения (18.28). Заметим, что мы можем записать

$$\mu = \tau \frac{\partial}{\partial H} \ln (\text{Sp} e^{-\mathcal{E}/\tau}), \quad (18.58)$$

где символ Sp означает след (или шпур)¹⁾.

Задача 18.1. Показать, что намагниченность идеального парамагнетика постоянна, если магнитное поле изменяется адиабатически.

Задача 18.2. а) Найти выражение для энтропии намагничивания $S(H, T) - S(0, T)$, если $M = f(H/T)$.

б) Определить энтропию намагничивания, когда $M = CH/T$, где C — постоянная Кюри.

Задача 18.3. Показать, что для электрической поляризации энергия взаимодействия (18.13) становится равной $U_{12} = -E_1 \cdot \mathcal{P}$; найти выражение для dU_A .

Задача 18.4. Система независимых сферических частиц-пылинок, каждая из которых несет на своей поверхности электрический заряд Q , находится в тепловом равновесии в магнитном поле H в межзвездном пространстве. Найти классическое выражение для среднего по ансамблю значения компоненты магнитного момента, направленной вдоль поля.

§ 19. Распределение Ферми — Дирака

Рассмотрим систему независимых невзаимодействующих тождественных частиц, заполняющих общий объем и подчиняющихся антисимметричной статистике (т. е. имеющих полу-

¹⁾ След оператора (матрицы) есть сумма всех его диагональных элементов. — *Прим. ред.*

целый спин, благодаря чему, согласно принципу Паули, полная волновая функция системы антисимметрична относительно перестановки любых двух частиц). Так как частицы предполагаются невзаимодействующими, удобно исследовать эту систему, рассматривая энергетические состояния ϵ_i одной частицы в объеме V . Определим систему заданием чисел частиц n_i , находящихся в собственных состояниях с энергиями ϵ_i . Будем классифицировать ϵ_i так, чтобы индекс i обозначал отдельное состояние, но не системы вырожденных состояний, имеющих одну и ту же энергию.

В данной модели, согласно принципу Паули, возможны только два значения $n_i = 0, 1$. Это — элементарная формулировка принципа Паули, а именно: данное состояние не может быть занято больше чем одной тождественной частицей.

Статистическая сумма системы имеет вид

$$Z = \sum_{\{n_i\}} e^{-\sum n_i \epsilon_i / \tau}, \quad (19.1)$$

причем $\sum_i n_i = N$. Заметим, что суммирование в показателе степени проводится по всем одночастичным состояниям системы; символ $\{n_i\}$ обозначает возможный набор значений n_i , а символ $\sum_{\{n_i\}}$ — суммирование по всем таким наборам.

Каждое n_i может быть нулем или единицей. Рассмотрим в качестве примера систему с двумя состояниями ϵ_1 и ϵ_2 . Суммирование в показателе степени приводит к следующему выражению:

$$e^{-(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2) / \tau},$$

тогда суммирование по $\{n_i\}$ даст

$$Z = e^{-(0 \cdot \epsilon_1 + 0 \cdot \epsilon_2) / \tau} + e^{-(1 \cdot \epsilon_1 + 0 \cdot \epsilon_2) / \tau} + e^{-(0 \cdot \epsilon_1 + 1 \cdot \epsilon_2) / \tau} + e^{-(1 \cdot \epsilon_1 + 1 \cdot \epsilon_2) / \tau}. \quad (19.2)$$

Здесь еще не учтено требование, что $n_1 + n_2 = N$. Если принять $N = 1$, то получим

$$Z = e^{-\epsilon_1 / \tau} + e^{-\epsilon_2 / \tau}. \quad (19.3)$$

Для систем из многих частиц и с многими состояниями трудно аналитически учесть дополнительное условие $\sum n_i = N$. Дарвин и Фаулер развили метод решения этой задачи,

однако мы не будем его рассматривать, так как он изложен в книгах Фаулера [3], Шредингера [13] и Тер-Хаара [6]. Удобнее пользоваться большим каноническим распределением, для которого это условие отсутствует. Мы имеем для большой статистической суммы

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_i\}} e^{(\mu \sum n_i - \sum n_i \varepsilon_i)/\tau} = \sum_{\{n_i\}} e^{\sum (\mu - \varepsilon_i) n_i/\tau}, \quad (19.4)$$

или

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i e^{(\mu - \varepsilon_i) n_i/\tau}. \quad (19.5)$$

Нетрудно показать, что в формуле (19.5) можно поменять порядок суммирования (\sum) и вычисления произведения (\prod). Заметим, что при этом суммирование по $\{n_i\}$ заменяется суммированием по $n_i = 0, 1$. Каждый член, который встречается при одном порядке суммирования и вычисления произведения, будет встречаться и при другом. Это нелегко видеть сразу, но это действительно так. Тогда

$$\mathcal{Z} = \prod_i \sum_{n_i=0,1} e^{(\mu - \varepsilon_i) n_i/\tau} = \prod_i \sum_{n_i=0,1} x_i^{n_i}, \quad (19.6)$$

где

$$x_i = e^{(\mu - \varepsilon_i)/\tau}. \quad (19.7)$$

Далее, согласно определению большой статистической суммы

$$\mathcal{Z} = e^{-\Omega/\tau} = \sum_N e^{(\mu N - E)/\tau}, \quad (19.8)$$

имеем

$$\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z} = -\tau \sum_i \ln \left(\sum_{n_i} x_i^{n_i} \right) = \sum_i \Omega_i. \quad (19.9)$$

где

$$\Omega_i = -\tau \ln \sum_{n_i} x_i^{n_i}. \quad (19.10)$$

При n_i , ограниченных значениями 0 и 1, получаем

$$\Omega_i = -\tau \ln (1 + x_i). \quad (19.11)$$

Тогда

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} = - \sum_i \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} \right). \quad (19.12)$$

Сравнивая (19.12) с равенством $\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i$, естественно положить, что

$$\bar{n}_j = - \frac{\partial \Omega_j}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/\tau} + 1}. \quad (19.13)$$

Этот основной результат можно доказать и непосредственно. По определению среднего значения имеем

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_{\{n_i\}} n_j e^{\sum (\mu - \epsilon_i) n_i / \tau}}{\sum_{\{n_i\}} e^{\sum (\mu - \epsilon_i) n_i / \tau}}. \quad (19.14)$$

Полученное соотношение можно упростить, используя формулу (19.6):

$$\bar{n}_j = \frac{x_j \prod_{i \neq j} (1 + x_i)}{\prod_i (1 + x_i)} = \frac{x_j}{1 + x_j}, \quad (19.15)$$

или

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/\tau} + 1}. \quad (19.16)$$

Таким образом, мы снова получили формулу (19.13). Это и есть функция распределения Ферми — Дирака. Последнюю часто записывают в другом виде

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/\tau} + 1}. \quad (19.17)$$

Здесь $f(\epsilon)$ — вероятность того, что состояние с энергией ϵ занято. При выводе подразумевается, что μ есть химический потенциал. Часто μ называют *уровнем Ферми*, или, для газа свободных электронов, *энергией Ферми* E_F .

Классический предел.

При достаточно большом значении энергии ϵ будем иметь

$$\frac{\epsilon - \mu}{\tau} \gg 1,$$

и в этом предельном случае

$$f(\epsilon) \approx e^{(\mu - \epsilon)/\tau}. \quad (19.18)$$

А это есть уже известное нам распределение Больцмана. „Хвост“ распределения Ферми — Дирака в области высоких энергий аналогичен распределению Больцмана.

Распределение Больцмана приближенно применимо для всех значений энергии $\epsilon \geq 0$, если выполняется неравенство

$$e^{-\mu/\tau} \gg 1. \quad (19.19)$$

В классическом пределе имеет место формула (9.24) для идеального газа:

$$e^{-\mu/\tau} = \frac{V}{N\lambda^3}. \quad (19.20)$$

Таким образом, из (19.20) легко видеть, что объем, приходящийся на одну частицу, должен быть гораздо больше, чем объем, соответствующий длине „тепловой“ волны де-Бройля ($\sim \lambda^3$), чтобы реализовался классический предельный случай.

В классическом случае получаем следующую формулу для $e^{-\mu/\tau}$:

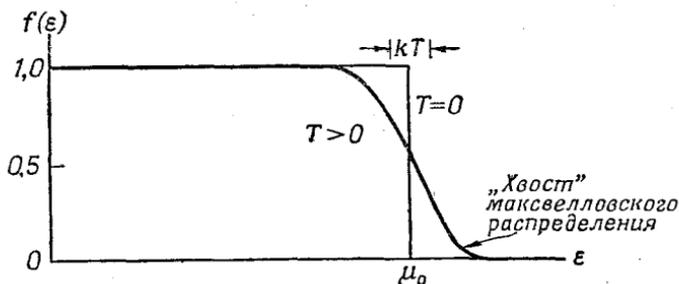
$$e^{-\mu/\tau} = \frac{0,026 M^{3/2} T^{5/2}}{p}, \quad (19.21)$$

где M — молекулярный вес в атомных единицах (атомный вес $O^{16} = 16$), а p — давление в атмосферах. Для воздуха при нормальных температуре и давлении правая часть (19.21) равна $\sim 10^6$, так что классическое приближение вполне применимо. Для газообразного гелия при температуре $4^\circ K$ и давлении 1 атм эта величина равна $\sim 7,5$ и классическое приближение не является надежным. Для электронов в металле при температуре $300^\circ K$ значение $\exp[-\mu/\tau]$ равно $\sim 10^{-4}$ и классическое приближение совершенно незаконно. В этом случае формула (19.21) не может быть использована для вычисления химического потенциала μ ; она используется лишь как указание на неприменимость классического распределения. Когда классическое приближение неприменимо, говорят, что распределение является *вырожденным*.

Свойства распределения Ферми — Дирака

Зависимость функции распределения (19.17) от энергии для вырожденного ферми-газа показана на фиг. 13 для $T = 0$ и для $T \ll T_F \equiv \mu/k \equiv E_F/k$. Температура Ферми T_F и энер-

гия Ферми E_F определяются из написанных выше равенств. Заметим, что $f = 1/2$ при $\varepsilon = \mu$. Для $T = 0$ распределение резко обрывается при $\varepsilon = \mu$, но при конечной температуре распределение в этой области становится размытым и имеющим ширину порядка нескольких kT . При высоких энергиях ($\varepsilon - \mu \gg \tau$) распределение принимает вид классического распределения.



Фиг. 13. Функция распределения Ферми — Дирака при температуре абсолютного нуля и при низких температурах ($kT \ll \mu$).

Показана энергия Ферми μ_0 при $T=0$; энергия Ферми при низких температурах будет очень слабо отличаться от μ_0 .

Химический потенциал является функцией температуры, хотя при низких температурах в случае идеального ферми-газа температурной зависимостью μ часто можно пренебречь. Определение зависимости $\mu(\tau)$ обычно является наиболее утомительной стадией решения статистической задачи, особенно в задачах об ионизации. Заметим, что μ по существу является нормировочным параметром и его значение можно определить по заданному полному числу частиц. Важным аналитическим свойством функции f при низких температурах является то, что ее производная $-(\partial f/\partial \varepsilon)$ приближенно является δ -функцией. Запишем основное свойство δ -функции Дирака:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(x - a) dx = F(a). \quad (19.22)$$

Рассмотрим далее интеграл

$$\int_0^{\infty} F(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon.$$

В случае низких температур $-(\partial f/\partial \epsilon)$ очень велико при $\epsilon \approx \mu$ и мало при всех остальных значениях ϵ . Если $F(\epsilon)$ не меняется быстро в этом промежутке, мы можем заменить его на $F(\mu)$, и указанный интеграл будет равен

$$F(\mu) \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon = F(\mu) [f(\epsilon)]_{\infty}^0 = F(\mu) f(0). \quad (19.23)$$

Но при низких температурах $f(0) \approx 1$, так что

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \approx F(\mu). \quad (19.24)$$

Таким образом, получается результат, аналогичный (19.22).

Задача 19.1. Используя соотношение (14.26)

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} \right)_{V, \mu}$$

и формулу (19.11)

$$\Omega_i = -\tau \ln [1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/\tau}],$$

показать, что для случая фермионов справедливо следующее выражение для энтропии:

$$\sigma = - \sum_j [n_j \ln n_j + (1 - n_j) \ln (1 - n_j)]. \quad (19.25)$$

§ 20. Теплоемкость свободного электронного газа при низких температурах

Если рассматривать электроны проводимости в металле как классический электронный газ, то, согласно закону равномерного распределения энергии по степеням свободы, они давали бы добавочный вклад в теплоемкость металла, равный $\frac{3}{2} Nk$. В действительности вклад электронов в теплоемкость металла при комнатной температуре оказывается всего лишь порядка 1% ее классического значения. Кроме того, наблюдаемая электронная часть теплоемкости металла не является независимой от температуры, но изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре. Эти факты, совершенно необъяснимые в рамках классической теории,

находятся в хорошем общем согласии с квантовой статистической механикой.

Приведем прежде всего простое качественное объяснение температурной зависимости внутренней энергии и теплоемкости вырожденного ферми-газа. Выше, в связи с кривой фиг. 13, уже отмечалось, что распределение Ферми размыто в интервале шириной $\sim kT$ вблизи энергии Ферми. Это означает, что часть электронов $\sim N(T/T_F)$ из их общего числа N изменяет свою энергию при нагревании газа от абсолютного нуля до температуры T . Среднее значение возрастания энергии для каждого из электронов этой группы есть $\sim kT$, так что зависящая от температуры часть энергии электронного газа равна

$$U(T) \approx \frac{NkT^2}{T_F}, \quad (20.1)$$

а теплоемкость

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{NkT}{T_F}. \quad (20.2)$$

Электронная теплоемкость большинства металлов действительно линейно зависит от T , как это предсказывает формула (20.2). Оценим теперь величину температуры Ферми (температура вырождения) T_F . Используя соотношение (20.23), которое будет получено ниже, находим

$$E_F = kT_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \approx \frac{(10^{-27})^2}{10^{-27}} (10^{24})^{2/3} \approx 10^{-11} \text{ эрг}. \quad (20.3)$$

Здесь для числа электронов в 1 см^3 принято значение $N = 10^{23}$. Таким образом, для T_F получаем

$$T_F \sim 10^5 \text{ }^\circ\text{К}. \quad (20.4)$$

Такое высокое значение температуры вырождения объясняет, согласно (20.2), малую величину электронного вклада в теплоемкость нормальных металлов.

Проведем теперь строгий расчет линейного члена в теплоемкости свободного электронного газа, используя метод, предложенный Бланкенбеклером ¹⁾. Рассмотрим функцию

$$f(x - y) = \frac{1}{e^{(x-y)} + 1}. \quad (20.5)$$

¹⁾ См. [28]; обычный вывод дан в книге [23], гл. 10.

Нам нужно вычислить интеграл вида

$$\mathcal{J}(y) = \int_0^{\infty} h(x) f(x-y) dx, \quad (20.6)$$

т. е. мы хотим проинтегрировать функцию $h(x)$ по распределению Ферми $f(x-y)$. Введем неопределенный интеграл

$$H(x) = \int h(x) dx \quad (20.7)$$

и проинтегрируем (20.6) по частям

$$\mathcal{J}(y) = [H(x)f(x-y)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} H(x)f'(x-y) dx. \quad (20.8)$$

Введем обозначение $x' = x - y$; тогда (20.8) примет вид

$$\mathcal{J}(y) = [H(x)f(x-y)]_0^{\infty} - \int_{-y}^{\infty} H(x'+y)f'(x') dx'. \quad (20.9)$$

Введем также сокращенное операторное обозначение

$$\delta = \frac{\partial}{\partial y}. \quad (20.10)$$

Тогда разложение функции $H(x'+y)$ в ряд Тейлора вблизи точки $x' = 0$ будет иметь вид

$$H(x'+y) = H(y) + x'\delta H(y) + \frac{(x'\delta)^2}{2!} H(y) + \dots = e^{x'\delta} H(y). \quad (20.11)$$

Предположим теперь, что нижний предел $-y$ в интеграле (20.9) можно заменить на $-\infty$. Это предположение означает, что величина $-(\partial f/\partial \epsilon)$ должна быть очень мала при отрицательных значениях ϵ . При температурах $\tau \ll \mu$ это предположение очень хорошо выполняется. Далее, мы интересуемся главным образом функциями $H(x)$, которые равны нулю при $x=0$. Тогда, используя (20.9) и (20.11), получаем

$$\mathcal{J}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx' e^{x'}}{(e^{x'} + 1)^2} e^{x'\delta} H(y). \quad (20.12)$$

Введя обозначение $\eta = e^{x'}$, запишем (20.12) в форме

$$\mathcal{J}(y) = \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\delta}}{(\eta + 1)^2} H(y). \quad (20.13)$$

Интеграл по η является бета-функцией Эйлера, которую (используя известное соотношение) можно выразить через Γ -функции, а именно:

$$\frac{\Gamma(1 + \delta)\Gamma(1 - \delta)}{\Gamma(2)} = \pi\delta \operatorname{cosec}(\pi\delta). \quad (20.14)$$

Разлагая правую часть равенства (20.14) в степенной ряд, получаем в результате

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(y) &= \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \delta^2 + \frac{7\pi^4}{3 \cdot 5!} \delta^4 + \dots \right] H(y) = \\ &= \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{7\pi^4}{3 \cdot 5!} \frac{\partial^4}{\partial y^4} + \dots \right] H(y). \end{aligned} \quad (20.15)$$

Вычислим прежде всего число частиц в системе. Это означает, что мы должны проинтегрировать по распределению Ферми—Дирака число состояний, приходящихся на единичный интервал энергий:

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (20.16)$$

где $g(\epsilon)$ — плотность состояний. Ниже будет показано, что

$$g(\epsilon) = C\epsilon^{1/2}, \quad (20.17)$$

где

$$C = (2I + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2}. \quad (20.18)$$

Поэтому из (20.6) и (20.7) при $x = \epsilon/\tau$ и $y = \mu/\tau$ имеем

$$H(x) = \int g\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) d\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) = \frac{2}{3} C\tau^{3/2}, \quad (20.19)$$

или

$$H(y) = \frac{2}{3} C\mu^{3/2}, \quad (20.20)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} H(y) = \frac{1}{2} C\mu^{-1/2}\tau^2. \quad (20.21)$$

Таким образом, из (20.15) и (20.16) получаем

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\mu} \right)^2 + \dots \right], \quad (20.22)$$

или, при $\tau = 0$,

$$N = \frac{2}{3} C \mu_0^{3/2}, \quad (20.23)$$

так что

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right]. \quad (20.24)$$

Мы видим, что энергия Ферми медленно уменьшается с ростом температуры.

Вычислим теперь энергию электронного газа. В этом случае

$$H(x) = \tau^{5/2} \int \frac{\epsilon}{\tau} g\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) d\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) = \frac{2}{5} C \epsilon^{5/2}, \quad (20.25)$$

или

$$H(y) = \frac{2}{5} C \mu^{5/2}, \quad (20.26)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} H(y) = \frac{3}{2} C \tau^2 \mu^{1/2}. \quad (20.27)$$

Следовательно,

$$U = \frac{2}{5} C \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (20.28)$$

Используя (20.23) и (20.24), получаем

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right]. \quad (20.29)$$

Это и есть искомый результат для внутренней энергии. Заметим, что различие между μ и μ_0 дает дополнительный вклад в результат (20.29). Теплоемкость с учетом лишь членов первого порядка определяется формулой

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{\tau}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F}. \quad (20.30)$$

Отсюда видно, что электронная теплоемкость в области низких температур в первом приближении действительно линейно зависит от T .

Плотность состояний

Выведем теперь выражение (20.17) для числа заключенных в интервале энергий $d\varepsilon$ состояний газа свободных частиц, обладающих спином I и массой M и занимающих объем V :

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = (2I + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (20.31)$$

Согласно § 10, число состояний одной частицы в объеме $dp_x dp_y dp_z$ пространства импульсов равно

$$\frac{(2I + 1) V dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

Число состояний частицы с импульсом в интервале между p и $p + dp$ равно

$$\frac{(2I + 1) V 4\pi p^2 dp}{h^3}.$$

Поскольку $2M\varepsilon = p^2$, а $1/2 (2M/\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon = dp$, то мы получаем формулу (20.31), т. е. искомый результат. В дальнейшем изложении этот результат будет использоваться во многих различных случаях.

Задача 20.1. Показать непосредственным вычислением, что кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу ферми-газа при абсолютном нуле температуры, равна

$$E_{\text{кин.}} = \frac{3}{5} \mu_0.$$

Задача 20.2. а) Показать непосредственным вычислением, что для ферми-газа свободных электронов имеет место следующее соотношение:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3},$$

где N есть число частиц в единице объема.

б) Найти давление электронного газа при температуре 0°K .

Задача 20.3. В металле допустимые энергетические состояния электронов образуют не континуум, а отдельные полосы, разделенные запрещенными участками. Если металл содержит N положительных ионов, то каждая полоса содержит $2N$ состояний. Обозначим энергии этих состояний через ε_i . а) Показать, что если все ε_i в полосе заняты электронами, то эти электроны при низких температурах не вносят никакого вклада в тепловые свойства металла. б) Показать, что если $2N - N'$ из этих состояний заняты,

вклад этих электронов в тепловые свойства такой же, как и газа из N' электронов в полосе с энергиями $(-\varepsilon_i)$ и химическим потенциалом $(-\mu)$, где μ — химический потенциал реальных электронов.

Задача 20.4. Пусть $g(\varepsilon)$ — плотность состояний. Показать, что теплоемкость газа фермионов при $\tau \ll \mu_0$, если даже $g(\varepsilon)$ является сложной функцией ε , дается формулой

$$C_v = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(\mu_0).$$

Задача 20.5. Показать, что парамагнитная спиновая восприимчивость свободного электронного газа не зависит от температуры, если $\tau \ll \mu_0$.

§ 21. Распределение Бозе — Эйнштейна и конденсация бозе-газа

Системы частиц с целым спином (бозоны) должны обладать симметричными волновыми функциями. Число частиц, которые могут находиться в одном и том же состоянии, не ограничено, но состояния всей системы, отличающиеся только перестановкой двух частиц, являются, конечно, тождественными и не должны учитываться как различные. Для случая бозонов мы можем воспользоваться результатами, которые были получены при выводе распределения Ферми — Дирака, а именно соотношениями (19.9) и (19.10), учтя только то, что числа заполнения n_i могут принимать любые значения:

$$n_i = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

так что

$$\Omega_i = -\tau \ln \sum_{n_j=0}^{\infty} x_i^{n_j} = -\tau \ln \frac{1}{1-x_i} = \tau \ln(1-x_i), \quad (21.1)$$

где

$$x_i = e^{(\mu-\varepsilon_i)/\tau}. \quad (21.2)$$

Тогда

$$\frac{\partial \Omega_j}{\partial \mu} = \frac{x_j}{1-x_j} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/\tau} - 1}, \quad (21.3)$$

или

$$\boxed{n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} - 1}}. \quad (21.4)$$

Плотность состояний

Выведем теперь выражение (20.17) для числа заключенных в интервале энергий $d\varepsilon$ состояний газа свободных частиц, обладающих спином I и массой M и занимающих объем V :

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = (2I + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (20.31)$$

Согласно § 10, число состояний одной частицы в объеме $dp_x dp_y dp_z$ пространства импульсов равно

$$\frac{(2I + 1) V dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

Число состояний частицы с импульсом в интервале между p и $p + dp$ равно

$$\frac{(2I + 1) V 4\pi p^2 dp}{h^3}.$$

Поскольку $2M\varepsilon = p^2$, а $1/2 (2M/\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon = dp$, то мы получаем формулу (20.31), т. е. искомый результат. В дальнейшем изложении этот результат будет использоваться во многих различных случаях.

Задача 20.1. Показать непосредственным вычислением, что кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу ферми-газа при абсолютном нуле температуры, равна

$$E_{\text{кин.}} = \frac{3}{5} \mu_0.$$

Задача 20.2. а) Показать непосредственным вычислением, что для ферми-газа свободных электронов имеет место следующее соотношение:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3},$$

где N есть число частиц в единице объема.

б) Найти давление электронного газа при температуре 0°K .

Задача 20.3. В металле допустимые энергетические состояния электронов образуют не континуум, а отдельные полосы, разделенные запрещенными участками. Если металл содержит N положительных ионов, то каждая полоса содержит $2N$ состояний. Обозначим энергии этих состояний через ε_i . а) Показать, что если все ε_i в полосе заняты электронами, то эти электроны при низких температурах не вносят никакого вклада в тепловые свойства металла. б) Показать, что если $2N - N'$ из этих состояний заняты,

вклад этих электронов в тепловые свойства такой же, как и газа из N' электронов в полосе с энергиями $(-\varepsilon_i)$ и химическим потенциалом $(-\mu)$, где μ — химический потенциал реальных электронов.

Задача 20.4. Пусть $g(\varepsilon)$ — плотность состояний. Показать, что теплоемкость газа фермионов при $\tau \ll \mu_0$, если даже $g(\varepsilon)$ является сложной функцией ε , дается формулой

$$C_v = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(\mu_0).$$

Задача 20.5. Показать, что парамагнитная спиновая восприимчивость свободного электронного газа не зависит от температуры, если $\tau \ll \mu_0$.

§ 21. Распределение Бозе — Эйнштейна и конденсация бозе-газа

Системы частиц с целым спином (бозоны) должны обладать симметричными волновыми функциями. Число частиц, которые могут находиться в одном и том же состоянии, не ограничено, но состояния всей системы, отличающиеся только перестановкой двух частиц, являются, конечно, тождественными и не должны учитываться как различные. Для случая бозонов мы можем воспользоваться результатами, которые были получены при выводе распределения Ферми — Дирака, а именно соотношениями (19.9) и (19.10), учтя только то, что числа заполнения n_i могут принимать любые значения:

$$n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

так что

$$\Omega_i = -\tau \ln \sum_{n_j=0}^{\infty} x_i^{n_j} = -\tau \ln \frac{1}{1-x_i} = \tau \ln(1-x_i), \quad (21.1)$$

где

$$x_i = e^{(\mu - \varepsilon_i)/\tau}. \quad (21.2)$$

Тогда

$$\frac{\bar{n}_j}{n_j} = -\frac{\partial \Omega_j}{\partial \mu} = \frac{x_j}{1-x_j} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/\tau} - 1}, \quad (21.3)$$

или

$$\boxed{n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/\tau} - 1}} \quad (21.4)$$

Это и есть распределение Бозе — Эйнштейна. Формулу (21.3) можно также получить непосредственно, вычисляя средние числа заполнения \bar{n}_j . Используя результаты § 19, статистическую сумму \mathcal{Z} можно записать в виде

$$\mathcal{Z} = \prod_i \sum_{n_j=0}^{\infty} x_i^{n_j}.$$

Тогда, по определению среднего значения, имеем

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_i n_i x_i^{n_j}}{\sum_i x_i^{n_j}} = x_j \frac{\partial}{\partial x_j} \ln \sum_i x_i^{n_j} = x_j \frac{\partial}{\partial x_j} \ln \frac{1}{1 - x_j}, \quad (21.5)$$

или

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/\tau} - 1} \quad (21.6)$$

в согласии с формулой (21.3).

Мы должны всегда иметь $\bar{n}_j \geq 0$, так как число частиц в каком-либо состоянии не может быть отрицательным. На основании этого требования, в силу (21.6), должно выполняться неравенство

$$e^{(\varepsilon - \mu)/\tau} \geq 1. \quad (21.7)$$

Если в качестве нуля отсчета энергии принимается состояние с наименьшей энергией, то мы должны иметь

$$\varepsilon^{-\mu/\tau} \geq 1, \quad (21.8)$$

или

$$\mu \leq 0. \quad (21.9)$$

При абсолютном нуле температуры все частицы должны находиться в основном состоянии, и мы имеем для n_0

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{e^{-\mu/\tau} - 1} = N. \quad (21.10)$$

Это удовлетворяется при

$$\mu \rightarrow -\frac{\tau}{N}. \quad (21.11)$$

Следовательно, свободная энергия Гиббса в этом предельном случае будет

$$G = N\mu = -\tau. \quad (21.12)$$

Рассмотрим теперь случай конечных температур. Пусть $g(\varepsilon) d\varepsilon$ — число состояний в интервале энергий от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Мы имеем

$$N = \sum_i \bar{n}(\varepsilon_i) \approx \int_0^{\infty} g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (21.13)$$

и

$$U = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}(\varepsilon_i) \approx \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (21.14)$$

Из § 20 известно, что

$$g(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}, \quad (21.15)$$

где

$$C = (2I + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2}. \quad (21.16)$$

При подстановке выражения для $g(\varepsilon)$, согласно (21.15), в правую часть равенства (21.13) нужно соблюдать осторожность. При высоких температурах эта подстановка не вызывает сомнений, но при низких может быть „нагромождение“ частиц в основном состоянии с $\varepsilon = 0$; тогда мы получим неправильный результат для N . Это связано с тем, что в используемом нами приближении $g(0) = 0$, тогда как в действительности имеется одно состояние с $\varepsilon = 0$. Если это одно состояние становится важным, мы должны записать

$$g(\varepsilon) = \delta(\varepsilon) + C\varepsilon^{1/2}, \quad (21.17)$$

где $\delta(\varepsilon)$ — дельта-функция Дирака. Тогда вместо (21.13) мы будем иметь

$$N \approx n(0) + \int_0^{\infty} g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (21.18)$$

Удобно $n(\varepsilon)$ записать в следующем виде:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\xi e^{\varepsilon/\tau} - 1}, \quad (21.19)$$

где $\xi = e^{\mu/\tau}$ и $0 \leq \xi \leq 1$, согласно (21.8). Если $\xi \ll 1$, то классическое распределение Больцмана является хорошим

приближением. Если же $\xi \approx 1$, то распределение вырождено и большинство частиц находится в основном состоянии.

При рассмотрении бозе-газа нам потребуется вычислить интегралы вида

$$I_s = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^s d\varepsilon}{\xi e^{\varepsilon/\tau} - 1}. \quad (21.20)$$

Мы имеем

$$\begin{aligned} I_s &= \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^s \xi e^{-\varepsilon/\tau} \left(\frac{1}{1 - \xi e^{-\varepsilon/\tau}} \right) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^s \sum_{m=1}^{\infty} \xi^m e^{-m\varepsilon/\tau} = \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \xi^m \left(\frac{\tau}{m} \right)^{s+1} \int_0^{\infty} d \left(\frac{m\varepsilon}{\tau} \right) \left(\frac{m\varepsilon}{\tau} \right)^s e^{-m\varepsilon/\tau}. \end{aligned} \quad (21.21)$$

Последний интеграл равен

$$\int_0^{\infty} u^s e^{-u} du = \Gamma(s+1), \quad (21.22)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Тогда интеграл (21.21) примет вид

$$I_s = \Gamma(s+1) \tau^{s+1} \sum_{m=1}^{\infty} \xi^m m^{-(s+1)}; \quad (21.23)$$

в частности,

$$I_{1/2} = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \tau^{3/2} F(\xi), \quad (21.24)$$

где

$$F(\xi) = \sum_1^{\infty} \frac{\xi^m}{m^{3/2}}. \quad (21.25)$$

Далее,

$$I_{3/2} = \frac{3}{4} \pi^{1/2} \tau^{5/2} H(\xi), \quad (21.26)$$

где

$$H(\xi) = \sum_1^{\infty} \frac{\xi^m}{m^{5/2}}. \quad (21.27)$$

Так как $\xi \ll 1$, эти ряды всегда сходятся. Заметим, что

$$H'(\xi) = \frac{1}{\xi} F(\xi). \quad (21.28)$$

Из соотношения (21.18) имеем

$$N = \frac{1}{e^{-\mu/\tau} - 1} + \int_0^{\infty} \frac{C\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\frac{1}{\xi} e^{\varepsilon/\tau} - 1}, \quad (21.29)$$

или, положив спин равным нулю, получим

$$N = \frac{\xi}{1 - \xi} + \frac{V}{\lambda^3} F(\xi) = N_0 + N', \quad (21.30)$$

а из соотношения (21.14) находим

$$U = \frac{3}{2} \tau \frac{V}{\lambda^3} H(\xi). \quad (21.31)$$

Здесь

$$N_0 = \frac{\xi}{1 - \xi} \quad (21.32)$$

есть число частиц в основном состоянии, а

$$N' = \frac{V}{\lambda^3} F(\xi) \quad (21.33)$$

— число частиц в возбужденных состояниях.

При высоких температурах $\xi \ll 1$, и мы получаем обычное классическое выражение для энергии

$$U \approx \frac{3}{2} N \tau \frac{H(\xi)}{F(\xi)} \approx \frac{3}{2} N \tau, \quad (21.34)$$

как это видно из разложений (21.25) и (21.27).

Конденсация бозонов

Рассмотрим соотношение (21.30) в квантовой области. При $\xi = 1$ мы имеем

$$F(1) = \sum_m m^{-3/2} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612, \quad (21.35)$$

где ζ — дзета-функция Римана. Если N_0 — большое число (что имеет место при низких температурах), то величина ξ должна быть очень близка к 1 и число частиц в возбужденных

состояниях будет приближенно даваться формулой (21.33) при $F(\xi) = F(1)$

$$N' = 2,612 \frac{V}{\lambda^3}. \quad (21.36)$$

Необходимо заметить, что формула (21.36) дает верхний предел числа частиц в состояниях, отличных от основного, при температуре, при которой вычислено λ . Если N заметно больше N' , то N_0 должно быть большим и число частиц в возбужденных состояниях должно приближаться к значению, даваемому формулой (21.36).

Определим температуру T_0 так, чтобы

$$N \equiv 2,612 \frac{V}{\lambda_0^3}, \quad (21.37)$$

где λ_0 — длина „тепловой“ волны де-Бройля при температуре T_0 . Тогда из формулы (21.36) получаем

$$\frac{N'}{N} = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (21.38)$$

Число частиц в возбужденных состояниях изменяется как $T^{3/2}$ при $T < T_0$ в области температур, для которых $F(\xi) \approx F(1) = 2,612$. Далее, число частиц в основном состоянии приближенно определяется формулой

$$N_0 = N - N' = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right]. \quad (21.39)$$

Таким образом, при температурах T , даже не намного меньших чем T_0 , большое число частиц находится в основном состоянии, тогда как при $T > T_0$ в основном состоянии практически нет частиц.

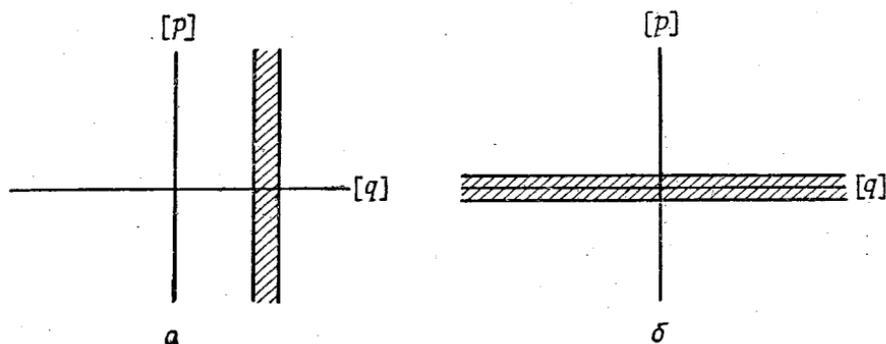
Мы назовем T_0 температурой вырождения, или температурой конденсации. Ее можно легко найти из соотношения

$$T_0 = \frac{115}{V_M^{2/3} M},$$

где V_M — молярный объем (в $см^3$) и M — молекулярный вес. Для жидкого гелия $V_M = 27,6 \text{ см}^3$, $M = 4$ и $T_0 = 3,1^\circ \text{K}$. Рассматривать атомы гелия как невзаимодействующие, вообще говоря, незаконно; но это приближение оказывается в неко-

тором отношении не таким уж плохим, как можно было бы ожидать.

Быстрое возрастание числа заполнения основного состояния бозе-газа при температурах ниже T_0 известно как *эйнштейновская конденсация*, или конденсация бозонов. Из фиг. 14 видно, что такая конденсация имеет место скорее в пространстве импульсов, а не в координатном пространстве, как это имеет место при обычном фазовом переходе жидкость — газ.



Фиг. 14. Сравнение эйнштейновской конденсации бозонов (б) в пространстве импульсов с обычной конденсацией жидкости (а) в координатном пространстве.

Известно, что λ -точка, соответствующая фазовому переходу, наблюдаемому в жидком гелии при температуре $2,19^\circ \text{K}$, и есть по существу эйнштейновская конденсация. Замечательные физические свойства, известные как сверхтекучесть, присущи низкотемпературной фазе гелия, называемой жидким He II ¹⁾. Расчеты свойств жидкого гелия читатель может найти в монографии Кеезома [29] и др. книгах [30, 31]. Вообще принято считать, что свойства сверхтекучести связаны с эйнштейновской конденсацией в основном состоянии.

Атомы He^3 имеют полуцелый спин ядра и поэтому подчиняются статистике Ферми — Дирака; свойства сверхтеку-

¹⁾ Явление сверхтекучести жидкого He II было открыто и впервые экспериментально изучено П. Л. Капицей в 1938 г.; феноменологическая теория этого явления была разработана Л. Д. Ландау в 1940 г. (см., например, [8]); основы микроскопической теории сверхтекучести были заложены Н. Н. Боголюбовым в 1947 г. [см. Journ. of Phys. (СССР), 9, 23 (1947); Вестн. МГУ, № 7, 43 (1947)]. — Прим. ред.

чести в жидком He^3 не наблюдались. Известно также, что атомы He^6 не обладают сверхтекучестью, имеющей место для атомов He^4 .

Задача 21.1. Рассмотреть идеальный одноатомный газ, подчиняющийся статистике Бозе—Эйнштейна, в двух измерениях. Имеет ли место в этом случае явление эйнштейновской конденсации?

Задача 21.2. Показать, что для бозонов

$$\sigma = - \sum_j [n_j \ln n_j - (1 + n_j) \ln (1 + n_j)].$$

§ 22. Излучение абсолютно черного тела и закон излучения Планка

Рассмотрим теперь фотоны, находящиеся в тепловом равновесии с веществом. Они обладают следующими важными свойствами:

1) Фотоны являются бозонами со спином 1 и обладают двумя состояниями поляризации. Эти два состояния можно рассматривать как круговую поляризацию по часовой стрелке и против нее. Поэтому статистический весовой множитель $(2I + 1)$ в выражении для плотности состояний следует заменить на 2. То, что следует ввести множитель 2, а, например, не 3, можно понять из релятивистских соображений¹⁾. Частица, движущаяся со скоростью света, должна рассматриваться одинаковой в любой инерциальной системе отсчета. Единственными ориентациями вектора спина, которым соответствует инвариантный угол с направлением распространения, при этих условиях могут быть лишь параллельная и антипараллельная направлению распространения ориентации.

2) Так как фотоны являются бозонами, то в данном состоянии могут находиться сколь угодно много фотонов; следовательно, напряженности электрического и магнитного полей могут быть сделаны сколь угодно большими.

¹⁾ Элементарное рассмотрение этого вопроса можно найти в статье Вигнера [32].

Следует заметить, что все макроскопически наблюдаемые поля¹⁾ обусловлены бозонами; амплитуда фермионного поля строго ограничена правилом заполнения (0 или 1) и поэтому не может быть измерима. Бозонным полям сопоставляются, например, фотоны, фононы (упругие волны) и ферромагнеты (спиновые волны в ферромагнетиках).

3) Фотоны имеют нулевую массу покоя. Это приводит к тому, что температура вырождения для фотонного газа, согласно определению

$$T_0 = \left(\frac{1}{2,612} \right)^{2/3} \frac{h^3}{2\pi M k} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (22.1)$$

бесконечно велика. Поэтому фотоны можно рассматривать как несконденсированную часть бозе-газа при температуре ниже T_0 .

Можно принять, что в законе распределения $\mu = 0$ ($\xi = 1$), так как в этом случае отсутствует требование сохранения полного числа фотонов в системе. Тогда функция распределения (21.4) принимает вид

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/\tau} - 1}. \quad (22.2)$$

Это можно сформулировать и иначе. Вспомним, что, согласно § 14, μ/τ появляется в законе распределения для большого канонического ансамбля как величина, дающая скорость изменения энтропии теплового резервуара с изменением числа частиц в подсистеме. Для фотонов изменение числа частиц в подсистеме (без изменения энергии подсистемы) не будет приводить к изменению энтропии резервуара. Поэтому мы должны положить μ/τ равным нулю, если N означает число фотонов; это справедливо для большого канонического ансамбля и, следовательно, для всех вытекающих из него результатов.

Число состояний, волновой вектор которых не превышает $|k|$, равно

$$N = V \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k^3, \quad (22.3)$$

1) Можно доказать, что только незаряженные бозонные поля макроскопически наблюдаемы: если фаза должна быть наблюдаемой то при изменении калибровки она не должна изменяться, а это невозможно для заряженных частиц.

что следует из соображений, использованных в § 20, если учесть соотношение де-Бройля $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Далее, для фотонов

$$\varepsilon = \hbar c k = \hbar \nu.$$

За ноль отсчета энергии принимается энергия основного состояния, так что обычная нулевая энергия в дальнейшем не появляется. Определяя величину dN как

$$dN \equiv g(\varepsilon) d\varepsilon = G(\nu) d\nu,$$

согласно формуле (22.3), будем иметь

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar c)^3} \quad (22.4)$$

и

$$G(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2. \quad (22.5)$$

Таким образом, число фотонов $s(\nu) d\nu$ с частотами в интервале от ν до $\nu + d\nu$ при тепловом равновесии равно

$$s(\nu) = n(\nu) G(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (22.6)$$

где $n(\nu)$ определяется формулой (22.2). Энергия на единицу объема $u(\nu, T) d\nu$ в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ равна $V^{-1} h\nu s(\nu) d\nu$, так что

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (22.7)$$

Это и есть закон излучения Планка для плотности энергии излучения, находящегося в тепловом равновесии с веществом при температуре T .

Полная плотность энергии равна

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \\ &= \frac{8\pi}{c^3} h \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^\infty \frac{s^3 ds}{e^s - 1}. \quad (22.8) \end{aligned}$$

Согласно формуле (21.23), последний интеграл равен

$$\Gamma(4) \sum \frac{1}{n^4} = 6\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}, \quad (22.9)$$

где Γ — гамма-функция, а ζ — дзета-функция Римана. Тогда для энергии излучения в единице объема имеем

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4, \quad (22.10)$$

где постоянная σ (которую не следует смешивать с энтропией) дается выражением

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}. \quad (22.11)$$

Это — закон Стефана — Больцмана, использованный ранее в задаче 8.3.

Столкновения частиц очень высоких энергий

Следуя Ферми [33, 34]¹⁾, предположим, что когда сталкиваются два нуклона с очень высокой энергией, то распределение продуктов столкновения можно качественно рассматривать, приняв, что внезапное освобождение энергии W двух нуклонов нагревает малый объем V до температуры τ . Эта энергия будет заключена частично в π -мезонах и частично в нуклон-антинуклонных парах. Испускание фотонов происходит слишком медленно и его можно не учитывать. Линейные размеры объема V будут порядка радиуса действия сил, связанных с π -мезонным полем, т. е. $\hbar/m_{\pi}c$.

Рассмотрим образование лишь π -мезонов при столкновении нуклонов. Если предположить, что все π -мезоны являются ультрарелятивистскими в системе центра масс, то соотношение между энергией w и импульсом p (при пренебрежении массой покоя) будет, как и в случае фотонов, иметь вид

$$w = cp.$$

Заметим, что фотоны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, так что плотность энергии π -мезонов будет определяться законом Стефана — Больцмана (22.10), но с константой σ , в $3/2$ раза большей по сравнению с той же

¹⁾ См. также [35, 36].

константой в законе Стефана — Больцмана для фотонов, поскольку существует три возможных значения электрического заряда у π -мезона по сравнению с двумя возможными значениями поляризации у фотона. Спин π -мезона равен нулю. Если мы пренебрегаем процессами образования других продуктов, то температура находится путем приравнивания выражения $\sigma' \tau^4 V$ освобождающейся энергии W , где $\sigma' = \frac{3}{2} \sigma$. Мы не рассматриваем при этом поправку, которую следует ввести для учета сохранения момента количества движения.

Задача 22.1. Вывести закон излучения Планка для двумерного пространства. Используя полученный при этом результат, вывести закон Стефана — Больцмана для двумерного пространства.

Задача 22.2. Вывести закон распределения фотонов (22.2), используя полученное для канонического ансамбля относительное заполнение собственных состояний $E_n = nh\nu = n\varepsilon$.

Задача 22.3. Дебаевская теория теплоемкости твердых тел. Как известно, теплоемкость твердых диэлектриков при низких температурах пропорциональна T^3 ; точно так же теплоемкость поля излучения, как следует из соотношения (22.10), пропорциональна T^3 . Будем называть квантованную упругую волну *фононом* по аналогии с фотоном — квантованной электромагнитной волной. Дисперсионное соотношение для длинноволновых фононов приближенно дается формулой

$$\omega = c_s k,$$

где c_s — скорость звука.

а) Показать, что если c_s выбирается постоянной для трех типов колебаний (двух поперечных и одного продольного), то теплоемкость на единицу объема равна

$$c_v = \frac{12\pi^4 k N}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (22.12)$$

где Θ — температура Дебая, которая находится из соотношения

$$k\Theta = \hbar c_s (6\pi^2 N)^{1/3}; \quad (22.13)$$

здесь N — число атомов в единице объема. Поучительно переписать (22.12) для случая куба с ребром L :

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_v = \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{\tau}{\hbar c_s L^{-1}} \right)^3. \quad (22.14)$$

б) В упругом твердом теле полное число собственных колебаний ограничено утроенным числом атомов. Подобного ограничения нет в случае фотонов. Показать, что при достаточно высоких температурах вклад в теплоемкость упругого твердого тела, обусловленный колебаниями решетки, уже не является пропорциональ-

ным T^3 , но становится не зависящим от температуры. Каково его действительное значение при высоких температурах?

Задача 22.4. Пусть мы имеем волнообразное возбуждение некоторого типа в твердом теле с дисперсионным соотношением

$$\omega = Ak^2.$$

Показать, что возбуждение вносит вклад в теплоемкость (при низких температурах), пропорциональный $T^{3/2}$. Такое поведение теплоемкости имеет место для спиновых волн (ферромагнонов) в ферромагнетике.

Задача 22.5. а) Каков вклад в теплоемкость твердого диэлектрика излучения абсолютно черного тела при температуре $T = 300^\circ \text{K}$? Сравнить с экспериментально наблюдаемой теплоемкостью твердых тел. При этом положить, что коэффициент преломления n является постоянным во всем интервале интересующих нас частот.

б) Приняв, что обычная (решеточная) теплоемкость постоянна и равна $3R$ на моль, найти, при какой температуре вклад излучения абсолютно черного тела в теплоемкость будет сравним с вкладом обычной теплоемкости.

Задача 22.6. Найти число π -мезонов, образующихся при столкновениях нуклонов с очень высокой энергией, как функцию переменных τ и V , используя данную выше статистическую модель.

Задача 22.7. Полагая, что фотоны подчиняются статистике Ферми—Дирака, но их число не сохраняется, найти выражение для плотности энергии как функции температуры, аналогичное закону Стефана—Больцмана. Полученный результат можно применить для оценки числа нуклон-антинуклонных пар, образующихся при столкновениях нуклонов с очень высокой энергией.

§ 23. Матрица плотности и квантовая статистическая механика * 1)

Матрица плотности дает возможность одновременно вычислять квантовомеханические матричные элементы и средние по статистическому ансамблю. Она находит все возрастающее применение в задачах статистической механики.

Предположим, что вектор состояния системы (волновая функция) разложен по некоторой полной ортонормированной системе функций

$$\psi(x, t) = \sum c_n(t) u_n(x), \quad (23.1)$$

1) См. монографию [37], стр. 139—144, а также [14], гл. 9 и 11. Для чтения настоящего и последующих параграфов, отмеченных звездочкой, необходимо обстоятельное знакомство читателя с квантовой механикой.

где базисные функции u_n ортонормированы

$$(u_n, u_m) = \delta_{nm}. \quad (23.2)$$

Матрица плотности определяется следующим образом:

$$\rho_{nm} = \overline{c_m^* c_n}. \quad (23.3)$$

Заметим, что порядок индексов m и n в правой и левой частях последнего равенства разный. Черта здесь означает усреднение по статистическому ансамблю, т. е. усреднение по всем системам ансамбля. Элементы матрицы плотности зависят от представления; для многих приложений можно найти удобное представление, что позволяет вычислить средние по ансамблю от наблюдаемых величин. Конечный результат для среднего статистического значения, однако, не должен зависеть от представления.

Матрица плотности среди других свойств обладает следующими свойствами:

$$1. \sum_n \rho_{nn} \equiv \text{Sp } \rho = 1.$$

Это следует из того, что

$$\overline{(\psi, \psi)} = \sum_n \overline{c_n^* c_n} = \text{Sp } \rho = 1. \quad (23.4)$$

2. Среднее по статистическому ансамблю от квантовомеханического среднего значения наблюдаемой величины F дается выражением $\text{Sp}(F\rho)$. Этот результат можно получить, если записать $\langle F \rangle$ — среднее квантовомеханическое значение величины F — в явной форме, используя соотношения (23.1) и (23.2):

$$\overline{\langle F \rangle} = \overline{(\psi, F\psi)} = \sum_{m,n} F_{mn} \overline{c_m^* c_n} = \sum_{m,n} F_{mn} \rho_{nm}. \quad (23.5)$$

или

$$\overline{\langle F \rangle} = \sum_m (F\rho)_{mm} = \text{Sp}(F\rho). \quad (23.6)$$

Так как шпур матрицы не зависит от представления, величина $\overline{\langle F \rangle}$ также не зависит от представления. Это свойство очень важно.

3. В другом представлении, т. е. когда вектор состояния разложен по другим базисным функциям v_r , связанным с прежними u_k формулой

$$v_r = \sum_k u_k S_{kr}, \quad (23.7)$$

где S — матрица унитарного преобразования, матрица плотности ρ' связана с матрицей плотности в представлении u соотношением

$$\rho' = S^{-1} \rho S. \quad (23.8)$$

Записывая

$$\psi = \sum b_m(t) v_m(x) = \sum c_n(t) u_n(x),$$

мы имеем

$$\sum_{m,k} b_m u_k S_{km} = \sum_n c_n u_n, \quad (23.9)$$

или

$$c_k = \sum_m b_m S_{km}, \quad b_m = \sum_n c_n S_{nm}^*. \quad (23.10)$$

Теперь

$$\begin{aligned} \rho'_{sr} &= \overline{b_r^* b_s} = \overline{\sum_{kl} c_k^* S_{kr} c_l S_{ls}^*} = \\ &= \sum_{kl} \rho_{lk} S_{ls}^* S_{kr} = \sum_{kl} S_{sl}^{-1} \rho_{lk} S_{kr}. \end{aligned} \quad (23.11)$$

4. Зависимость матрицы ρ от времени определяется уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, \mathcal{H}] = -(\rho \mathcal{H} - \mathcal{H} \rho). \quad (23.12)$$

Это уравнение аналогично теореме Лиувилля в классической статистической механике. Мы видим, что если $\rho(\mathcal{H})$ есть функция только гамильтониана \mathcal{H} , то $[\rho, \mathcal{H}] = 0$ и $\partial \rho / \partial t = 0$. Заметим, что знак в уравнении (23.12) противоположен знаку в обычном гейзенберговском операторном уравнении для квантовомеханических операторов динамических величин.

Выведем формулу (23.12). Представим волновую функцию ψ в виде ряда (23.1); тогда из уравнения Шредингера находим

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar \sum \frac{\partial c_n}{\partial t} u_n = \mathcal{H} \psi = \sum c_n \mathcal{H} u_n.$$

или

$$i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = \sum \mathcal{H}_{nk} c_k, \quad -i\hbar \frac{\partial c_m^*}{\partial t} = \sum \mathcal{H}_{mk}^* c_k^*.$$

После соответствующего умножения и сложения получаем

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_m^* c_n} = i\hbar \left(\overline{\frac{\partial c_m^*}{\partial t} c_n} + \overline{c_m^* \frac{\partial c_n}{\partial t}} \right) = \\ &= - \sum_k (\mathcal{H}_{mk}^* \rho_{nk} - \rho_{km} \mathcal{H}_{nk}) = \\ &= -(\rho \mathcal{H} - \mathcal{H} \rho)_{nm}, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

5. Для канонического распределения мы можем записать

$$\rho = e^{(F - \mathcal{H})/\tau}. \quad (23.13)$$

Мы должны рассматривать это соотношение как сокращенную запись разложения

$$\rho = e^{F/\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[-\frac{\mathcal{H}}{\tau} \right]^n.$$

Далее имеем

$$Z = e^{-F/\tau} = \sum e^{-E_n/\tau} = \text{Sp } e^{-\mathcal{H}/\tau}. \quad (23.14)$$

Заметим, что ввиду инвариантности шпура относительно унитарных преобразований можно вычислить Z , взяв шпур от оператора $e^{-\mathcal{H}/\tau}$ в любом представлении.

6. При переходе к координатному представлению мы имеем

$$\rho'_{sr} = \overline{\psi^*(q_r, t) \psi(q_s, t)}. \quad (23.15)$$

Действительно, рассмотрим преобразования

$$S_{ls}^* = u_l(q_s), \quad S_{kr} = u_k^*(q_r). \quad (23.16)$$

Тогда из соотношения (23.11) следует

$$\begin{aligned} \rho'_{sr} &= \sum_{kl} \rho_{lk} u_l(q_s) u_k^*(q_r) = \\ &= \sum_{kl} \overline{a_k^* u_k^*(q_r) a_l u_l(q_s)} = \overline{\psi^*(q_r, t) \psi(q_s, t)}. \end{aligned} \quad (23.17)$$

В этом представлении очевидна связь матрицы плотности с плотностью числа частиц.

7. Соотношение

$$Z = \text{Sp } e^{-\mathcal{H}/\tau} \quad (23.18)$$

особенно удобно, когда первые несколько членов в разложении экспоненты дают достаточную точность для рассматриваемой задачи

$$Z = \text{Sp} \left(1 - \frac{1}{\tau} \mathcal{H} + \frac{1}{2\tau^2} \mathcal{H}^2 - \dots \right) \quad (23.19)$$

или

$$Z = N - \frac{1}{\tau} \text{Sp } \mathcal{H} + \frac{1}{2\tau^2} \text{Sp } \mathcal{H}^2 - \dots, \quad (23.20)$$

где N — число состояний системы. Ввиду того факта, что шпур не зависит от представления, нам не надо вычислять собственные значения \mathcal{H}^n . Достаточно вычислить диагональные матричные элементы в любом удобном представлении. В этом реальное удобство аппарата матрицы плотности.

Используя соотношение (23.19), мы получаем для энергии следующее выражение:

$$U = \frac{1}{N} \text{Sp } \mathcal{H} + \frac{1}{N^2\tau} (\text{Sp } \mathcal{H})^2 - \frac{1}{N\tau} \text{Sp } \mathcal{H}^2 + \dots \quad (23.21)$$

Теплоемкость при ограничении членами порядка τ^{-2} равна

$$C_v = \frac{1}{N\tau^2} \left[\text{Sp } \mathcal{H}^2 - \frac{1}{N} (\text{Sp } \mathcal{H})^2 \right]. \quad (23.22)$$

Пример 23.1. Рассмотрим N атомов со спином $S = \frac{1}{2}$ в виде замкнутой цепочки, учитывая обменное взаимодействие $BS_i \cdot S_{i+1}$ между ближайшими соседями. В представлении, в котором S_z диагонально, мы имеем для диагональных матричных элементов просто выражение $Bm_i m_j$, шпур которого равен нулю, т. е. $\text{Sp } \mathcal{H} = 0$. Для каждой пары спинов парциальные шпуры будут $\text{Sp } \mathcal{H}^2 = \frac{3}{4} B^2$ и $\text{Sp } 1 = 4$. Поэтому при ограничении членами порядка τ^{-2} находим

$$C_v = \frac{3}{16} \frac{NB^2}{\tau^2}. \quad (23.23)$$

Этот результат нелегко было бы получить без использования инвариантных свойств шпура, так как не всегда легко найти точные собственные значения оператора обменного взаимодействия. При использовании операции взятия шпура нет необходимости точно решать задачу определения собственных значений.

Заметим, что это — единственный в настоящей книге пример, кроме приложения Г, в котором частицы или колебания должны рассматриваться как взаимодействующие. Излагаемая здесь статистическая механика применима для любых систем, взаимодействующих или невзаимодействующих, но задачи для систем без взаимодействия проще для расчета и поэтому они рассматриваются чаще. Методы матрицы плотности часто оказываются достаточно мощными для решения реальных задач многих тел, по крайней мере с помощью разложения в ряд.

Основным постулатом квантовой статистической механики является гипотеза *о равных a priori вероятностях* и *хаотичных a priori фазах* квантовомеханических состояний системы. Точнее говоря, при построении ансамбля, который должен представлять наши сведения о состоянии рассматриваемой системы по отношению к некоторой наблюдаемой величине F , мы должны приписать равные вероятности и хаотичные фазы в момент измерения тем собственным функциям наблюдаемой F , которые одинаково хорошо согласуются с приближенными сведениями о состоянии, получаемыми из наблюдения.

Смысл предположения о хаотичных фазах легче всего понять, если рассмотреть случай какого-либо конкретного ансамбля. Рассмотрим *однородный ансамбль*, который мы определим матрицей плотности

$$\rho_{nm} = \rho_0 \delta_{nm}, \quad (23.24)$$

где ρ_0 — константа. Заметим, что матрица плотности однородного ансамбля коммутирует с гамильтонианом:

$$\begin{aligned} [\rho, \mathcal{H}]_{nm} &= \sum_k (\rho_{nk} \mathcal{H}_{km} - \mathcal{H}_{nk} \rho_{km}) = \\ &= \rho_0 \mathcal{H}_{nm} - \mathcal{H}_{nm} \rho_0 = 0, \end{aligned} \quad (23.25)$$

поэтому однородный ансамбль не изменяется со временем. Он находится в статистическом равновесии, т. е. такой

ансамбль, однажды установившись, остается в дальнейшем неизменным.

Для независимости однородного ансамбля от времени существенно, чтобы матрица плотности была диагональна и все ее элементы в некотором представлении были равны. Если это имеет место в одном представлении, то, согласно соотношению (23.8), это будет справедливо и во всех других представлениях. Если матрица плотности содержит недиагональный элемент, скажем $\rho_{ij} = b$, в энергетическом представлении, то

$$[\rho, \mathcal{H}]_{ij} = b\mathcal{H}_{jj} - \mathcal{H}_{ii}b; \quad (23.26)$$

эта разность не равна нулю, за исключением случая $E_j = E_i$. Теперь, согласно определению (23.3), получаем

$$\rho_{nm} = \overline{c_m^* c_n}.$$

Запишем

$$c_n = a_n e^{i\varphi_n}, \quad c_n^* = a_n e^{-i\varphi_n}, \quad (23.27)$$

где амплитуда a_n и фаза φ_n вещественны. Тогда

$$\begin{aligned} \rho_{nm} &= \overline{c_m^* c_n} = \overline{a_m a_n e^{i(\varphi_n - \varphi_m)}} = \\ &= \overline{a_m a_n [\cos(\varphi_n - \varphi_m) + i \sin(\varphi_n - \varphi_m)]}. \end{aligned} \quad (23.28)$$

Мы хотим свести это к однородному ансамблю с

$$\rho_{nm} = \rho_0 \delta_{nm}. \quad (23.29)$$

Тогда при $n \neq m$ будем иметь

$$\overline{a_m a_n \cos(\varphi_n - \varphi_m)} = 0 \quad (23.30)$$

и

$$\overline{a_m a_n \sin(\varphi_n - \varphi_m)} = 0. \quad (23.31)$$

Наиболее общий метод (в смысле наименьшего произвола) доказательства того, что эти средние равны нулю, состоит в предположении, чтобы фазы φ_m, φ_n были хаотичны. Тогда положительные и отрицательные значения косинуса и синуса будут встречаться одинаково часто и средние будут равны нулю. Таким образом, предположение о хаотичных фазах обеспечивает отсутствие недиагональных элементов в матрице плотности. Этот же аргумент применяется и в случаях

других статистических ансамблей, описываемых матрицей плотности $\rho(\mathcal{H})$.

Посмотрим, что означает предположение о хаотичных фазах в каком-нибудь частном случае. Рассмотрим состояния с волновыми функциями

$$\begin{aligned} u_+ &= e^{ikx}, \\ u_- &= e^{-ikx}, \end{aligned} \quad (23.32)$$

которые соответствуют свободной частице, движущейся в положительном и отрицательном направлениях по оси x . Предположим, что вектор состояния (волновая функция) одной частицы записывается в виде

$$\psi(x, t) = c_+(t) e^{ikx} + c_-(t) e^{-ikx}. \quad (23.33)$$

Матрица плотности, согласно (23.3), будет

$$\rho \equiv \begin{pmatrix} \overline{c_+^* c_+} & \overline{c_+^* c_-} \\ \overline{c_-^* c_+} & \overline{c_-^* c_-} \end{pmatrix}. \quad (23.34)$$

Рассмотрим теперь плотность вероятности

$$\overline{\psi^* \psi} = \overline{c_+^* c_+} + \overline{c_+^* c_-} e^{-2ikx} + \overline{c_-^* c_+} e^{2ikx} + \overline{c_-^* c_-}. \quad (23.35)$$

В статистическом ансамбле, функция распределения которого зависит только от энергии, можно ожидать, что состояния с волновыми функциями u_+ и u_- должны быть равновероятны и, далее, что плотность вероятности $\overline{\psi^* \psi}$ будет постоянной. Но в нашем примере плотность вероятности будет только тогда постоянной, когда коэффициенты при $e^{\pm 2ikx}$ в правой части соотношения (23.35) равны нулю, ибо в противном случае плотность вероятности будет зависеть от координат. Таким образом, если бы мы не имели хаотичного распределения фаз, то, например, при $c_+ = c_-$ плотность вероятности изменялась бы как $\cos^2 kx$. Предположение о хаотичных фазах приводит к тому, что недиагональные матричные элементы ρ_{+-} и ρ_{-+} обращаются в нуль и плотность вероятности становится постоянной.

Задача 23.1. Гамильтониан взаимодействия электрона со спином в магнитном поле есть $\mathcal{H} = -\mu\sigma \cdot \mathbf{H}$, где σ — спиновый оператор Паули. Пусть магнитное поле \mathbf{H} направлено параллельно оси z .

а) Каковы компоненты матрицы плотности для канонического ансамбля в представлении, в котором матрица σ_z диагональна?

б) Найти компоненты матрицы плотности в представлении, в котором диагональна матрица σ_x .

в) Вычислить $\langle \sigma_z \rangle$ в обоих этих представлениях.

Задача 23.2. Пусть гамильтониал $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \eta \mathcal{H}_1$; показать, что при ограничении членами первого порядка относительно η матрица плотности в представлении, в котором \mathcal{H}_0 диагонален, дается формулой

$$\rho_{mn} = \rho_0(\epsilon_m) \delta_{mn} + \eta (m | \mathcal{H}_1 | n) \frac{\rho_0(\epsilon_m) - \rho_0(\epsilon_n)}{\epsilon_m - \epsilon_n} + \dots \quad (23.36)$$

где через $\rho_0(\epsilon_i)$ обозначен диагональный матричный элемент $\rho_0(\mathcal{H})$ для собственного состояния оператора \mathcal{H}_0 с собственным значением ϵ_i . Следует заметить, что \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_1 , вообще говоря, не коммутируют. Предполагается, что $\rho(\mathcal{H})$ может быть разложено в степенной ряд $\sum c_j \mathcal{H}^j$.

§ 24. Отрицательные температуры¹⁾

Понятие отрицательной температуры можно ввести для термодинамической системы, которая а) находится в термодинамическом равновесии или же б) изолирована и в) имеет некоторый верхний предел для энергий ее разрешенных квантовых состояний.

Это понятие полезно при обсуждении некоторых экспериментов по ядерному магнитному резонансу, в которых может быть достигнута необходимая изоляция спиновой системы.

С термодинамической точки зрения, существенное требование для существования отрицательных температур состоит в том, чтобы энтропия σ не была ограничена монотонно возрастающей функцией внутренней энергии U . По определению температуры

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_x, \quad (24.1)$$

где символ x означает, что мы берем частную производную при постоянных термодинамических переменных x , которые появляются в качестве добавочных дифференциалов в термодинамическом соотношении, связывающем $\tau d\sigma$ и dU .

Энтропия системы спинов с $\sigma = \frac{1}{2}$ в магнитном поле является элементарным примером системы, для которой τ

¹⁾ См. [8, 38—42].

может быть отрицательна. Если 2ε — разность энергий верхнего и нижнего состояний отдельных спинов, то относительное заполнение верхнего состояния, согласно каноническому распределению, равно

$$f = \frac{e^{-\varepsilon/\tau}}{e^{\varepsilon/\tau} + e^{-\varepsilon/\tau}}, \quad (24.2)$$

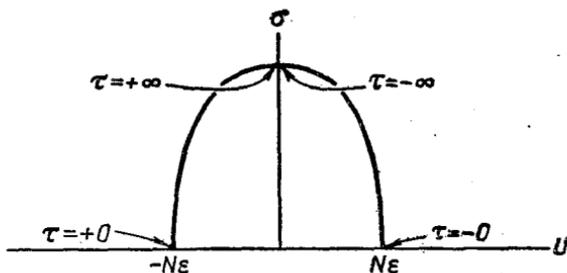
когда система находится в тепловом равновесии при температуре τ . Внутренняя энергия, отнесенная к средней точке между уровнями, равна

$$U = N[\varepsilon f - \varepsilon(1 - f)] = N\varepsilon(2f - 1). \quad (24.3)$$

Энтропия равна

$$\sigma = \int \frac{dU}{\tau} = \int \frac{1}{\tau} \frac{\partial U}{\partial \tau} d\tau = 2N\varepsilon \int \frac{1}{\tau} \frac{\partial f}{\partial \tau} d\tau. \quad (24.4)$$

Зависимость σ от U схематически представлена на фиг. 15. Так как производная $\partial\sigma/\partial U$ положительна для левой части



Фиг. 15. Энтропия как функция энергии для системы с двумя уровнями; знак температуры определяется знаком производной $\partial U/\partial \sigma$.

кривой, то и температура там положительна; для правой части кривой производная отрицательна и, следовательно, отрицательна температура.

Полезно вспомнить, что энтропия равна логарифму числа допустимых состояний. Тогда немедленно следует, что энтропия равна нулю при энергиях $\pm N\varepsilon$, поскольку при этом все частицы находятся в одном состоянии. При промежуточных энергиях энтропия положительна и, как можно видеть, симметрична относительно нулевой энергии.

Заметим, что отрицательные температуры соответствуют более высоким энергиям, чем положительные. Когда положительно- и отрицательно-температурные системы приходят в тепловой контакт, тепло будет переходить от тел с отрицательной температурой к телам с положительной температурой. Поэтому можно сказать, что тела при отрицательных температурах *горячее*, чем при положительных. Температурная шкала от холодных тел к горячим пробегает значения $+0^\circ\text{K}$, ..., $+300^\circ\text{K}$, ..., $\pm \infty^\circ\text{K}$, ..., -300°K , ..., $(-0)^\circ\text{K}$.

Заметим, в частности, что, когда тело при температуре -300°K приводится в контакт с точно таким же телом при температуре 300°K , окончательная температура равна не 0, а $\pm \infty^\circ\text{K}$; два знака соответствуют на самом деле той же самой температуре. Во многих отношениях величина $-1/T$ является более удобной мерой температуры, чем T . Возрастающие значения $-1/T$ соответствуют тому, что тело становится все горячее и горячее. Когда температура отрицательна, степень заполнения состояния с более высокой энергией выше, чем основного состояния.

Системы ядерных и электронных спинов могут поддерживаться при отрицательных температурах под действием сильных радиочастотных импульсов или быстрого прохождения через резонансную линию, как было показано Блохом [43]. Если опыт по спиновому резонансу провести с системой спинов, находящейся при отрицательной температуре, то вместо резонансного поглощения получается резонансное испускание энергии. Такие результаты были получены в работе Перселла и Паунда [38]. Системы с отрицательной температурой могут использоваться в качестве высокочастотных усилителей и, следовательно, найти применение в качестве усилителя первой ступени в радарх и радиотелескопах, где должны быть детектированы и усилены слабые импульсы. Устройства такого типа называются молекулярными усилителями (или мазерами).

Абрагам и Проктор выполнили серию изящных калориметрических экспериментов с системами при отрицательных температурах. Работая с кристаллом LiF , они установили одну температуру в системе спиновых ядер Li и другую в системе спинов ядер F . В сильном статическом магнитном поле эти две тепловые системы по существу изолированы,

но в магнитном поле Земли они быстро достигают равновесия между собой. Можно определить температуру систем до и после их смешения. Абрагам и Проктор нашли, что если обе системы находились первоначально при положительных температурах, то, придя в тепловой контакт (т. е. после смешения), они будут иметь положительную общую температуру. Если обе системы первоначально находились при отрицательных температурах, то и после смешения они будут иметь общую отрицательную температуру. Если до смешения одна система имела положительную температуру, а другая — отрицательную, то общая система после смешения будет иметь более высокую температуру, чем первоначальная положительная температура одной исходной системы, и более низкую, чем первоначальная отрицательная температура другой исходной системы.

ФЛУКТУАЦИИ, ШУМЫ И ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 25. Флуктуации

Отклонение δx любой физической величины x от ее среднего значения \bar{x} определяется как разность:

$$\delta x = x - \bar{x}. \quad (25.1)$$

При этом следует иметь в виду, что

$$\overline{\delta x} = \overline{x - \bar{x}} = 0.$$

В качестве первой и весьма грубой оценки флуктуации физической величины можно выбрать ее среднее квадратичное отклонение от среднего значения

$$\overline{(\delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - 2\overline{x\bar{x}} + \overline{\bar{x}^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2. \quad (25.2)$$

Средним квадратичным отклонением обычно пользуются при расчетах, хотя в ряде случаев оказывается необходимым рассматривать также среднее биквадратичное отклонение. Последнее приходится вычислять, например, при изучении формы линий ядерного резонансного поглощения в жидкостях. Величину $\overline{x^n}$ будем называть n -м моментом распределения.

Рассмотрим распределение $g(x) dx$, которое дает число систем, заключенных в интервале от x до $x + dx$. Вообще говоря, функцию распределения $g(x)$ можно определить, если известны все моменты; но практически этот прием не всегда оказывается пригодным. В связи с вышесказанным легко доказать следующую теорему. Найдем фурье-образ функции распределения

$$u(t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{ixt} dx. \quad (25.3)$$

Путем простого дифференцирования $u(t)$ находим ¹⁾

$$\bar{x}^n = (2\pi)^{1/2} i^{-n} \left[\frac{d^n}{dt^n} u(t) \right]_{t=0}. \quad (25.4)$$

Таким образом, если $u(t)$ является аналитической функцией, то, зная моменты, мы имеем все необходимое для того, чтобы получить разложение $u(t)$ в ряд Тейлора. Тогда достаточно произвести обратное преобразование Фурье, результатом которого и будет искомая функция $g(x)$. Однако для практического использования этой теоремы необходимо знать более высокие моменты распределения, которые иногда трудно вычислить. Функцию $u(t)$ принято называть *характеристической функцией* распределения.

Флуктуации энергии в каноническом ансамбле

Температура τ_s системы, находящейся в тепловом равновесии с термостатом, по определению, равна температуре τ_r термостата. В этом случае вопрос о флуктуациях температуры, строго говоря, не имеет смысла. Однако энергия системы будет испытывать флуктуации, поскольку система обменивается энергией с термостатом.

Для канонического ансамбля имеем

$$\overline{E^2} = \frac{\sum E_n^2 e^{-E_n/\tau}}{\sum e^{-E_n/\tau}} = \frac{\sum E_n^2 e^{\alpha E_n}}{\sum e^{\alpha E_n}}, \quad (25.5)$$

где $\alpha = -1/\tau$. Введем

$$Z = \sum e^{\alpha E_n};$$

¹⁾ В самом деле,

$$\left(\frac{du}{dt} \right)_{t=0} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} i \int_{-\infty}^{\infty} x g(x) dx = \frac{i}{(2\pi)^{1/2}} \bar{x},$$

$$\left(\frac{d^2u}{dt^2} \right)_{t=0} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} i^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 g(x) dx = \frac{i^2}{(2\pi)^{1/2}} \overline{x^2}$$

и т. д. — Прим. ред.

тогда (25.5) принимает вид

$$\overline{E^2} = \frac{\partial^2 Z / \partial \alpha^2}{Z}. \quad (25.6)$$

Далее,

$$\overline{E} = \frac{\partial Z / \partial \alpha}{|Z|} \quad (25.7)$$

и

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial \alpha} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \alpha^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \alpha} \right)^2; \quad (25.8)$$

таким образом,

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial \alpha} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \overline{(\delta E)^2}. \quad (25.9)$$

С другой стороны, теплоемкость при постоянных значениях внешних параметров равна

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\partial \overline{E}}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{\partial \overline{E}}{\partial \alpha} \frac{1}{kT^2}, \quad (25.10)$$

и поэтому

$$\overline{(\delta E)^2} = kT^2 C_v; \quad (25.11)$$

здесь C_v означает теплоемкость системы при постоянном объеме.

Относительная флуктуация энергии определяется выражением

$$\mathfrak{F} = \left[\frac{\overline{(\delta E)^2}}{\overline{E}^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{\overline{(\delta E)^2}}{U^2} \right]^{1/2} = \left(\frac{kT^2 C_v}{U^2} \right)^{1/2}. \quad (25.12)$$

Заметим, что акт определения температуры системы путем ее контакта с термостатом приводит к неопределенности в значении энергии системы. Система, находящаяся в тепловом равновесии с термостатом, не обладает точно постоянной энергией. Обычная термодинамика применима лишь до тех пор, пока относительная флуктуация энергии мала.

Пример 25.1. Идеальный газ. Для идеального газа мы имеем

$$C_v \approx Nk, \\ U \approx NkT;$$

таким образом,

$$\mathfrak{F} \approx \frac{1}{N^{1/2}}. \quad (25.13)$$

При $N = 10^{22}$ $\mathfrak{F} \approx 10^{-11}$, т. е. относительная флуктуация пренебрежимо мала.

Пример 25.2. Твердое тело при низких температурах. Теплоемкость твердого диэлектрика при $T \ll \Theta$, согласно теории Дебая (см. задачу 22.3), равна

$$C_v \approx Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (25.14)$$

где Θ — так называемая характеристическая, или дебаевская, температура. Поэтому энергия U равна

$$U \approx NkT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3,$$

так что относительная флуктуация будет даваться формулой

$$\mathfrak{F} \approx \left[\frac{1}{N} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \right]^{1/2}. \quad (25.15)$$

Пусть для частицы с линейными размерами 0,01 см $T = 10^{-2}$ °К, $\Theta = 200$ °К, $N \approx 10^{16}$. Тогда относительная флуктуация будет

$$\mathfrak{F} \approx 0,03,$$

что уже не является незаметной величиной. При очень низких температурах термодинамика уже неприменима к мелким (хотя еще и макроскопическим) частицам в том смысле, что невозможно определить одновременно и с разумной степенью точности энергию U и температуру T . При температуре 10^{-5} °К относительная флуктуация энергии для диэлектрика объемом 1 см³ оказывается порядка единицы.

Пример 25.3. Фазовые переходы. Если теплоемкость C_v при некоторой температуре очень велика (как, например, в точке фазового перехода первого рода, когда она бесконечна), то относительная флуктуация будет велика. Обсуждение вопроса о величине \mathfrak{F} при фазовых переходах можно найти в работе Клейна и Тиссы [44].

*Флуктуации концентрации
в большом каноническом ансамбле*

Рассмотрим большую статистическую сумму

$$\mathfrak{Z} = \sum_{N, i} e^{(\mu N - E_N, i)/\tau}, \quad (25.16)$$

с помощью которой можно вычислить среднее значение числа частиц

$$\bar{N} = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} = \frac{\tau}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \quad (25.17)$$

и среднее значение квадрата этого числа

$$\overline{N^2} = \frac{\sum_{N,i} N^2 e^{(\mu N - E_{N,i})/\tau}}{\sum_{N,i} e^{(\mu N - E_{N,i})/\tau}} = \frac{\tau^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2}. \quad (25.18)$$

Таким образом,

$$(\delta N)^2 = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 = \tau^2 \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \right] = \tau \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}. \quad (25.19)$$

Пример 25.4. Идеальный классический газ. Из приведенного ранее результата следует, что

$$\bar{N} = e^{\mu/\tau} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right); \quad (25.20)$$

таким образом,

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{\bar{N}}{\tau}. \quad (25.21)$$

Используя формулу (25.19), получим

$$(\delta N)^2 = \bar{N}. \quad (25.22)$$

Поэтому для относительной флуктуации находим

$$\mathfrak{F} = \left[\frac{(\delta N)^2}{\bar{N}^2} \right]^{1/2} = \left(\frac{1}{\bar{N}} \right)^{1/2}. \quad (25.23)$$

Пример 25.5. Статистика Ферми — Дирака. Для отдельного состояния на основании формулы (19.13) можно записать

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/\tau} + 1}, \quad (25.24)$$

так что

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i). \quad (25.25)$$

Таким образом,

$$(\delta n_i)^2 = \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i). \quad (25.26)$$

Флуктуации обращаются в нуль для состояний с энергиями, значительно ниже энергии Ферми, для которых $\bar{n}_i = 1$, а также для состояний с высокими энергиями, для которых $\bar{n}_i = 0$. Однако при высоких энергиях относительная флуктуация велика.

Пример 25.6. Статистика Бозе — Эйнштейна. На основании формулы (21.4) для отдельного уровня имеем

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/T} - 1} \quad (25.27)$$

и

$$(\overline{\delta n_i})^2 = \bar{n}_i (\bar{n}_i + 1). \quad (25.28)$$

Следовательно,

$$\frac{(\overline{\delta n_i})^2}{\bar{n}_i^2} = 1 + \frac{1}{\bar{n}_i}. \quad (25.29)$$

Замечательной особенностью бозевского газа является то, что для него относительные флуктуации оказываются порядка единицы и при больших \bar{n}_i .

Попытаемся выяснить физическую причину больших флуктуаций в бозевском газе. Разделим систему на G подсистем (ячеек); пусть $\bar{n}G$ есть полное число частиц в системе. Для тождественных частиц имеется лишь один способ такого распределения по ячейкам, при котором в каждой ячейке окажется \bar{n} частиц; в то же время существует G способов распределения всех частиц в одной ячейке, так как число ячеек равно G . Подобное рассмотрение делает более понятным существование больших флуктуаций. Можно дать еще другое, весьма грубое объяснение этого явления специально для фотонного газа.

Предположим, что большое число N некоррелированных монохроматических источников испускает фотоны со случайными фазами. Рассмотрим n таких фотонов в малом объеме, принимая при этом, что $N \gg n$. Ограничимся в нашем рассмотрении лишь классическим предельным случаем. Величина n пропорциональна квадрату напряженности электрического поля, поскольку число фотонов пропорционально энергии поля. Таким образом,

$$n \sim E^2, \quad (25.30)$$

Если ε — напряженность электрического поля для отдельного источника фотонов, то

$$E^2 = \varepsilon^2 (\sum e^{i\varphi_j})^* (\sum e^{i\varphi_j}), \quad (25.31)$$

где φ_j — фаза j -го источника. Перемножив суммы, получим

$$E^2 = \varepsilon^2 \left\{ N + \sum' e^{i(\varphi_j - \varphi_k)} \right\} = \varepsilon^2 \left\{ N + 2 \sum_{j>k} \cos(\varphi_j - \varphi_k) \right\}. \quad (25.32)$$

При усреднении сумма с косинусами дает нуль, так что (25.32) примет вид

$$\overline{E^2} = N\varepsilon^2. \quad (25.33)$$

Далее,

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2, \quad (25.34)$$

так что, в силу (25.30), будем иметь

$$\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{\bar{n}^2} = \frac{\overline{E^4} - \overline{E^2}^2}{\overline{E^2}^2}. \quad (25.35)$$

Величину $\overline{E^4}$ находим из формулы

$$E^4 = \left\{ N + 2 \sum_{j>k} \cos(\varphi_j - \varphi_k) \right\}^2, \quad (25.36)$$

которая после усреднения в предельном случае $N \gg 1$ дает

$$\overline{E^4} = 2N^2\varepsilon^4. \quad (25.37)$$

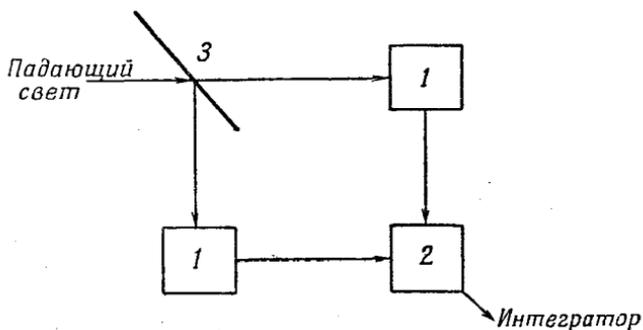
Таким образом, на основании формул (25.33), (25.35) и (25.37) получаем

$$\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{\bar{n}^2} = 1. \quad (25.38)$$

Этот результат относится к классическому волновому полю и показывает, что флуктуации не уменьшаются с ростом \bar{n} .

Эйнштейн [45] показал, что для фотонов первый член в правой части формулы (25.29) соответствует флуктуациям, обусловленным волновой природой света, а второй — флуктуациям в газе, состоящем из дискретных частиц. Детальное рассмотрение этого вопроса можно найти, например, в книге Гейзенберга [46] (стр. 95—101). Физический смысл соотношения (25.29) заключается в том, что для фотонов распространение пакетами более предпочтительно.

Браун и Твисс [47] экспериментально изучали большие флуктуации фотонов¹⁾. Они нашли положительные корреляции между фотонами в двух когерентных пучках света²⁾. Схема опыта показана на фиг. 16. Корреляция рассчитывалась на основе классической электродинамики; результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментом. Корреляция зависит от квадрата числа квантов, проходящих



Фиг. 16. Схема экспериментальной установки в работе Брауна и Твисса [47] по определению корреляции фотонов.

1 — фотоумножители; 2 — индикатор корреляций; 3 — полупрозрачная посеребренная пластинка.

в пучке за единицу времени. Подробное и ясное обсуждение этого эксперимента было дано Перселлом [38].

Перселл дал простое объяснение очень больших флуктуаций фотонов с помощью модели волнового пакета. Представим себе поток волновых пакетов, распространяющихся в случайной последовательности, длина каждого из которых порядка $c/\Delta\nu$. Каждый пакет содержит один фотон. Имеется некоторая вероятность случайного перекрывания двух таких волновых пакетов. При таком перекрывании они интерферируют, в результате чего образуется пакет, содержащий от 0 до 4 фотонов, что и приводит к большим

1) См. также С. И. Вавилов, Микроструктура света, Изд-во АН СССР, 1950. — Прим. ред.

2) Это означает, что при регистрации фотона в одном канале вероятность одновременной регистрации фотона также во втором канале выше, чем в том случае, когда явления не коррелируют.

флуктуациям плотности фотонов. Подобный эксперимент, выполненный с электронами, привел бы к подавлению нормальных флуктуаций, а не к их увеличению, потому что для электронов случайное перекрывание волновых пакетов исключается принципом Паули.

Задача 25.1. Показать, что в формуле

$$(\overline{\delta x})^3 = \overline{x^3} - \overline{x^3} - 3\overline{x}(\overline{\delta x})^2$$

третий момент распределения является мерой его асимметрии.

Задача 25.2. Показать, что для гауссовского распределения относительно начала координат имеет место соотношение

$$\overline{x^4} = 3(\overline{x^2})^2.$$

Доказать это прямым путем, рассматривая N интервалов ± 1 и считая, что N очень велико; известно (см. § 27), что построенное таким путем распределение является гауссовским.

Задача 25.3. Приблизительно оценить относительную флуктуацию энергии электронов в 10^{23} атомах металлической меди, находящихся в состоянии теплового равновесия при температуре 10^{-5} °К. Напомним, что для электронов проводимости $C_v \approx Nk(T/T_F)$, а температура вырождения T_F по порядку величины равна 10^5 °К.

Задача 25.4. а) Рассмотреть флуктуации энергии в системе из N независимых магнитных диполей с моментом μ_0 , находящихся в тепловом равновесии, в магнитном поле H . Предполагается, что $\mu_0 H \ll kT$ и что полная энергия системы $U = -n\mu_0 H$, где n — избыточное число магнитных диполей, моменты которых ориентированы вдоль поля H . б) Определить флуктуации числа n .

Задача 25.5. Показать, что формула (25.28) применима к фотонам. Для решения этой задачи необходимо непосредственно вычислить $\overline{n_i^2}$, так как химический потенциал μ не входит в функцию распределения для фотонов (22.2).

Задача 25.6. Показать, что флуктуации энергии в большом каноническом ансамбле даются соотношением

$$(\overline{\delta E})^2 = \tau^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_N + (\overline{\delta N})^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{N}} \right)_\tau,$$

используя для этого соотношение (25.19) и равенства

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \tau} \right)_{\mu/\tau} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_\tau \left[\frac{\mu}{\tau} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau} \right)_{\bar{N}} \right], \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{N}} \right)_\tau = \mu - \tau \left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau} \right)_{\bar{N}}.$$

Следует заметить, что первый член в выражении для $(\overline{\delta E})^2$ представляет собой как раз результат для канонического ансамбля.

Задача 25.7. Рассмотрим характеристическую функцию для плотности вероятности $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

$$u(\alpha) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int e^{i\alpha Y(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}.$$

а) Показать, что фактическое распределение $Y(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ можно получить путем обратного преобразования Фурье для $u(\alpha)$.

б) Если Y является энергией, показать, что распределение энергии для канонического ансамбля дается соотношением

$$f(E) = \frac{1}{2\pi} Z^{-1} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} Z(\tau^{-1} - i\alpha) e^{-i\alpha E} d\alpha,$$

где Z есть функция $(\tau^{-1} - i\alpha)$ [обозначается как $Z(\tau^{-1} - i\alpha)$].

в) Показать, что для идеального газа, состоящего из N молекул,

$$f(E) = \frac{E^{(3N/2)-1}}{\Gamma(3N/2) \tau^{3N/2}} e^{-E/\tau},$$

где E — полная энергия. Здесь $f(E)dE$ есть вероятность того, что полная энергия молекул заключена в интервале от E до $E + dE$. Предполагается, что $3N/2$ — целое число.

§ 26. Квазиротермодинамическая теория флуктуаций

Канонический ансамбль

Предположим, что квантовые состояния системы можно разбить на две группы, которые обозначим соответственно индексами 1 и 2. В случае молекулярного водорода состояния типа 1 могут, например, соответствовать ортоводороду, а состояния типа 2 — параводороду. Пусть p_1 — вероятность того, что система находится в состоянии 1. Очевидно, что тогда

$$p_1 = \frac{Z_1}{Z}, \quad (26.1)$$

где Z — статистическая сумма всей системы, а Z_1 — статистическая сумма, учитывающая только состояния системы типа 1. Тогда

$$F_1 = -\tau \ln Z_1 \quad (26.2)$$

и

$$\Delta F = F_1 - F. \quad (26.3)$$

Таким образом, формулу (26.1) можно записать в виде

$$p_1 = e^{-\Delta F/\tau}. \quad (26.4)$$

Рассмотрим для примера сосуд, заполненный насыщенным паром. Вычислим вероятность образования в нем жидкой капли радиуса R . При насыщении свободные энергии жидкой и газообразной фазы равны, но капля обладает добавочной свободной энергией $\Delta F = 4\pi R^2\sigma$, обусловленной поверхностным натяжением σ жидкости. Имеются еще небольшие поправочные члены, которые здесь не рассматриваются. Таким образом, из формулы (26.4) следует, что вероятность существования капли радиуса R пропорциональна величине

$$e^{-4\pi R^2\sigma/\tau}$$

Микроканонический ансамбль

В данном случае

$$p_1 = \frac{n_1}{n}, \quad (26.5)$$

где n_1 — число квантовых состояний типа 1, n — полное число квантовых состояний системы. По определению, энтропия всей системы равна

$$\sigma = \ln n,$$

а энтропия, обусловленная состояниями типа 1, будет

$$\sigma_1 = \ln n_1.$$

Поэтому

$$p_1 = e^{\Delta\sigma}, \quad (26.6)$$

где

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma. \quad (26.7)$$

Предположим, что энтропия является функцией некоторого параметра x . Функцию $\sigma(x)$ можно разложить в ряд вблизи значения энтропии $\sigma(x_0)$, соответствующего равновесному значению параметра $x = x_0$. Поскольку в состоянии равновесия энтропия максимальна, то $\partial\sigma/\partial x = 0$ при $x = x_0$. Тогда разложение будет иметь вид

$$\sigma(x) = \sigma(x_0) + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} \right)_{x_0} + \dots, \quad (26.8)$$

и, следовательно, вероятность флуктуации, приводящей к значению параметра, равному x , при ограничении членами второго порядка будет

$$p(x) = \text{const} \times \exp \left\{ \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \right)_{x_0} \right\}. \quad (26.9)$$

Большой канонический ансамбль

В этом случае состояние системы определяется и ее составом, и квантовым состоянием. Разделим состояния данной системы на состояния типа 1 и состояния типа 2, отличающиеся составом. Тогда вероятность того, что система находится в состоянии типа 1, равна

$$p_1 = \frac{\mathfrak{Z}_1}{\mathfrak{Z}}, \quad (26.10)$$

где \mathfrak{Z}_1 и \mathfrak{Z} — соответствующие большие статистические суммы. Этот результат можно представить также в несколько ином виде:

$$p_1 = e^{-\Delta\Omega/\tau}, \quad \Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega. \quad (26.11)$$

Здесь Ω — большой термодинамический потенциал.

§ 27. Краткая сводка результатов теории интеграла Фурье и теории случайных процессов ¹⁾

Интеграл Фурье ²⁾.

Интегральная теорема Фурье утверждает, что при соответствующих условиях выполняется соотношение

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{iu(t-x)} dt. \quad (27.1)$$

Поскольку $\sin u(t-x)$ является нечетной функцией u , то соотношение (27.1) можно переписать в виде

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos u(t-x) dt. \quad (27.2)$$

¹⁾ См. [17, 48—51].

²⁾ См., например, [52], стр. 453—471.

Фурье-образ $g(u)$ функции $f(t)$ определяется соотношением

$$g(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{iut} dt; \quad (27.3)$$

поэтому, в силу соотношения (27.1), получаем формулу обратного преобразования Фурье

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(u) e^{-iux} du. \quad (27.4)$$

Для четных функций имеет место разложение Фурье по косинусам

$$g(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(t) \cos ut dt \quad (27.5)$$

и соответствующая формула обратного преобразования

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} g(u) \cos ux du. \quad (27.6)$$

Иногда пользуются другими определениями преобразований Фурье, отличающимися от приведенных здесь численными множителями и использованием комплексно-сопряженных подынтегральных функций.

Теорема Парсеваля утверждает, что

$$\int |g(u)|^2 du = \int |f(t)|^2 dt. \quad (27.7)$$

Это легко показать, используя соотношения (27.3) и (27.4), из которых следует

$$\begin{aligned} \int |g(u)|^2 du &= \int g^*(u) g(u) du = \\ &= \int g^*(u) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int f(t) e^{iut} du dt. \end{aligned}$$

Далее имеем

$$\int |f(t)|^2 dt = \int f(t) f^*(t) dt = \int f(t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g^*(u) e^{iut} du dt,$$

отсюда и видна справедливость равенства (27.7).

В качестве примеров ниже приводятся некоторые важные случаи преобразований Фурье.

Задача 27.1. Показать, что если $f(x) = e^{-k|x|}$, то

$$g(u) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{k}{k^2 + u^2}.$$

Задача 27.2. Показать, что если $f(x) = e^{-\omega^2/2}$, то

$$g(u) = e^{-u^2/2}. \quad (27.8)$$

Задача 27.3. Показать, что если $f(x) = 1/\sqrt{2\pi}$, то

$$g(u) = \delta(u), \quad (27.9)$$

где $\delta(u)$ — дельта-функция Дирака.

Случайные процессы

Напомним некоторые положения и выводы, а также терминологию теории вероятностей.

Случайной, или *стохастической*, *переменной* называется переменная величина, которая, в зависимости от случайных обстоятельств, может принимать с определенной вероятностью то или иное значение из некоторой их совокупности, характерной для этой переменной. Случайная величина определена, если задана: а) совокупность ее возможных значений и б) вероятность осуществления каждого из этих значений. Например, число очков, которое выпадает при бросании игральной кости, является случайной величиной; эта величина принимает шесть возможных значений, а вероятность осуществления каждого из них составляет $1/6$.

Сумма большого числа независимых случайных величин сама является случайной величиной. Существует очень важная теорема, называемая *центральной предельной теоремой*, которая утверждает, что при самых общих предположениях распределение суммы с возрастанием числа ее членов стремится к нормальному (гауссовскому) распределению. Эта теорема может быть сформулирована строго следующим образом.

Пусть x_1, x_2, \dots, x_n являются независимыми случайными величинами, средние значения которых равны нулю. Пусть эти величины обладают „абсолютными“ момен-

тами $\mu_{2+\delta}^{(i)}$ порядка $2 + \delta$, где δ — некоторое положительное число. Обозначим через B_n среднюю квадратичную флуктуацию суммы $x_1 + x_2 + \dots + x_n$. Тогда, если отношение

$$\omega_n = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_{2+\delta}^{(i)}}{B_n^{1+(\delta/2)}} \quad (27.10)$$

стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$, вероятность осуществления неравенства

$$\frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{\sqrt{B_n}} < t \quad (27.11)$$

равномерно стремится к пределу

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t e^{-u^2/2} du.$$

„Абсолютный“ момент (момент абсолютного значения) величины x_i порядка α для распределения $f(x_i)$ равен

$$\mu_{\alpha}^{(i)} = \int_{-\infty}^{\infty} |x_i|^{\alpha} f(x_i) dx_i. \quad (27.12)$$

Доказательство этой теоремы, которое не столь элементарно, читатель может найти, например, в монографии Успенского [48].

Почти все распределения вероятности $f(x)$ случайных величин x , представляющих интерес при рассмотрении физических проблем, удовлетворяют требованиям центральной предельной теоремы. Рассмотрим несколько примеров.

Пример 27.1. Переменная x равномерно распределена в интервале от $+1$ до -1 . Тогда $f(x) = 1/2$ при $-1 \leq x \leq 1$ и $f(x) = 0$ во всех других случаях. Существует „абсолютный“ момент третьего порядка

$$\mu_3 = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 |x|^3 dx = \frac{1}{4}. \quad (27.13)$$

Среднее квадратичное отклонение равно

$$(\overline{\delta x})^2 = \overline{x^2} - (\overline{x})^2; \quad (27.14)$$

однако $(\overline{x})^2 = 0$. Поэтому

$$\overline{(\delta x)^2} = \overline{x^2} = \int_0^1 x^2 dx = \frac{1}{3}.$$

Если имеется n независимых переменных x_i , то среднее квадратичное отклонение B_n их суммы (при том же самом распределении), очевидно, равно

$$B_n = \frac{n}{3}.$$

Таким образом, согласно формуле (27.10) (при $\delta = 1$), будем иметь

$$\omega_n = \frac{n/4}{(n/3)^{3/2}};$$

следовательно, ω_n стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$. Поэтому центральная предельная теорема выполняется в данном случае.

Пример 27.2. Пусть переменная x является „нормальной“ переменной со стандартным отклонением σ . Это означает, что переменная распределена в соответствии с нормальным гауссовским законом распределения

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad (27.15)$$

где σ^2 — *средний квадрат отклонения*; σ называется *стандартным отклонением*.

Существует „абсолютный“ момент третьего порядка

$$\mu_3 = \frac{2}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sigma^3. \quad (27.16)$$

Средняя квадратичная флуктуация равна

$$\overline{(\delta x)^2} = \overline{x^2} = \frac{2}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \sigma^2. \quad (27.17)$$

Если имеется n независимых переменных x_i , то

$$B_n = n\sigma^2.$$

При $\delta = 1$

$$\omega_n = \frac{4n\sigma^3 \sqrt{2\pi}}{(n\sigma^2)^{3/2}},$$

и, следовательно, величина ω_n стремится к нулю, когда n стремится к ∞ . Поэтому и в данном случае центральная предельная теорема применима. Для *гауссовского случайного процесса* все основные функции распределения $f(x_i)$ являются гауссовскими. Следует отметить также, что распределение *конечного* числа случайных переменных, каждая из которых подчиняется распределению Гаусса, также является гауссовским.

Пример 27.3. Пусть переменная x имеет лоренцовское распределение

$$f(x) \sim \frac{1}{1+x^2}. \quad (27.18)$$

В этом случае абсолютный момент порядка α пропорционален интегралу

$$\int_0^{\infty} |x|^\alpha \frac{1}{1+x^2} dx. \quad (27.19)$$

Но это выражение расходится при $\alpha \geq 1$, а следовательно, при $\delta > 0$, ибо $\alpha = 2 + \delta$. Поэтому центральная предельная теорема в случае лоренцовского распределения неприменима.

Под *случайным*, или *стохастическим*, процессом $x(t)$ ¹⁾ понимается процесс, при котором переменная x не находится в полностью определенной зависимости от независимой переменной t , которая может означать, например, время. При изучении различных систем статистического ансамбля мы находим разные функции $x(t)$. Вычислить сами функции $x(t)$ для различных членов ансамбля невозможно; можно лишь изучить определенные распределения вероятностей. На фиг. 17 схематически изображена возможная функция $x(t)$ для одной системы. Этот график может быть, например, осциллограммой тока тепловых шумов $x(t) \equiv I(t)$,

¹⁾ Под термином „стохастический процесс“ обычно понимается такой случайный процесс $x(t)$, когда параметр t является временем. — *Прим. ред.*

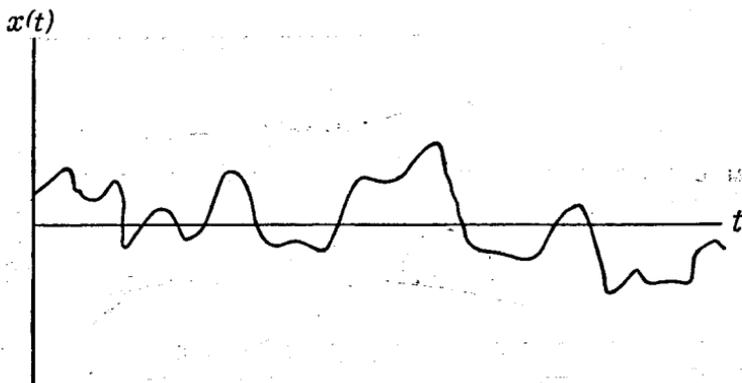
получаемого на выходе фильтра, на входе которого приложено напряжение тепловых шумов.

Можно определить, например, следующие величины:

$p_1(x, t) dx$ — вероятность того, что значение x заключено в интервале $(x, x + dx)$ в момент времени t ; (27.20)

$p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_1 dx_2$ — вероятность того, что значение x заключено в интервале $(x_1, x_1 + dx_1)$ в момент времени t_1 и в интервале $(x_2, x_2 + dx_2)$ в момент времени t_2 . (27.21)

Если имеется запись фактической осциллограммы за длительный промежуток времени, то из нее можно построить

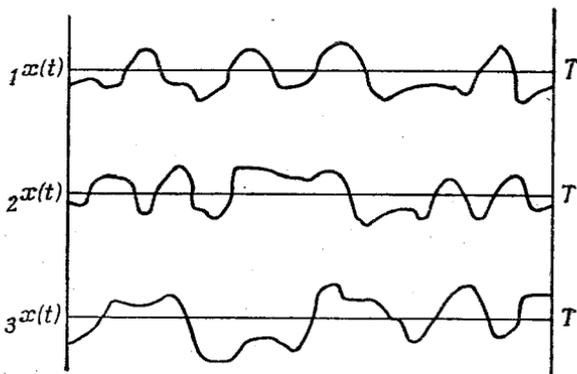


Фиг. 17. Схематический график случайного процесса $x(t)$.

ансамбль, разрезая график на полоски равной длины T и помещая их друг над другом, как показано на фиг. 18. Для этого ансамбля можно найти вероятности p_1 и p_2 . Продолжая аналогичным образом, можно найти вероятности p_3, p_4, \dots . Для описания случайного процесса может потребоваться полная совокупность распределений вероятностей p_n ($n = 1, 2, \dots, \infty$). Во многих важных частных случаях, однако, уже p_2 содержит всю необходимую информацию о процессе. В этом случае случайный процесс называют *марковским*. *Стационарным случайным процессом* называют такой процесс, для которого *совместные распределения вероятностей p_n* инвариантны относительно смещения начала отсчета времени. В дальнейшем нашем рассмотре-

нии будет предполагаться, что мы имеем дело только со стационарным марковским процессом.

Имеет смысл ввести также понятие *условной вероятности* $P_2(x_1, 0 | x_2, t) dx_2$. Величина P_2 означает вероятность того, что величина x в момент времени t имеет значение в интервале от x_2 до $x_2 + dx_2$, если в момент



Фиг. 18. Записи случайного процесса $x(t)$ для трех систем ансамбля, взятые из одной длинной записи для трех интервалов времени, равной продолжительности T [50].

Усреднение по времени в каждом интервале производится в горизонтальном направлении; усреднение по ансамблю производится в вертикальном направлении.

времени $t = 0$ x находится в интервале от x_1 до $x_1 + dx_1$. Тогда очевидно, что

$$p_2(x_1, 0; x_2, t) = p_1(x_1, 0) P_2(x_1, 0 | x_2, t). \quad (27.22)$$

Задача 27.4. Показать, что при всех значениях t_0 , лежащих в интервале от 0 до t , для марковского процесса выполняется соотношение

$$P_2(x_1, 0 | x_2, t) = \int dx P_2(x_1, 0 | x, t_0) P_2(x, 0 | x_2, t - t_0). \quad (27.23)$$

Это соотношение известно как уравнение Смолуховского.

Задача 27.5. Показать, что центральная предельная теорема применима к случаю, когда случайная величина с равной вероятностью принимает лишь два значения: $+1$ и -1 .

§ 28. Теорема Винера — Хинчина ¹⁾

Теорема Винера — Хинчина устанавливает связь между двумя важными характеристиками случайного процесса: спектром мощности процесса и его корреляционной функцией. Докажем эту теорему двумя несколько различными способами: а) методом Райса и б) с помощью непосредственного использования интеграла Фурье.

Предположим, что мы разложили один из графиков $x(t)$, приведенных на фиг. 18, в ряд Фурье в интервале $0 < t < T$:

$$x(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos 2\pi f_n t + b_n \sin 2\pi f_n t). \quad (28.1)$$

Здесь введено обозначение $f_n = n/T$. Предположим, далее, что $\langle x(t) \rangle = 0$; здесь угловые скобки, обозначают усреднение по времени. Поскольку среднее значение принимается равным нулю, в разложении Фурье отсутствует постоянный член. Коэффициенты Фурье сильно меняются от одной записи продолжительностью T к другой. Для шумов многих типов коэффициенты a_n , b_n имеют гауссовские распределения. Если это выполняется, то процесс, описываемый разложением (28.1), называется гауссовским случайным процессом.

Теперь представим себе, что $x(t)$ есть электрический ток, протекающий по проводнику единичного сопротивления. В этом случае мгновенное значение мощности потерь равно $x^2(t)$. Каждая компонента Фурье вносит свой вклад в полную мощность потерь. Мощность, соответствующая n -й компоненте Фурье, равна

$$\mathcal{P}_n = (a_n \cos 2\pi f_n t + b_n \sin 2\pi f_n t)^2. \quad (28.2)$$

Мы не рассматриваем члены в выражении для мощности, которые получаются при перемножении различных членов разложения (28.1)

$$(a_n \cos 2\pi f_n t + b_n \sin 2\pi f_n t)(a_m \cos 2\pi f_m t + b_m \sin 2\pi f_m t),$$

ибо при $n \neq m$ усреднение по времени таких членов дает нуль. Среднее по времени значение \mathcal{P}_n равно

$$\langle \mathcal{P}_n \rangle = \frac{\langle a_n^2 + b_n^2 \rangle}{2}, \quad (28.3)$$

¹⁾ См. [53].

так как

$$\langle \cos^2 2\pi f_n t \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle \sin^2 2\pi f_n t \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle \cos 2\pi f_n t \sin 2\pi f_n t \rangle = 0. \quad (28.4)$$

Рассмотрим теперь усреднение по ансамблю, которое будет здесь обозначаться черточкой над усредняемой величиной. На основании изложенного в § 27, среднее по ансамблю в данном случае представляет собой усреднение по большой совокупности независимых графиков типа, изображенных на фиг. 18. При этом каждый график соответствует интервалу времени от 0 до T . Для случайного процесса будем иметь

$$\overline{a_n} = 0, \quad \overline{b_n} = 0, \quad \overline{a_n b_m} = 0, \quad (28.5)$$

$$\overline{a_n a_m} = \overline{b_n b_m} = \sigma_n^2 \delta_{nm}, \quad (28.6)$$

где для гауссовского случайного процесса σ_n представляет собой как раз стандартное отклонение [см. формулу (27.15)]. Таким образом,

$$\begin{aligned} \overline{(a_n \cos 2\pi f_n t + b_n \sin 2\pi f_n t)^2} = \\ = \sigma_n^2 (\cos^2 2\pi f_n t + \sin^2 2\pi f_n t) = \sigma_n^2. \end{aligned} \quad (28.7)$$

Следовательно, в силу равенства (28.3), среднее по ансамблю от среднего по времени значения рассеянной мощности, связанной с n -й компонентой Фурье функции $x(t)$, равно

$$\overline{\langle \mathcal{P}_n \rangle} = \sigma_n^2. \quad (28.8)$$

Спектр мощности

Спектр мощности, или *спектральная плотность*, $G(f)$ случайного процесса определяется как среднее по ансамблю от среднего по времени рассеянной мощности в проводнике единичного сопротивления, приходящейся на единичную ширину полосы частот. Когда мы говорим о спектре мощности, то под словом *мощность* мы не всегда подразумеваем его буквальное значение, но обычно имеем в виду величину, тесно связанную с мощностью. Точнее, если

выбрать ширину полосы частот Δf_n , равной расстоянию между двумя соседними частотами

$$\Delta f_n = f_{n+1} - f_n = \frac{n+1}{T} - \frac{n}{T} = \frac{1}{T}, \quad (28.9)$$

то будем иметь

$$G(f_n) \Delta f_n = \overline{\langle \mathcal{P}_n \rangle} = \sigma_n^2. \quad (28.10)$$

Используя формулы (28.5) — (28.7), можно показать, что

$$\overline{x^2(t)} = \sum_n \sigma_n^2. \quad (28.11)$$

Воспользовавшись равенством (28.10), получим

$$\overline{x^2(t)} = \sum_n G(f_n) \Delta f_n = \int_0^\infty G(f) df. \quad (28.12)$$

Итак, интеграл спектра мощности по всем частотам равен среднему по ансамблю значению полной мощности, которое предполагается независимым от времени; поэтому будем называть его просто средним значением полной мощности.

Корреляционная функция

Рассмотрим теперь корреляционную функцию

$$C(\tau) = \langle x(t) x(t + \tau) \rangle; \quad (28.13)$$

здесь усреднение проводится по времени t . Эта функция называется также автокорреляционной. Не меняя результата, среднее по времени $\langle x(t) x(t + \tau) \rangle$ можно усреднить по ансамблю, так что

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \overline{\langle x(t) x(t + \tau) \rangle} = \\ &= \overline{\left\langle \sum_{n,m} [a_n \cos 2\pi f_n t + b_n \sin 2\pi f_n t] [a_m \cos 2\pi f_m(t + \tau) + b_m \sin 2\pi f_m(t + \tau)] \right\rangle} \\ &= \frac{1}{2} \sum_n (a_n^2 + b_n^2) \cos 2\pi f_n \tau = \sum_n \sigma_n^2 \cos 2\pi f_n \tau. \end{aligned} \quad (28.14)$$

Используя формулу (28.10), получаем

$$C(\tau) = \int_0^\infty G(f) \cos 2\pi f \tau df. \quad (28.15)$$

Таким образом, корреляционная функция связана со спектром мощности разложением Фурье по косинусам. Если в приведенных выше формулах (27.5) и (27.6) сделать подстановки

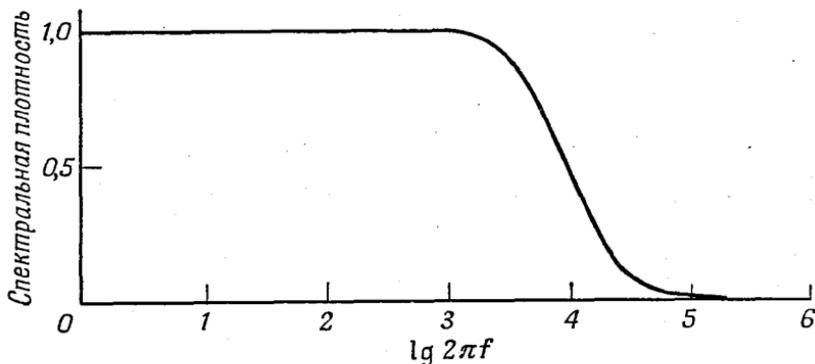
$$u = 2\pi f,$$

$$2\sqrt{2\pi} g(u) = G(f),$$

то легко найдем

$$G(f) = 4 \int_0^{\infty} C(\tau) \cos 2\pi f \tau d\tau. \quad (28.16)$$

Это соотношение вместе с формулой (28.15) и является содержанием теоремы Винера — Хинчина. Физический смысл



Фиг. 19. График зависимости спектральной плотности от $\lg 2\pi f$ для экспоненциальной корреляционной функции с $\tau_c = 10^{-4}$ сек.

ее очевиден. Корреляционная функция характеризует по существу скорость изменения случайного процесса.

Пример 28.1. Пусть корреляционная функция имеет вид

$$C(\tau) = e^{-\tau/\tau_c}; \quad (28.17)$$

тогда можно сказать, что τ_c является мерой среднего времени, в течение которого система не меняет своего состояния, характеризуемого значением $x(t)$, на величину, большую, чем e^{-1} . Величину τ_c можно рассматривать как время инерции, или *время корреляции*. Поэтому из физических

соображений можно ожидать, что частоты, заметно превышающие частоту $1/\tau_c$, не будут играть сколько-нибудь заметной роли в спектре мощности. Далее, если корреляционная функция $C(\tau)$ дается выражением (28.17), то из теоремы Винера — Хинчина следует, что спектральная плотность имеет вид

$$G(f) = 4 \int_0^{\infty} e^{-\tau/\tau_c} \cos 2\pi f \tau \, d\tau = \frac{4\tau_c}{1 + (2\pi f \tau_c)^2}. \quad (28.18)$$

Таким образом, как показано на фиг. 19, кривая спектральной плотности, вычерченная на графике с логарифмической шкалой частот, имеет плоскую форму вплоть до значений частот порядка $2\pi f \approx 1/\tau_c$; при более высоких частотах спектральная плотность убывает пропорционально $1/f^2$. Грубо говоря, спектр шумов для корреляционной функции $e^{-\tau/\tau_c}$ является „белым“ вплоть до срезания частот при $f_c \approx 1/2\pi\tau_c$.

Представление стохастического процесса с помощью дробового эффекта

Шумы дробового эффекта вызываются суперпозицией большого числа возмущений, происходящих случайно во времени. В качестве примеров можно привести удары капель дождя по крыше и попадание на анод электронов в электронной лампе. Предположим, что каждое возмущение „посылает“ сигнал $F(t)$ о времени своего „прибытия“ в момент $t=0$; тогда полный эффект N возмущений, „прибывающих“ в моменты времени t_i , можно записать в форме

$$x(t) = \sum_{i=1}^N F(t - t_i). \quad (28.19)$$

Предположим, что время „прибытия“ возмущения t_i является стохастической переменной, равномерно распределенной в интервале между $t=0$ и T . Используя обычные выражения для коэффициентов Фурье, получаем

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \cos 2\pi f_n t \, dt, \quad (28.20)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \sin 2\pi f_n t \, dt, \quad (28.21)$$

где $f_n = n/T$. Из этих формул можно получить соотношение

$$a_n - ib_n = R_n e^{-i\varphi_n} \sum_{i=1}^N e^{-in\theta_i}, \quad (28.22)$$

где

$$\theta_i = \frac{2\pi t_i}{T}, \quad (28.23)$$

$$R_n e^{-i\varphi_n} = \frac{2}{T} \int_0^T F(t) e^{-2\pi i f_n t} dt. \quad (28.24)$$

Теперь из соотношения (28.22) следует:

$$a_n = R_n \sum_{i=1}^N \cos(n\theta_i + \varphi_n), \quad (28.25)$$

$$b_n = R_n \sum_{i=1}^N \sin(n\theta_i + \varphi_n). \quad (28.26)$$

Величины θ_i являются независимыми стохастическими переменными, и поэтому косинусы и синусы в формулах (28.25) и (28.26) также являются независимыми стохастическими переменными. Из центральной предельной теоремы следует, что $N \rightarrow \infty$ при фиксированном значении T ; суммы в этих формулах будут иметь нормальные распределения. Таким образом, мы видим, что в пределе больших N коэффициенты a_n и b_n для шумов дробового эффекта являются нормальными переменными. В настоящем параграфе мы не будем по существу использовать этот факт, но его полезно знать. Однако мы должны потребовать, чтобы число событий, вносящих свой вклад в величину x в данный момент времени, было бы достаточно большим.

С помощью фурье-преобразования шумов Райс рассмотрел целый ряд задач, таких, например, как задачи определения огибающей шумов, среднего значения числа нулей тока шумов, приходящихся на единицу времени, скорости флуктуации огибающей и задача о шумах в нелинейных устройствах.

Другой вывод теоремы Винера — Хинчина

Разложим функцию $x(t)$ в интеграл Фурье

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(f) e^{2\pi i f t} df. \quad (28.27)$$

Поскольку функция $x(t)$ вещественна, должно выполняться равенство

$$x(t) = x^*(t) = \int A^*(f) e^{-2\pi i f t} df = \int A^*(-f) e^{2\pi i f t} df,$$

откуда следует

$$A(f) = A^*(-f). \quad (28.28)$$

Поэтому имеет место соотношение

$$A(f) A^*(f) = A^*(-f) A(-f),$$

и, следовательно, квадрат модуля фурье-образа $|A(f)|^2$ функции $x(t)$ является четной функцией f .

Используя теорему Парсеваля, находим

$$\langle x^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{\infty} |A(f)|^2 df. \quad (28.29)$$

Определив, далее, спектральную плотность с помощью соотношения, где усреднение ведется по ансамблю, получаем

$$G(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \overline{|A(f)|^2}, \quad (28.30)$$

$$\overline{\langle x^2 \rangle} = \int_0^{\infty} G(f) df. \quad (28.31)$$

Корреляционная функция $C(\tau)$ случайного процесса x определяется соотношением

$$C(\tau) = \langle x(t) x(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) x(t + \tau) dt. \quad (28.32)$$

Корреляционная функция часто содержит в себе всю доступную информацию о случайном процессе. Используя разло-

жение (28.27) и разложение в Фурье (27.1), получаем

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int \int \int A(f) e^{2\pi i f t} A(f') e^{2\pi i f' (t+\tau)} dt df df' = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} df A(f) A(-f) e^{-2\pi i f \tau}. \end{aligned}$$

С помощью простых преобразований находим

$$C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{\infty} |A(f)|^2 \cos 2\pi f \tau df. \quad (28.33)$$

Взяв среднее по ансамблю от правой части равенства (28.33) и используя соотношение (28.30), получим

$$C(\tau) = \int_0^{\infty} G(f) \cos 2\pi f \tau df; \quad (28.34)$$

последнее соотношение находится в согласии с (28.15). Применение обратного преобразования Фурье по косинусам (27.6) к равенству (28.34) дает соотношение (28.16):

$$G(f) = 4 \int_0^{\infty} C(\tau) \cos 2\pi f \tau d\tau. \quad (28.35)$$

Пример 28.2. Требуется найти

$$\overline{x^2(t) x^2(t+\tau)}$$

для гауссовского случайного процесса: если функция $x^2(t)$ представляет собой энергию, то искомая величина является корреляционной функцией энергии. Решение можно получить несколькими способами. Можно, например, воспользоваться фурье-образом функции $x(t)$ и затем произвести соответствующие тригонометрические преобразования и усреднения, как это делалось при выводе формулы (28.14). Менее трудоемким и вместе с тем более поучительным является вывод с использованием двумерного гауссовского распределения.

Гауссовское распределение для двух переменных x_1, x_2 в наиболее общей форме имеет вид

$$W(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2(1-\rho^2)^{1/2}} \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)} \left\{ \frac{x_1^2}{\sigma_1^2} + \frac{x_2^2}{\sigma_2^2} - \frac{2\rho x_1 x_2}{\sigma_1 \sigma_2} \right\} \right]; \quad (28.36)$$

здесь $W(x_1, x_2) dx_1 dx_2$ — вероятность того, что одна переменная принимает значение в интервале от x_1 до $x_1 + dx_1$, а другая — в интервале от x_2 до $x_2 + dx_2$. Производя непосредственное интегрирование, находим

$$\overline{x_1^2} = \sigma_1^2, \quad \overline{x_2^2} = \sigma_2^2, \quad \overline{x_1 x_2} = \sigma_1 \sigma_2 \rho. \quad (28.37)$$

Таким образом, величина ρ имеет смысл нормированного коэффициента корреляции. Если $\overline{x_1^2} = \overline{x_2^2}$, то гауссовское распределение (28.36) имеет специальную форму

$$W(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma^2(1-\rho^2)^{1/2}} \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2(1-\rho^2)} \{x_1^2 + x_2^2 - 2\rho x_1 x_2\} \right]. \quad (28.38)$$

Пусть теперь $x_1 = x(t)$, $x_2 = x(t + \tau)$; тогда

$$\overline{x^2(t) x^2(t + \tau)} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 x_1^2 x_2^2 W(x_1, x_2). \quad (28.39)$$

Здесь для функции распределения $W(x_1, x_2)$ следует подставить ее выражение (28.38), где ρ — нормированная корреляционная функция

$$\overline{x(t) x(t + \tau)} = \overline{x^2(t)} \rho = \sigma^2 \rho. \quad (28.40)$$

Интегрирование в правой части равенства (28.39) представляет собой весьма утомительный процесс с использованием стандартных определенных интегралов. Интегрирование по dx_2 дает

$$\frac{1}{2\pi\sigma^2(1-\rho^2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{-\varepsilon(1-\rho^2)x_1^2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\varepsilon^3} \right)^{1/2} x_1^2 + \rho^2 \left(\frac{\pi}{\varepsilon} \right)^{1/2} x_1 \right],$$

где $\varepsilon^{-1} = 2\sigma^2(1-\rho^2)$.

Заключительное интегрирование по dx_1 дает $\sigma^4(1 + 2\rho^2)$, так что наш окончательный результат будет

$$\overline{x^2(t) x^2(t + \tau)} = \sigma^4 [1 + 2\rho^2(\tau)]. \quad (28.41)$$

Если $\tau = 0$, то, согласно нормировке, должны иметь $\rho(0) = 1$, и в соответствии с результатом задачи 25.2

$$\overline{x^4(t)} = 3\sigma^4. \quad (28.42)$$

Задача 28.1. а) Найти распределение условной вероятности $P(x_1 | x_2, \tau)$, связанной с гауссовским распределением $W(x_1, x_2)$ в форме (28.38).

б) Рассмотреть вид функции $P(x_1 | x_2, \tau)$ при $\tau \ll \tau_0$, если $\rho(\tau) = e^{-\tau/\tau_0}$, и показать ее связь с задачей диффузии при граничном условии

$$P(x_1 | x_2, 0) = \delta(x_1 - x_2).$$

Задача 28.2. Рассмотрим функцию, значение которой изменяется случайным образом через каждые τ_0 секунд, но во все остальные моменты времени остается постоянной. Показать, что при условии $|\tau| \leq \tau_0$ корреляционная функция равна

$$C(\tau) = \overline{f(t)^2} \left[1 - \frac{|\tau|}{\tau_0} \right]. \quad (28.43)$$

Найти спектральную плотность.

§ 29. Теорема Найквиста¹⁾

Теорема Найквиста играет важную роль в экспериментальной физике и в электронике. Она дает количественное выражение для тепловых шумов, генерируемых системой, находящейся в тепловом равновесии, и поэтому необходима при оценке предельного отношения сигнала к шуму в экспериментальной аппаратуре. В первоначальной формулировке теоремы Найквиста утверждалось, что среднее значение квадрата падения напряжения на концах проводника с сопротивлением R , находящегося в состоянии теплового равновесия при температуре T , равно

$$\overline{V^2} = 4RkT \Delta f, \quad (29.1)$$

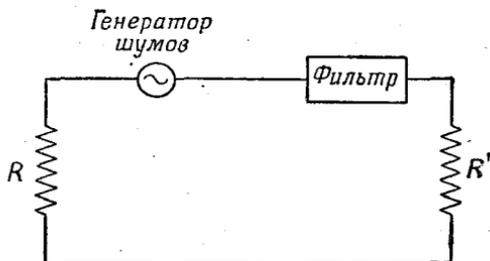
где Δf — полоса частот, внутри которой измеряются флуктуации напряжения; при этом пренебрегалось всеми

¹⁾ См. [54].

компонентами Фурье, не входящими в указанный интервал частот. Используя определение спектральной плотности $G(f)$, данное в § 28, формулировку теоремы Найквиста можно записать в следующем виде:

$$G(f) = 4RkT. \quad (29.2)$$

Это выражение, строго говоря, не является спектральной плотностью, которая в данном случае равна $G(f)/R$. Здесь мы не пользуемся сокращенным обозначением τ для



Фиг. 20. Генератор шумов, создающий спектр мощности $G(f) = 4RkT$.

Если фильтр пропускает частоты в интервале единичной ширины, то сопротивление R' поглощает мощность $2RkT$. Сопротивление R' согласовано с R .

величины kT во избежание путаницы с временем корреляции или релаксации. Максимальная мощность тепловых шумов, приходящаяся на единичный интервал частот, отдаваемая сопротивлением при согласованной нагрузке, равна $G(f)/4R = kT$; множитель 4 входит здесь потому, что мощность, отдаваемая нагрузке R' , равна

$$\bar{I}^2 R' = \frac{\bar{V}^2 R'}{(R + R')^2},$$

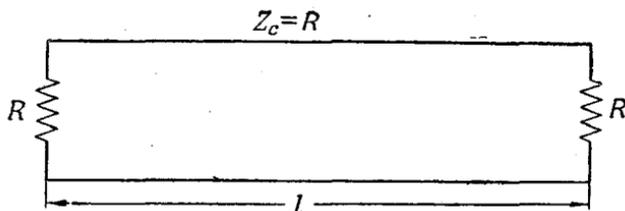
и при согласовании нагрузки ($R' = R$) будет равна $\bar{V}^2/4R$. Схема соответствующей цепи приведена на фиг. 20.

В настоящем параграфе теорема Найквиста выводится двумя способами. Во-первых, приводится первоначальный вывод этой теоремы для линии передач. Во-вторых, дан вывод на основе микроскопических соображений. Еще один вывод указан в § 30.

Вывод теоремы Найквиста для линии передачи

Рассмотрим показанную на фиг. 21 линию передачи без потерь, длина которой равна l , а характеристический импеданс $Z_c = R$. Линия ограничена с обоих концов сопротивлениями R . Таким образом, линия является согласованной на обоих концах в том смысле, что вся энергия, передающаяся по линии, будет полностью без отражения поглощена соответствующим сопротивлением. Вся цепь поддерживается при температуре T .

По аналогии с рассуждениями, приведенными в § 22 в связи с рассмотрением свойств излучения черного тела,



Фиг. 21. Линия передачи длиной l с согласованными нагрузками в форме, требуемой для вывода теоремы Найквиста.

будем считать, что в линии передачи возможны два типа электромагнитных колебаний, каждое из которых распространяется в одном направлении, в диапазоне частот

$$\delta f = \frac{c'}{l}, \quad (29.3)$$

где c' — скорость распространения колебаний в линии. Энергия каждого типа колебаний при равновесии, согласно (22.2), равна

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

В данном случае мы ограничимся рассмотрением классического предела $\hbar\omega \ll kT$, так что тепловую энергию, приходящуюся на каждый тип колебаний, можно принять равной kT . Таким образом, энергия, передающаяся по линии в диапазоне частот Δf , равна

$$\frac{2kTl\Delta f}{c'}. \quad (29.4)$$

Скорость, с которой энергия уходит из линии в *одном* направлении равна

$$kT \Delta f. \quad (29.5)$$

Мощность, отдаваемая линией на одном конце, целиком поглощается сопротивлением R , расположенным на том же конце линии; отражение в данном случае отсутствует, поскольку конечное сопротивление согласовано с линией. Нагрузка излучает энергию с той же скоростью. Энергия, подаваемая на нагрузку, равна

$$\bar{I}^2 R = kT \Delta f,$$

но $V = I(2R)$, так что

$$\frac{\bar{V}^2}{R} = 4kT \Delta f. \quad (29.6)$$

В этом и состоит содержание теоремы Найквиста.

*Вывод теоремы Найквиста
с помощью микроскопических соображений*

Рассмотрим проводник с сопротивлением R , содержащий N электронов в единице объема; через l обозначим длину проводника, через A — площадь поперечного сечения и через τ_c — время релаксации носителей тока. Будем считать, что распределение скоростей электронов подчиняется закону Максвелла. Позже будет показано, что напряжение шумов не зависит от такого выбора. Выражение для этого напряжения содержит лишь величину сопротивления относительно к механизму его возникновения.

Прежде всего заметим, что

$$V = IR = RAj = RAN\bar{u}; \quad (29.7)$$

здесь V — напряжение, I — сила тока, j — плотность тока, а \bar{u} — компонента средней (или дрейфовой) скорости движения электронов по проводнику. Замечая, что NA равно полному числу электронов в образце, получаем, проводя суммирование по всем электронам,

$$NA\bar{u} = \sum u_i. \quad (29.8)$$

Тогда находим

$$V = \left(\frac{Re}{l}\right) \sum u_i = \sum V_i, \quad (29.9)$$

где

$$V_i = \frac{Re u_i}{l}. \quad (29.10)$$

Здесь u_i является случайной величиной; тогда и V_i будет также случайной величиной. Спектральная плотность $G(f)$ обладает тем свойством, что в интервале частот Δf имеет место соотношение

$$\overline{V_i^2} = G(f) \Delta f. \quad (29.11)$$

Предположим далее, что корреляционную функцию можно записать в виде

$$C(\tau) = \overline{V_i(t) V_i(t + \tau)} = \overline{V_i^2} e^{-\tau/\tau_c}, \quad (29.12)$$

где τ_c — время релаксации или среднее время свободного пробега электронов проводимости; это допущение подтверждается в более детальных исследованиях. Тогда на основании теоремы Винера — Хинчина, используя предыдущие результаты, получаем

$$\begin{aligned} G(f) &= 4 \left(\frac{Re}{l}\right)^2 \overline{u^2} \int_0^{\infty} e^{-\tau/\tau_c} \cos 2\pi f \tau \, d\tau = \\ &= 4 \left(\frac{Re}{l}\right)^2 \overline{u^2} \frac{\tau_c}{1 + (2\pi f \tau_c)^2}. \end{aligned} \quad (29.13)$$

Обычно в металлах при комнатной температуре $\tau_c < 10^{-13}$ сек, и поэтому в интервале частот от постоянного тока до микроволновой области величина $2\pi f \tau_c \ll 1$, и, следовательно, ею можно пренебречь. Учитывая далее, что

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{1}{2} kT, \quad (29.14)$$

получаем

$$\overline{u^2} = \frac{kT}{m}. \quad (29.15)$$

Таким образом, в интервале частот Δf имеем

$$\overline{V^2} = N A l \overline{V_i^2} = N A l G(f) \Delta f = N A l 4 \left(\frac{kT}{m}\right) \left(\frac{Re}{l}\right)^2 \tau_c \Delta f, \quad (29.16)$$

или

$$\overline{V^2} = 4kTR \Delta f. \quad (29.17)$$

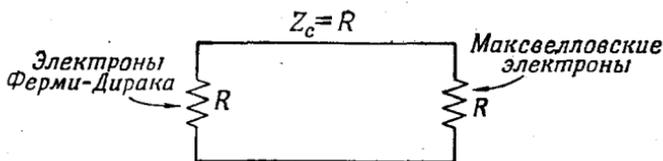
Это и есть искомый результат. При выводе формулы (29.17) использовано известное соотношение из теории проводимости ¹⁾

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau_e}{m}, \quad (29.18)$$

а также элементарное соотношение

$$R = \frac{l}{\sigma A}, \quad (29.19)$$

где σ — проводимость.



Фиг. 22. Схема установки, иллюстрирующая независимость теоремы Найквиста от распределения электронов.

Мощность, выделяемая одним сопротивлением, поглощается другим. При тепловом равновесии выделяемые мощности должны быть равны, в противном случае одно сопротивление будет нагреваться за счет другого.

Соотношение (29.18) может быть получено проще всего путем решения уравнения для скорости дрейфа

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau_e} \right) \bar{u} = eE. \quad (29.20)$$

Решение этого уравнения для стационарного состояния (или для случая $\omega\tau_e \ll 1$) имеет вид

$$\bar{u} = \frac{e\tau_e E}{m}, \quad (29.21)$$

откуда следует, что подвижность (скорость дрейфа на единицу напряженности электрического поля) равна

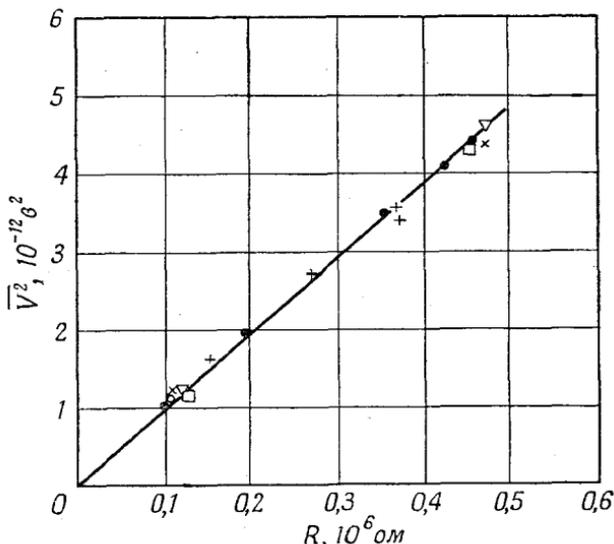
$$\mu = \frac{\bar{u}}{E} = \frac{e\tau_e}{m}. \quad (29.22)$$

¹⁾ Это соотношение известно как формула Друде. — Прим. ред.

Таким образом, выражение для проводимости принимает вид

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{Ne\bar{u}}{E} = \frac{Ne^2\tau_e}{m}. \quad (29.23)$$

Докажем теперь, что наше предположение о классическом (максвелловском) распределении скоростей электронов не влияет на мощность шумов. Рассмотрим, как это



Фиг. 23. Зависимость среднего значения квадрата напряжения от сопротивления для различных типов проводников [55].

● — угольная нить; + — высококачественная проволока;
 × — водный раствор CuSO_4 ; ▽ — водный раствор NaCl ;
 □ — водный раствор K_2CrO_4 ; () — водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

показано на фиг. 22, проводник сопротивлением R , скорости электронов в котором имеют распределение Ферми — Дирака и который связан линией передачи, имеющей характеристический импеданс $Z_c = R$, с проводником, в котором скорости электронов имеют максвелловское распределение и сопротивление которого равно R . Поскольку $Z_c = R$, линия передачи согласована с обоими проводниками и отдает каждому из них всю мощность тепловых шумов, кото-

рая передается от другого проводника. Если оба проводника находились первоначально при одинаковой температуре T , то ни один из них не должен нагреваться за счет другого. Поэтому создаваемые мощности шумов равны между собой, откуда следует, что $\overline{V^2}$ зависит только от величины R , но не зависит от деталей микроскопического механизма проводимости. Фактически нам нужно установить, что спектры мощности одинаковы при любой частоте; для этого достаточно ввести в цепь фильтр с узкой полосой пропускания. Тогда приведенные выше рассуждения можно будет применить и для мощности при частотах, пропускаемых фильтром.

Зависимость $\overline{V^2}$ от R и T впервые подробно исследовалась Джонсоном [55]. Джонсон определил по мощности шумов постоянную Больцмана k и получил для нее значение, отличающееся от ее точного значения лишь на 8%. Результаты его исследований по определению зависимости величины $\overline{V^2}$ от сопротивления R при постоянных температуре и Δf приведены на фиг. 23.

Задача 29.1. Выразить $\overline{V^2}/R$ в ваттах для полосы частот шириной 5000 гц при температуре 300° К.

Задача 29.2. Используя соотношение (29.12), доказать, что одномерный гауссовский процесс будет марковским лишь при условии, что корреляционная функция имеет вид $C(\tau) \sim e^{-\tau/\tau_0}$. Этот результат был получен Дубом. Чтобы доказать подобную теорему, следует вычислить функции распределения $P_3(y_1, y_2, y_3)$ и $P_2(y_1, y_2)$ по методу Райса. Это позволит найти условную вероятность $P_3(y_1 y_2 | y_3)$, которая для марковского процесса должна совпадать с вероятностью $P_2(y_2 | y_3)$. Равенство выполняется лишь при условии

$$C(t_3 - t_1) = C(t_2 - t_1) C(t_3 - t_2);$$

последнее функциональное уравнение имеет решение $C(\tau) \sim e^{-\tau/\tau_0}$.

Задача 29.3. Показать, что спектр мощности случайно меняющегося напряжения, связанного с импедансом

$$Z(f) = R(f) + iY(f),$$

имеет вид

$$G(f) = 4R(f) kT,$$

т. е. $G(f)$ определяется соотношением типа (29.2).

§ 30. Применения теоремы Найквиста¹⁾

Представим себе, что имеется система, в которой сигнал I (сила, напряжение, ток и т. д.), поданный на вход, дает на выходе сигнал O (смещение, отклонение, скорость, ток и т. д.). Тогда часто возникает необходимость в определении величины шумов на выходе, порождаемых шумами, поданными на вход. Рассмотрим линейную систему с реакцией, характеризуемой сложной частотной кривой $Z(f)$, которая подводимый на вход сигнал $A(f) \exp(2\pi ift)$ преобразует на выходе в $Z(f) A(f) \exp(2\pi ift)$. Если шумы на входе, воспринимаемые системой за время T , представить в форме интеграла Фурье

$$\int A(f) \exp(2\pi ift) df,$$

то результирующая флуктуирующая часть сигнала на выходе будет даваться выражением

$$\int Z(f) A(f) \exp(2\pi ift) df.$$

Спектр мощности $G_I(f)$ на входе имеет вид

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \overline{|A(f)|^2},$$

в то время как спектр мощности на выходе $G_O(f)$ будет

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \overline{|Z(f) A(f)|^2}.$$

Здесь в обоих случаях использовано обычное определение спектра мощности. Следовательно,

$$G_O(f) = |Z(f)|^2 G_I(f) \quad (30.1)$$

и

$$\overline{O^2} = \int_0^{\infty} G_O(f) df = \int_0^{\infty} |Z(f)|^2 G_I(f) df. \quad (30.2)$$

Таким образом, если известен спектр мощности для шумов на входе линейной системы, то можно легко найти спектр

¹⁾ См. [56].

мощности и, следовательно, среднее квадратичное значение флуктуаций на выходе. Это обстоятельство еще больше подчеркивает важную роль спектра мощности. В зависимости от условий задачи функция $Z(f)$ определяется экспериментально или теоретически.

В качестве примера рассмотрим затухающие колебания гармонического осциллятора, на который действует флуктуирующая сила со спектром мощности, не зависящим от частоты. Приложенная сила $A \exp(2\pi i f t)$ создает на выходе отклонение x , определяемое из дифференциального уравнения

$$m\ddot{x} + \beta\dot{x} + cx = A \exp(2\pi i f t). \quad (30.3)$$

Стационарное решение уравнения (30.3) имеет вид

$$x = [c - 4\pi^2 m f^2 + 2\pi i \beta f]^{-1} A \exp(2\pi i f t). \quad (30.4)$$

Из (30.4) следует, что

$$Z(f) = [c - 4\pi^2 m f^2 + 2\pi i \beta f]^{-1}. \quad (30.5)$$

Используя соотношение (30.2) и обозначая спектр мощности на входе через G_N , получаем

$$\overline{x^2} = G_N \int_0^{\infty} \{(c - 4\pi^2 m f^2)^2 + 4\pi^2 \beta^2 f^2\}^{-1} df = G_N \frac{1}{4\beta c}. \quad (30.6)$$

Заметим при этом, что спектр G_N считается здесь зависящим от частоты. Выражение для интеграла в правой части равенства (30.6) можно найти в стандартных таблицах интегралов. Например, в таблицах Б. де-Хаана [57].

Если спектр мощности шума на входе не является постоянным, а система в высокой степени резонансна ($\sqrt{cm} \gg \beta$), то $|Z(f)|^2$ будет иметь острый максимум при резонансной частоте

$$f_R = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}}. \quad (30.7)$$

В этом случае спектр мощности $G_N(f)$, входящий в интеграл при вычислении $\overline{x^2}$, можно заменить значением $G_N(f)$ при $f = f_R$, т. е. $G_N(f_R)$. В результате получаем

$$\overline{x^2} = G_N(f_R) \frac{1}{4\beta c}. \quad (30.8)$$

Обобщение соотношения Найквиста

Предположим, что рассмотренное выше затухание, величина которого определяется коэффициентом β , вызвано флуктуирующей силой со статистическими свойствами, не зависящими от особенностей той системы, на которую действует это затухание. В качестве примера можно привести явление вязкого торможения медленно движущегося тела в какой-либо среде, например газе. Предположим далее, что система обладает резко выраженным резонансом при частоте f_R . Если система и окружающая ее среда находятся в равновесии при температуре T , то в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы получим

$$\overline{cx^2} = kT. \quad (30.9)$$

Поэтому на основании соотношения (30.8) имеем

$$G_N(f_R) = 4\beta kT. \quad (30.10)$$

Так как частоту f_R можно выбрать произвольно, то спектр мощности должен иметь одно и то же значение при всех частотах.

Этот вывод совершенно аналогичен соотношению Найквиста, полученному в § 29.

В действительности, описанным способом можно получить и формулу Найквиста, рассматривая энергию в резонансном контуре с индуктивностью L , емкостью C и омическим сопротивлением R ¹⁾. Во всех случаях, когда имеется сила трения, определяемая выражением $-\beta\dot{q}$, где q — обобщенная координата равновесной системы, то с ней связана флуктуирующая сила со спектром мощности $4\beta kT$.

Соотношение (30.10) показывает, что спектр мощности, найденный только что для случая флуктуирующей силы, должен быть таким же и в случае нерезонансной системы. В противном случае теория была бы непоследовательной. При этом пришлось бы отвергнуть либо допущение о том, что существуют случайные силы со свойствами, не зависящими от системы, которая подвержена действию затухания,

¹⁾ См., например, книгу Беккера [1], стр. 282—285.

либо допущение о применимости статистической механики к макроскопическим координатам. Второе из этих допущений эквивалентно предположению, что члены в детальном микроскопическом гамильтониане, которые соответствуют силам трения, малы для всех возможных конфигураций. Это предположение возможно, но не очевидно. Следствия этих двух допущений согласуются с имеющимися в нашем распоряжении опытными данными.

При очень высоких частотах, когда $hf \approx kT$, классическое выражение kT для средней энергии осциллятора следует заменить его квантовым аналогом

$$\frac{hf}{\exp(hf/kT) - 1}.$$

Эта замена приводит к обрезанию спектра мощности в высокочастотной области. Кроме того, коэффициент затухания β становится зависящим от частоты при частотах порядка обратной величины среднего времени столкновения частиц, участвующих в механизме затухания. Соотношение Найквиста, как и его квантовое обобщение, и в этом случае будет оставаться справедливым при условии, что сопротивление или импеданс будут взяты при рассматриваемой частоте.

Флуктуации в гальванометре

Гальванометр является поучительным примером системы, подвергающейся воздействию двух различных флуктуирующих сил. Одна из них вызвана ударами молекул воздуха, а другая — флуктуацией числа электронов в электрической цепи гальванометра.

Пусть I , κ_0 и c означают соответственно момент инерции, коэффициент механического затухания и коэффициент кручения; R — сопротивление электрической цепи и g — эффективное потокосцепление в катушке. Предполагается, что индуктивностью цепи можно пренебречь. Если через $P(t)$ и $V(t)$ обозначить соответственно пару сил, создаваемую при ударах молекул воздуха, и напряжение, обусловленное флуктуацией числа электронов, то отклонение θ и ток i можно определить из следующих уравнений:

$$I\ddot{\theta} + \kappa_0\dot{\theta} + c\theta = P(t) + gi \quad (30.11)$$

и

$$Ri = V(t) - g\dot{\theta}. \quad (30.12)$$

Исключая из этих уравнений ток, получаем

$$I\ddot{\theta} + \left(x_0 + \frac{g^2}{R}\right) \dot{\theta} + c\theta = P(t) + \frac{g}{R} V(t). \quad (30.13)$$

Поскольку $P(t)$ и $V(t)$ независимы, то их вклады в спектр мощности флуктуирующей пары сил в правой части уравнения (30.13) просто складываются. Если в соотношении (30.10) вместо β подставить $(x_0 + g^2/R)$, то найдем

$$G_P + \frac{g^2}{R^2} G_V = 4kT \left(x_0 + \frac{g^2}{R}\right). \quad (30.14)$$

Точно так же из соотношения (30.6) получаем

$$\bar{\theta}^2 = \frac{4kT(x_0 + g^2/R)}{4(x_0 + g^2/R)c} = \frac{kT}{c}. \quad (30.15)$$

Этот результат и следовало ожидать на основании закона равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Из этого рассмотрения становится понятным, почему введение дополнительных флуктуирующих сил не увеличивает флуктуаций равновесной системы сверх величины, вытекающей из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы, вопреки высказываемым иногда предположениям о том, что такое увеличение должно иметь место. Каждая добавочная флуктуирующая сила сообщает системе добавочное затухание, которое как раз компенсирует влияние этой флуктуирующей силы.

Представляет интерес рассмотреть по методу Мак-Комби гальванометр при температуре T_1 , для которого практически все сопротивление цепи (внешнее по отношению к гальванометру) охлаждается до температуры T_2 . Такая система уже не находится в состоянии равновесия. Тогда спектр мощности флуктуирующей величины в правой части уравнения (30.13) равен

$$4x_0kT_1 + 4\left(\frac{g^2}{R}\right)kT_2.$$

Если в равновесной системе затухание κ сопровождается флуктуирующей силой со спектром мощности G_κ , то температура определяется соотношением

$$T = \frac{G_\kappa}{4k\kappa}. \quad (30.16)$$

В данном примере можно аналогично определить эффективную температуру шумов соотношением

$$T_{\text{эфф.}} = \frac{x_0 T_1 + (g^2/R) T_2}{x_0 + g^2/R}. \quad (30.17)$$

Поскольку температура влияет на флуктуации только через отношение спектра мощности к коэффициенту затухания, система будет вести себя по отношению к флуктуациям точно так же, как система, находящаяся при температуре $T_{\text{эфф.}}$. В частности, имеем

$$c\overline{\theta^2} = kT_{\text{эфф.}}. \quad (30.18)$$

Предел точности измерений, обусловленный флуктуациями

Рассмотрим измерение пары сил, при котором используется нить подвеса, характеризующаяся константами I , x_0 и c . Если наблюдаемое отклонение системы, когда оно уже достигло предельной величины, равно θ , искомая величина пары сил P будет равна $c\theta$. Флуктуация отклонения θ , равная $\Delta\theta$, приведет к ошибке ΔP в оценке величины P , где

$$\Delta P = c \Delta\theta. \quad (30.19)$$

Следовательно, на основании закона равномерного распределения энергии по степеням свободы имеем

$$\overline{\Delta P^2} = c^2 \overline{\Delta\theta^2} = ckT. \quad (30.20)$$

Поэтому средняя квадратичная ошибка измерения, основанного на отдельном отсчете, будет уменьшаться с уменьшением коэффициента кручения c . Однако при малых c возрастает время, необходимое для того, чтобы система прореагировала на приложенную пару сил. Обычно нас интересует точность, которой можно достигнуть, затратив на измерение время S . Предположим, что исследуется система с крити-

ческим затуханием, т. е. с $x_0 = 2\sqrt{Ic}$, и отсчет производится спустя отрезок времени, равный периоду; система при этом практически достигнет своего предельного отклонения¹⁾. Тогда время измерения S равно $2\pi\sqrt{I/c}$, и c можно записать как $\pi x_0/S$. Тогда, используя соотношение (30.20), получим

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{\pi x_0 k T}{S}. \quad (30.21)$$

Отсюда видно, что при рассматриваемом методе измерения за данный отрезок времени и при данной температуре определение искомой величины с небольшой неточностью возможно лишь при малом коэффициенте затухания. Результат этот можно обобщить следующим образом. Рассмотрим среднее значение флуктуирующей пары сил за время S . Как будет показано ниже, среднее квадратичное значение этого среднего равно $2x_0 k T/S$. Среднее по времени значение флуктуаций неотлично от измеряемой стационарной части пары сил. Следовательно, средняя квадратичная ошибка при оценке пары сил будет равна по крайней мере $2x_0 k T/S$. Удивительно, что приведенное выше простое рассуждение дает этот же предел точности. Можно показать, что операции, содержащие усреднение по интервалу времени, большому по сравнению с временем реакции системы, действительно приводят к крайнему пределу. Если имеется возмущение, ограниченное очень низкими частотами (дрейф), то полезно прерывать сигнал, чтобы отличить его от этого возмущения. Однако этот прием бесполезен для случая шумов, имеющих постоянный спектр мощности.

Найдем теперь среднее квадратичное значение от среднего флуктуирующей пары, взятого по интервалу времени S . Предположим, что измерительное устройство таково, что

$$O(t) = \frac{1}{S} \int_{t-S}^t I(\tau) d\tau. \quad (30.22)$$

Тогда среднее квадратичное значение на выходе как раз будет равно искомому среднему квадратичному значению

¹⁾ Точнее, система достигает 98,6% предельного отклонения.

среднего по времени. Если на вход такого устройства подается импульс $A \exp(2\pi if t)$, то на выходе получим

$$\frac{1}{S} \int_{t-S}^t A \exp(2\pi if \tau) d\tau = \frac{1}{2\pi if S} A \exp(2\pi if t) \{1 - \exp(-2\pi if S)\}. \quad (30.23)$$

Это дает $Z(f)$, и $|Z(f)|^2$ оказывается равным $(\sin^2 \pi f S) / \pi^2 f^2 S^2$. Поэтому среднее квадратичное значение величины на выходе равно

$$G_P \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi f S}{\pi^2 f^2 S^2} df = \frac{G_P}{2S} = \frac{2\kappa k T}{S}, \quad (30.24)$$

что и является искомым результатом.

Затухание, полученное с помощью обратной связи

Процесс затухания, с которым связаны исчезающие малые шумы, можно осуществить, не прибегая к низким температурам. Так, например, отклонение подвешенной системы можно зарегистрировать с помощью устройства из лампы, зеркала и фотоэлемента, а затем с помощью обратной связи подать на подвес некоторую пару сил, пропорциональную угловой скорости, с моментом, противоположным моменту исходной пары. Флуктуирующая пара сил, получаемая с помощью такого приспособления, может быть сделана произвольно малой по сравнению с возникающей от нее псевдотормозящей парой сил. Это не противоречит результату обобщенной теоремы Найквиста, поскольку в данном случае мы имеем дело с неравновесной системой. Возможность такого затухания без шумов экспериментально доказали Милац и Ван-Золинген [58]. Если добавить затухание κ_N без шумов к равновесному затуханию κ_0 , то спектр мощности флуктуации по-прежнему будет соответствовать κ_0 . Поэтому эффективная температура, определяемая по формуле (30.17), дается соотношением

$$T_{\text{эфф.}} = \frac{\kappa_0}{\kappa_0 + \kappa_N} T. \quad (30.25)$$

Эффективную температуру можно сделать произвольно низкой. Следует подчеркнуть, что до тех пор, пока рассматриваются флуктуации и связанный с ними предел точности измерений, система ведет себя точно так же, как она вела бы себя при обычном затухании $x_0 + x_N$ и при обычной температуре, равной $T_{эфф.}$ Однако введение затухания без шумов не понижает предела точности измерений $2x_0kT/S$, обусловленного действительной температурой и обычным эффектом затухания. Мы эффективно понизили температуру в $x_0/(x_0 + x_N)$ раз. Однако это понижение достигнуто за счет увеличения затухания, определяемого обратной величиной этого фактора, т. е. $(x_0 + x_N)/x_0$. Поэтому произведение коэффициента затухания на температуру остается неизменным. Очевидно, что невозможно уменьшить предельную точность, обусловленную наличием обычного затухания, поскольку причины, определяющие существование этого предела, не зависят от присутствия обратной связи без шумов.

Хотя добавление затухания без шумов и не меняет крайнего предела точности, тем не менее оно может быть очень полезным для практики. Например, оно позволяет довести затухание до критической величины, что часто бывает очень удобно, не приводя при этом к уменьшению точности.

Задача 30.1. а) Выразить среднее квадратичное значение величины $[x(t) - x(t - \tau)]$ через среднее квадратичное значение и корреляционную функцию флуктуирующей величины $x(t)$. б) Найти $Z(f)$ для устройства, которое дает на выходе импульс $[x(t) - x(t - \tau)]$, имея на входе импульс $x(t)$, и получить таким образом среднее квадратичное значение импульса на выходе, выраженное через спектр мощности величины $x(t)$.

§ 31. Броуновское движение¹⁾

Под броуновским движением понимается движение тела, вызванное толчками частиц окружающей среды, находящихся в тепловом движении. Обычно при изучении броуновского движения рассматриваются макроскопические частицы малых размеров, но получаемые при этом результаты применимы также к отдельным атомам или молекулам.

¹⁾ См. [17, 59].

среднего по времени. Если на вход такого устройства подается импульс $A \exp(2\pi i f t)$, то на выходе получим

$$\frac{1}{S} \int_{t-S}^t A \exp(2\pi i f \tau) d\tau = \frac{1}{2\pi i f S} A \exp(2\pi i f t) \{1 - \exp(-2\pi i f S)\}. \quad (30.23)$$

Это дает $Z(f)$, и $|Z(f)|^2$ оказывается равным $(\sin^2 \pi f S) / \pi^2 f^2 S^2$. Поэтому среднее квадратичное значение величины на выходе равно

$$G_P \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi f S}{\pi^2 f^2 S^2} df = \frac{G_P}{2S} = \frac{2\kappa k T}{S}, \quad (30.24)$$

что и является искомым результатом.

Затухание, полученное с помощью обратной связи

Процесс затухания, с которым связаны исчезающие малые шумы, можно осуществить, не прибегая к низким температурам. Так, например, отклонение подвешенной системы можно зарегистрировать с помощью устройства из лампы, зеркала и фотоэлемента, а затем с помощью обратной связи подать на подвес некоторую пару сил, пропорциональную угловой скорости, с моментом, противоположным моменту исходной пары. Флуктуирующая пара сил, получаемая с помощью такого приспособления, может быть сделана произвольно малой по сравнению с возникающей от нее псевдотормозящей парой сил. Это не противоречит результату обобщенной теоремы Найквиста, поскольку в данном случае мы имеем дело с неравновесной системой. Возможность такого затухания без шумов экспериментально доказали Милац и Ван-Золинген [58]. Если добавить затухание κ_N без шумов к равновесному затуханию κ_0 , то спектр мощности флуктуации по-прежнему будет соответствовать κ_0 . Поэтому эффективная температура, определяемая по формуле (30.17), дается соотношением

$$T_{\text{эфф.}} = \frac{\kappa_0}{\kappa_0 + \kappa_N} T. \quad (30.25)$$

Эффективную температуру можно сделать произвольно низкой. Следует подчеркнуть, что до тех пор, пока рассматриваются флуктуации и связанный с ними предел точности измерений, система ведет себя точно так же, как она вела бы себя при обычном затухании $x_0 + x_N$ и при обычной температуре, равной $T_{\text{эфф}}$. Однако введение затухания без шумов не понижает предела точности измерений $2x_0kT/S$, обусловленного действительной температурой и обычным эффектом затухания. Мы эффективно понизили температуру в $x_0/(x_0 + x_N)$ раз. Однако это понижение достигнуто за счет увеличения затухания, определяемого обратной величиной этого фактора, т. е. $(x_0 + x_N)/x_0$. Поэтому произведение коэффициента затухания на температуру остается неизменным. Очевидно, что невозможно уменьшить предельную точность, обусловленную наличием обычного затухания, поскольку причины, определяющие существование этого предела, не зависят от присутствия обратной связи без шумов.

Хотя добавление затухания без шумов и не меняет крайнего предела точности, тем не менее оно может быть очень полезным для практики. Например, оно позволяет довести затухание до критической величины, что часто бывает очень удобно, не приводя при этом к уменьшению точности.

Задача 30.1. а) Выразить среднее квадратичное значение величины $[x(t) - x(t - \tau)]$ через среднее квадратичное значение и корреляционную функцию флуктуирующей величины $x(t)$. б) Найти $Z(f)$ для устройства, которое дает на выходе импульс $[x(t) - x(t - \tau)]$, имея на входе импульс $x(t)$, и получить таким образом среднее квадратичное значение импульса на выходе, выраженное через спектр мощности величины $x(t)$.

§ 31. Броуновское движение¹⁾

Под броуновским движением понимается движение тела, вызванное толчками частиц окружающей среды, находящихся в тепловом движении. Обычно при изучении броуновского движения рассматриваются макроскопические частицы малых размеров, но получаемые при этом результаты применимы также к отдельным атомам или молекулам.

¹⁾ См. [17, 59].

Рассмотрим уравнение движения частицы, взвешенной в жидкости,

$$M\dot{v} = K(t), \quad (31.1)$$

где $K(t)$ — флуктуирующая сила, обусловленная бомбардировкой частицы молекулами жидкости. Сделаем теперь важное предположение, что силу $K(t)$ можно разбить на два слагаемых:

$$K(t) = -\beta Mv + MA(t). \quad (31.2)$$

Здесь член $-\beta Mv$ — обычное вязкое сопротивление, претерпеваемое частицей, движущейся со скоростью v в вязкой среде, а $MA(t)$ — стохастическая сила, представляющая собой воздействие ударов молекул на частицу, находящуюся в состоянии покоя. Среднее значение этой силы $MA(t)$ равно нулю. Конечно, вязкое сопротивление также вызвано ударами молекул. Для движущейся частицы изменение импульса молекулы при ударе последней о поверхность частицы, обращенную в сторону ее движения, больше, чем при ударе о противоположную поверхность. Поэтому возникает средняя результирующая сила, замедляющая движение частицы. Таким образом, уравнение движения (31.2) примет вид

$$\dot{v} = -\beta v + A(t). \quad (31.3)$$

Для сферы радиуса R на основании закона Стокса имеем

$$M\beta = 6\pi R\eta, \quad (31.4)$$

где η — коэффициент вязкости. Как показали опыты с ультрацентрифугой, а также опыты по ядерному резонансу, этот закон справедлив даже для частиц, размеры которых близки к молекулярным.

Умножая обе части уравнения (31.3) на x , получаем

$$x\ddot{x} = -\beta x\dot{x} + xA(t). \quad (31.5)$$

Далее, из соотношений

$$\frac{d}{dt} x^2 = 2x\dot{x}, \quad (31.6)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} x^2 = 2(\dot{x})^2 + 2x\ddot{x} \quad (31.7)$$

находим

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - (\dot{x})^2. \quad (31.8)$$

Таким образом, из уравнения (31.5) и соотношения (31.8) имеем

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - (\dot{x})^2 = -\frac{\beta}{2} \frac{d}{dt} x^2 + xA(t). \quad (31.9)$$

Среднее по времени от выражения $xA(t)$ равно нулю, поскольку x и A являются некоррелирующими величинами. На основании закона равномерного распределения энергии по степеням свободы имеем

$$\overline{(\dot{x})^2} = \frac{kT}{M}. \quad (31.10)$$

Обозначим через α среднее по времени значение величины $d(x^2)/dt$; тогда усреднение уравнения (31.9) по времени дает

$$\frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dt} - \frac{kT}{M} = -\frac{\beta}{2} \alpha. \quad (31.11)$$

Интегрируя последнее уравнение, находим

$$\alpha = \frac{2kT}{M\beta} + Ce^{-\beta t}, \quad (31.12)$$

где C — константа. Мы не интересуемся нестационарным членом $Ce^{-\beta t}$, при помощи которого просто выбрать начальные условия. Обозначим угловыми скобками усреднение по времени; тогда

$$\left\langle \frac{d}{dt} (x^2) \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{M\beta}, \quad (31.13)$$

или

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{M\beta} t. \quad (31.14)$$

Как показал впервые Эйнштейн, в частном случае, когда справедлив закон Стокса (31.4), соотношение (31.14) принимает вид

$$\boxed{\langle x^2 \rangle = \frac{kTt}{3\pi R\eta}}. \quad (31.15)$$

Приведенный здесь вывод принадлежит Ланжевону. Заметим также, что $\langle x^2 \rangle^{1/2} \sim t^{1/2}$, как и следовало ожидать для случайных блужданий или процесса диффузии.

Экспериментальное изучение броуновского движения показало, что теоретическая формула (31.15) выполняется в некоторых случаях с точностью до $\pm 1/2\%$ (см., например, [60]).

Связь с уравнением диффузии

Если J_n — плотность потока частиц, а n — их концентрация, то диффузия описывается законом Фика:

$$J_n = -D \operatorname{grad} n, \quad (31.16)$$

где D — коэффициент диффузии. Из уравнения непрерывности

$$\operatorname{div} J_n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (31.17)$$

в одномерном случае приходим к уравнению диффузии в следующей форме:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (31.18)$$

Предположим, что в начальный момент времени (при $t=0$) концентрация в безграничной среде задается соотношением

$$n(x, 0) = N\delta(x), \quad (31.19)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Таким образом, в момент времени $t=0$ все N частиц находятся в точке $x=0$. Решение уравнения (31.18) в этом случае имеет вид

$$n(x, t) = N(4\pi Dt)^{-1/2} e^{-x^2/4Dt} \quad (31.20)$$

и, как легко показать,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt. \quad (31.21)$$

Этот результат представляет собой разновидность соотношения (31.14), в котором введено обозначение

$$D = \frac{kT}{M\beta}. \quad (31.22)$$

Рассмотрим теперь уравнение (31.3) с учетом стационарной силы K_0 , добавленной к $K(t)$. Скорость при стационарном процессе равна

$$\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{K_0}{M\beta}. \quad (31.23)$$

Здесь величина $1/M\beta$ в соответствии с обычным определением является *подвижностью*, т. е. скоростью дрейфа, вызванного единичной силой. Таким образом, соотношение (31.22) гласит, что

$$D = kT \times (\text{Подвижность}), \quad (31.24)$$

Эта формула носит название *соотношения Эйнштейна*.

Задача 31.1. а) Сосуд наполнен водой до уровня высотой 10 см. Каков максимальный диаметр частицы алюминия, которая в поле земного тяготения и при комнатной температуре остается неограниченно долго взвешенной в жидкости?

б) Из опыта известно, что частицы, размеры которых гораздо больше, чем у описанной выше, долгое время могут оставаться во взвешенном состоянии. Рассчитать скорость стационарного процесса осаждения (седиментации) для частицы алюминия диаметром 1μ в воде при комнатной температуре в поле земного тяготения.

§ 32. Уравнение Фоккера — Планка ¹⁾

Уравнение Фоккера — Планка описывает временной ход процесса Маркова. Оно играет важную роль при решении задач, в которых рассматривается процесс приближения системы к состоянию статистического равновесия.

Будем исходить из уравнения Смолуховского (27.23) в форме

$$P(x|y, t + \Delta t) = \int dz P(x|z, t) P(z|y, \Delta t), \quad (32.1)$$

где $P(x|z, t)$ — условная вероятность того, что частица, находящаяся в точке x в момент времени $t=0$, будет находиться в точке z в момент времени t . Рассмотрим далее интеграл

$$\int dy R(y) \frac{\partial P(x|y, t)}{\partial t},$$

¹⁾ См. [49], стр. 331. (См. также М. А. Леонтович, Статистическая физика, М. — Л., 1944, гл. VI. — *Прим. ред.*)

где $R(y)$ — произвольная функция, достаточно быстро стремящаяся к нулю при $y = \pm \infty$. Этот интеграл можно записать в следующей форме:

$$\begin{aligned} \int dy R(y) \frac{\partial P(x|y, t)}{\partial t} &= \\ &= \lim_{\Delta t} \frac{1}{\Delta t} \int dy R(y) [P(x|y, t + \Delta t) - P(x|y, t)] = \\ &= \lim_{\Delta t} \frac{1}{\Delta t} \left[\int dy R(y) \int dz P(x|z, t) P(z|y, \Delta t) - \right. \\ &\quad \left. - \int dz R(z) P(x|z, t) \right]. \quad (32.2) \end{aligned}$$

Меняя порядок интегрирования в двойном интеграле, получаем

$$\begin{aligned} \int dy R(y) \int dz P(x|z, t) P(z|y, \Delta t) &= \\ &= \int dz P(x|z, t) \int dy R(y) P(z|y, \Delta t). \quad (32.3) \end{aligned}$$

Разложим теперь функцию $R(y)$ в степенной ряд вблизи точки $y = z$:

$$R(y) = R(z) + (y - z)R'(z) + \frac{1}{2}(y - z)^2 R''(z) + \dots \quad (32.4)$$

Тогда будем иметь

$$\begin{aligned} \int dy R(y) P(z|y, \Delta t) &\approx R(z) \int dy P(z|y, \Delta t) + \\ &+ R'(z) \int dy (y - z) P(z|y, \Delta t) + \\ &+ \frac{1}{2} R''(z) \int dy (y - z)^2 P(z|y, \Delta t). \quad (32.5) \end{aligned}$$

Обозначим через a_1 и a_2 моменты

$$a_1(z, \Delta t) = \int dy (y - z) P(z|y, \Delta t), \quad (32.6)$$

$$a_2(z, \Delta t) = \int dy (y - z)^2 P(z|y, \Delta t). \quad (32.7)$$

Допустим, что в пределе $\Delta t \rightarrow 0$ моменты a_1 и a_2 пропорциональны Δt . В таком случае можно записать

$$A(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} a_1(z, \Delta t), \quad (32.8)$$

$$B(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} a_2(z, \Delta t). \quad (32.9)$$

Из соотношений (32.2) и (32.5) находим

$$\begin{aligned} & \int dy R(y) \frac{\partial P}{\partial t} = \\ & = \int dz P(x|z, t) \left[R'(z) A(z) + \frac{1}{2} R''(z) B(z) \right]. \end{aligned} \quad (32.10)$$

Проводя интегрирование по частям и заменяя z на y , получаем

$$\int dy R(y) \left[\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} (AP) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} (BP) \right] = 0. \quad (32.11)$$

Полученное соотношение должно быть справедливым для всех функций $R(y)$ ¹⁾; поэтому имеем

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} [A(y)P] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y)P] = 0.} \quad (32.12)$$

Это и есть уравнение Фоккера — Планка.

Если условная вероятность $P(z|y, \Delta t)$ является симметричной функцией разности $y - z$, соответствующей равным вероятностям движения вправо и влево, то первый момент равен нулю; это означает, что $A(y) = 0$. Если, далее, $B(y)$ не зависит от положения (от пространственной координаты), то уравнение Фоккера — Планка принимает вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{B}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}. \quad (32.13)$$

Отсюда явствует, что уравнение (32.13) совпадает с обычным уравнением диффузии с коэффициентом диффузии $D = B/2$.

¹⁾ Это имеет место в силу произвольности $R(y)$. — *Прим. ред.*

Уравнение Фоккера — Планка можно применить к функции распределения обычной вероятности

$$p_1(y, t) = \int P(z | y, t) dz. \quad (32.14)$$

В данном случае в уравнении (32.12) вместо функции P следует подставить p_1 .

§ 33. Термодинамика необратимых процессов и соотношения взаимности Онзагера¹⁾

Как известно, во многих обратимых процессах, например в случае диэлектрической поляризации кристалла под действием электрического поля, связывающая их матрица²⁾ симметрична. Таким образом, в анизотропном кристалле, в котором поляризация \mathbf{P} связана с электрическим полем \mathbf{E} соотношениями

$$\begin{aligned} P_x &= \chi_{11}E_x + \chi_{12}E_y + \chi_{13}E_z, \\ P_y &= \chi_{21}E_x + \chi_{22}E_y + \chi_{23}E_z, \\ P_z &= \chi_{31}E_x + \chi_{32}E_y + \chi_{33}E_z, \end{aligned} \quad (33.1)$$

при условии вещественности χ и отсутствия магнитного поля для элементов тензора диэлектрической восприимчивости выполняются соотношения

$$\chi_{ij} = \chi_{ji}. \quad (33.2)$$

Эти соотношения являются простым следствием закона сохранения энергии. Последнее можно доказать из требования равенства нулю работы поворота кристалла на угол 2π вокруг любой оси. Этот результат можно получить и другим путем. Для обратимых процессов второе начало термодинамики для единицы объема вещества можно записать в виде

$$dU_A = \tau d\sigma + \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}. \quad (33.3)$$

Здесь в качестве энергии так же, как и в § 18, выбрана величина U_A , равная энергии системы без учета энергии

¹⁾ См. [61, 62].

²⁾ Иначе говоря, тензор диэлектрической восприимчивости. — *Прим. ред.*

взаимодействия $U_{12} = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$. Тогда свободная энергия Гельмгольца будет равна

$$F_A = U_A - \tau\sigma; \quad (33.4)$$

отсюда следует, что

$$dF_A = \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} - \sigma d\tau \quad (33.5)$$

и

$$P_i = \left(\frac{\partial F_A}{\partial E_i} \right)_{\tau} \quad (i = x, y, z). \quad (33.6)$$

Следовательно,

$$\chi_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_{\tau} = \left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial E_j \partial E_i} \right)_{\tau}, \quad (33.7)$$

а эта величина, очевидно, должна быть равна величине

$$\chi_{ji} = \left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{\tau}, \quad (33.8)$$

поскольку свободная энергия F есть функция состояния. Следовательно, тензор восприимчивости симметричен.

Необратимые процессы обычно не изучались термодинамикой, которая ограничивалась трактовкой лишь обратимых процессов. Следует помнить, что соотношение $dQ = \tau d\sigma$ справедливо только для обратимых процессов. Для необратимых процессов имеются лишь некоторые эмпирические и феноменологические соотношения. К этим соотношениям относятся следующие:

$$J_e = \sigma E \text{ — закон Ома (для плотности электрического тока),} \quad (33.9)$$

$$J_Q = -K d\tau/dx \text{ — закон Фурье (для плотности потока тепла),} \quad (33.10)$$

$$J_n = -D dn/dx \text{ — закон Фика (для плотности потока частиц).} \quad (33.11)$$

Экспериментально и теоретически найден ряд соотношений между коэффициентами, описывающими подобные процессы переноса. Так, например, в случае анизотропного кристалла

$$J_{ei} = \sum_j \sigma_{ij} E_j \quad (i, j = x, y, z). \quad (33.12)$$

При этом было установлено, что тензор проводимости (в отсутствие магнитного поля) симметричен

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}. \quad (33.13)$$

Независимо от того, измерены ли компоненты тензора σ экспериментально или же вычислены теоретически, соотношение (33.13) всегда выполняется. Далее, если ввести коэффициенты \mathcal{L}_{ij} в соотношениях

$$\begin{aligned} J_e &= \mathcal{L}_{11}\mathcal{E} + \mathcal{L}_{12}\frac{d\tau}{dx}, \\ J_q &= \mathcal{L}_{21}\mathcal{E} + \mathcal{L}_{22}\frac{d\tau}{dx}, \end{aligned} \quad (33.14)$$

то между данными коэффициентами имеет место одно соотношение. Это соотношение в данном случае не сводится к соотношению $\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21}$ по причинам, которые будут выяснены в § 34.

Онзагер разработал теорию, объяснившую существование соотношений взаимности для необратимых процессов. Здесь теоретические выводы Онзагера будут рассмотрены на примере рассасывания или распада флуктуаций. Рассмотрим адиабатически изолированную систему, представленную микроканоническим ансамблем. Пусть в начальный момент времени в ансамбле, соответствующем этой системе, возникает вызванная внешними причинами или случайная флуктуация от среднего поведения ансамбля. Обозначим через $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ отклонения соответствующих физических параметров от их равновесных значений. Тогда флуктуацию энтропии можно записать в виде

$$\Delta\sigma = -\frac{1}{2} \sum g_{ik} \alpha_i \alpha_k. \quad (33.15)$$

Здесь коэффициенты g_{ik} образуют положительно определенную форму, так что отклонение $\Delta\sigma$ энтропии от равновесия никогда не принимает положительных значений. Линейные по α члены не входят в разложение (33.15), так как в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение.

Если вспомнить соотношение (5.2) для энтропии $\sigma = \ln \Delta\Gamma$, то вероятность обнаружить систему в состоянии с пара-

метрами α_i , заключенными в интервале от α до $\alpha + d\alpha$, равна, в соответствии с выводами § 26,

$$P(\alpha) d\alpha = \frac{e^\sigma d\alpha}{\int e^\sigma d\alpha}. \quad (33.16)$$

Это соотношение является хорошим приближением в тех случаях, когда $d\alpha$ накладывает физическое ограничение на систему; законность использования этого соотношения требует более детального исследования вопроса.

Введем теперь величину

$$X_i = \frac{\partial \sigma}{\partial \alpha_i} = - \sum g_{ik} \alpha_k, \quad (33.17)$$

которая действует как движущая сила необратимого процесса или процесса переноса. Будем называть величину X_i *обобщенной силой*. Если g^{ik} — матрица, обратная матрице g_{ik} , то будем иметь

$$\alpha_i = - \sum g^{ik} X_k. \quad (33.18)$$

Рассмотрим теперь среднее по ансамблю от произведения $\alpha_i X_j$:

$$\overline{\alpha_i X_j} = \int \alpha_i X_j P d\alpha = \int \alpha_i \frac{\partial P}{\partial \alpha_j} d\alpha. \quad (33.19)$$

При выводе этого соотношения использованы определения (33.16) и (33.17). Производя в правой части (33.19) интегрирование по частям, получаем

$$\overline{\alpha_i X_j} = - \int P \delta_{ij} d\alpha = - \delta_{ij}. \quad (33.20)$$

Далее, используя этот результат, будем иметь

$$\overline{X_i X_j} = - \sum_k g_{ik} \overline{\alpha_k X_j} = g_{ij}, \quad (33.21)$$

$$\overline{\alpha_i \alpha_j} = - \sum_k g^{ik} \overline{X_k \alpha_j} = g^{ij}. \quad (33.22)$$

В силу инвариантности уравнений движения по отношению к операции обращения времени (изменения знака времени на обратный) корреляционная функция должна обладать свойством

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t - \tau)}. \quad (33.23)$$

Здесь и в дальнейшем в данном параграфе средние значения берутся по подансамблю всех систем с заданными значениями параметров α в момент времени t . Очевидно, что если присутствуют магнитные поля или действуют силы Кориолиса, то знак таких полей или сил должен быть изменен на обратный при переходе от правой к левой части соотношения (33.23). В этом случае имеет место инвариантность уравнений движения. Соотношения (33.23) могут быть записаны и в несколько видоизмененной форме¹⁾

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t + \tau) \alpha_j(t)}, \quad (33.24)$$

так что

$$\overline{\alpha_i(t) [\alpha_j(t + \tau) - \alpha_j(t)]} = \overline{\alpha_j(t) [\alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t)]}. \quad (33.25)$$

Предположим теперь, что рассасывание или распад флуктуации происходит по обычным феноменологическим макроскопическим законам, подобным (33.9) — (33.11). Допустим также, что выполняются линейные соотношения типа

$$\left(\frac{d\alpha_i}{dt} \right) = \sum C_{ij} \alpha_j, \quad (33.26)$$

или

$$J_i = \left(\frac{d\alpha_i}{dt} \right) = \sum L_{ij} X_j. \quad (33.27)$$

Здесь производная по времени определяется как

$$\left(\frac{d\alpha_i}{dt} \right) = \overline{\tau^{-1} [\alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t)]}. \quad (33.28)$$

В данном случае время τ берется более продолжительным, чем время между столкновениями в индивидуальном процессе, но более коротким, чем время распада макроскопической флуктуации. Комбинируя соотношения (33.17) и (33.27), получаем

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum X_i J_i. \quad (33.29)$$

¹⁾ Они получаются в результате преобразования переменной ($t \rightarrow t - \tau$) в правой части (33.23). — Прим. ред.

Далее, из соотношений (33.25) и (33.27) имеем

$$\overline{\alpha_i(t) \sum_k L_{jk} X_k} = \overline{\alpha_j(t) \sum_k L_{ik} X_k}. \quad (33.30)$$

Используя (33.20), получаем

$$-\sum_k L_{jk} \delta_{ki} = -\sum_k L_{ik} \delta_{kj}, \quad (33.31)$$

или

$$L_{ji} = L_{ij}.$$

Это и есть соотношение Онзагера. Отметим, что оно получается *только* в тех случаях, когда силы X_i определяются формулой (33.17), а потоки J_j — формулами (33.26) и (33.27). Лишь в редких случаях правильный выбор сил и потоков, удовлетворяющих соотношению Онзагера, является простой задачей. В следующем параграфе мы рассмотрим силы и потоки, описывающие перенос заряда и энергии в однородном проводнике.

§ 34. Применение соотношений Онзагера к процессам переноса заряда и энергии в однородном проводнике [63]

Электрический ток I и поток тепла W в однородном проводнике связаны с разностью потенциалов $\Delta\varphi$ и разностью температур ΔT , приложенных к концам проводника, соотношениями типа

$$I = l_{11} \Delta\varphi + l_{12} \Delta T, \quad W = l_{21} \Delta\varphi + l_{22} \Delta T. \quad (34.1)$$

Для конкретных кинетических задач теоретический расчет коэффициентов l_{ij} будет проведен в части III настоящей книги. Результаты этих расчетов не приведут к соотношению $l_{12} = l_{21}$. Это означает, что данные коэффициенты не удовлетворяют теореме Онзагера, поскольку выбор „сил“ $\Delta\varphi$ и ΔT , а также потоков I и W , не соответствует требованиям теоремы Онзагера.

Рассмотрим два термостата, связанных проводником, как это изображено на фиг. 24. Первый термостат находится при температуре T и имеет потенциал, равный нулю; второй — при температуре $T + \Delta T$ и имеет потенциал $\Delta\varphi$. Обозначим через $n = -n_1 = n_2$ число электронов с зарядом q ,

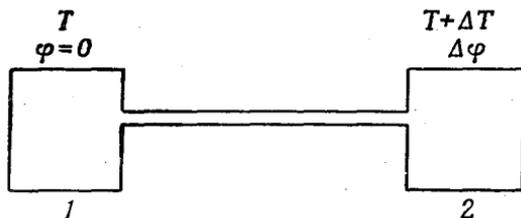
переносимых от термостата 1 к термостату 2; количества переносимой энергии обозначим через $\Delta U = -\Delta U_1 = \Delta U_2$.

Изменение энтропии в термостате 1, обусловленное процессом переноса, составляет, согласно соотношениям (8.1) и (15.3),

$$\Delta\sigma_1 = -\frac{\Delta U}{\tau} + \left[\frac{\mu}{\tau}\right]n, \quad (34.2)$$

где μ — химический потенциал, или энергия Ферми, при $\varphi = 0$. Аналогично, для термостата 2 имеем

$$\Delta\sigma_2 = \frac{\Delta U}{\tau + \Delta\tau} - \left[\frac{\mu(\tau + \Delta\tau) + q\Delta\varphi}{\tau + \Delta\tau}\right]n. \quad (34.3)$$



Фиг. 24. Термостаты, связанные проводником, по которому передаются заряд и энергия.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 = \Delta U \left[\frac{1}{\tau + \Delta\tau} - \frac{1}{\tau} \right] - \\ &- n \left[\frac{\mu(\tau + \Delta\tau)}{\tau + \Delta\tau} - \frac{\mu}{\tau} + \frac{q\Delta\varphi}{\tau + \Delta\tau} \right] \approx \\ &\approx \Delta U \left[-\frac{\Delta\tau}{\tau^2} \right] - nq \left[\frac{\Delta\tau}{q} \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) + \frac{\Delta\varphi}{\tau} \right]. \end{aligned} \quad (34.4)$$

Тогда скорость изменения энтропии равна

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta\sigma &= \frac{d(\Delta U)}{dt} \left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2} \right) - q \frac{dn}{dt} \left[\frac{\Delta\varphi}{\tau} + \frac{\Delta\tau}{q} \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) \right] = \\ &= \sum_i J_i X_i, \end{aligned} \quad (34.5)$$

где

$$J_1 = \frac{d(\Delta U)}{dt} \text{ — поток (тепловой) энергии (} = W \text{),} \quad (34.6)$$

$$X_1 = \left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2} \right) \text{ — обобщенная сила для потока энергии,} \quad (34.7)$$

$$J_2 = q \frac{dn}{dt} \text{ — электрический ток } (=I), \quad (34.8)$$

$$X_2 = -\frac{\Delta\varphi}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{q} \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) \text{ — обобщенная сила для электрического тока.} \quad (34.9)$$

Используя эти определения потоков и сил, можно выразить потоки J_i в виде линейной комбинации обобщенных сил $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$, где коэффициенты L_{ij} уже удовлетворяют соотношению Онзагера $L_{21} = L_{12}$, а именно:

$$I = L_{11} \left[-\frac{\Delta\varphi}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{q} \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) \right] + L_{12} \left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2} \right), \quad (34.10)$$

$$W = L_{21} \left[-\frac{\Delta\varphi}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{q} \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) \right] + L_{22} \left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2} \right). \quad (34.11)$$

Равенства коэффициентов L_{12} и L_{21} можно ожидать в том случае, если феноменологические уравнения (34.1) записаны в форме (34.10) и (34.11). Позже, в части III, будет показано, что это требование удовлетворяется для частного случая, подробно рассмотренного на основе теории процессов переноса.

В этом рассмотрении изменение энтропии не записывалось явно в той форме, которой пользовался Онзагер, а именно:

$$\Delta\sigma = -\frac{1}{2} \sum g_{ik} \alpha_i \alpha_k. \quad (34.12)$$

Более удобным оказалось выразить величину $d(\Delta\sigma)/dt$ через естественным образом определенные потоки $d(\Delta U)/dt$ и $q dn/dt$. Обобщенные силы выбирались как коэффициенты перед потоками в выражении для $d(\Delta\sigma)/dt$. Этот прием эквивалентен рассмотрению Онзагера, так как мы можем принять, не ограничивая общности, что $\alpha_1 = \Delta U$ и $\alpha_2 = q \Delta n$.

§ 35. Принцип минимального возникновения энтропии¹⁾

Согласно принципу минимального возникновения энтропии, стационарным состоянием системы, в которой происходит необратимый процесс, является такое состояние,

¹⁾ См. [64—67].

в котором скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение, совместимое с внешними ограничивающими условиями, не допускающими перехода системы в состояние равновесия. Когда таких ограничивающих факторов нет, система переходит в состояние, в котором скорость возникновения энтропии равна нулю, т. е. в состояние равновесия. Однако принцип минимального возникновения энтропии дает точное решение для стационарного состояния только при том ограничивающем условии, что температура системы высока по сравнению с разностью соответствующих энергетических уровней. Ниже приводится количественное рассмотрение очень простого необратимого процесса, исследованного Клейном.

Рассматриваемая система состоит из частиц, каждая из которых может находиться в одном из двух энергетических состояний. Эта система приведена в соприкосновение с термостатом при температуре τ . Система поглощает монохроматическое излучение. Происходящий при этом необратимый процесс заключается в преобразовании энергии монохроматического излучения в тепловую энергию термостата.

Рассмотрим систему, состоящую из N невзаимодействующих частиц, каждая из которых имеет два энергетических состояния с энергиями, равными 0 и ϵ . Пусть p_1 и p_2 — вероятности найти частицу соответственно в состояниях с энергией 0 или ϵ . Система приведена в контакт с термостатом, имеющим температуру τ , и переход частицы из одного состояния в другое может происходить за счет обмена энергией ϵ с этим термостатом. Кроме того, на систему действует излучение, кванты которого имеют энергию ϵ , и поэтому частица может совершать переход из одного состояния в другое также за счет обмена этой энергией с излучением. Следовательно, изменение вероятности найти частицу в нижнем состоянии p_1 со временем описывается уравнением

$$\frac{dp_1}{dt} = (a\alpha + b)p_2 - (a + b)p_1, \quad (35.1)$$

В этом уравнении a — вероятность перехода (в единицу времени) частицы из состояния с энергией 0 в состояние с энергией ϵ , вызванного взаимодействием системы с термостатом, b — (симметричная) вероятность аналогичного перехода (в еди-

ницу времени) частицы, вызванного взаимодействием системы с излучением, и $\alpha = \exp(\varepsilon/\tau)$. Множитель α введен с целью учесть тот факт, что переходы в нижнее состояние более вероятны, чем переходы в верхнее состояние, если переход совершается за счет обмена энергией с термостатом. При тепловом равновесии и при $b = 0$ в соответствии с распределением Больцмана $p_1/p_2 = \alpha$. Причина того, почему отношение p_1/p_2 зависит от температуры, будет подробно рассмотрена в § 39.

Нет необходимости выписывать выражение для dp_2/dt , поскольку эта производная равна по величине и обратна по знаку dp_1/dt в силу условия

$$p_1 + p_2 = 1. \quad (35.2)$$

Стационарное состояние системы находим из условия $dp_1/dt = 0$. В стационарном состоянии вероятность p_1 имеет значение p_1^s , определяемое из соотношения

$$\frac{a\alpha + b}{a\alpha + a + 2b} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha + 1 + 2\beta}, \quad (35.3)$$

где $\beta = b/a$, т. е. β есть отношение вероятности перехода (в единицу времени), вызванного излучением, к соответствующей вероятности перехода, вызванного взаимодействием с термостатом.

Скорость возникновения энтропии представляет собой сумму двух членов: скорости возникновения энтропии системы и скорости возникновения энтропии термостата. С помощью формулы (12.24) находим выражение для скорости возникновения энтропии системы

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_1}{dt} &= -N \frac{d}{dt} [p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2] = \\ &= -N \left[\ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \right] [(a\alpha + b)p_2 - (a + b)p_1]. \end{aligned} \quad (35.4)$$

Для скорости возникновения энтропии термостата имеем

$$\frac{d\sigma_2}{dt} = \frac{N\varepsilon}{\tau} (a\alpha p_2 - a p_1). \quad (35.5)$$

так как энтропия термостата растет на величину ε/τ при каждом переходе частицы в состояние с меньшей энергией и понижается на ту же величину при каждом переходе частицы в состояние с большей энергией.

Суммируя равенства (35.4) и (35.5), получаем полную скорость возникновения энтропии

$$\frac{ds}{dt} = Na \left[(\alpha p_2 - p_1) \ln \left(\frac{\alpha p_2}{p_1} \right) + \beta (p_2 - p_1) \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right]. \quad (35.6)$$

Состояние с минимальным возникновением энтропии можно теперь найти из условия минимума величины ds/dt при учете равенства (35.2). Дифференцируя правую часть равенства (35.6) и приравнявая нулю, находим

$$(\alpha + 1) \ln \left(\frac{\alpha p_2}{p_1} \right) + 2\beta \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + [(\alpha + \beta) p_2 - (1 + \beta) p_1] \times \\ \times \left[\frac{1}{p_2} + \frac{1}{p_1} \right] = 0. \quad (35.7)$$

Условие минимального возникновения энтропии, выражаемое соотношением (35.7), можно упростить, если отношения $\alpha p_2/p_1$ и p_2/p_1 отличаются от единицы на величины,

Таблица

Сравнение стационарного состояния и состояния с минимальным возникновением энтропии для $\alpha = 10$ [67]

Параметр β	Вероятность заполнения (p_1)		Скорость возникновения энтропии	
	стационарное состояние	состояние с минимальным возникновением энтропии	стационарное состояние	состояние с минимальным возникновением энтропии
0 (равновесие)	0,909	0,909	0	0
1	0,846	0,861	1,594	1,570
10	0,645	0,670	6,685	6,601
100	0,521	0,526	9,821	9,802

квадратами которых можно пренебречь. Тогда решением уравнения (35.7) являются значения вероятностей p_1 и p_2 , полученные выше [см. (35.3)] для стационарного состояния. В этом предельном случае принцип минимального возникновения энтропии сохраняет свою силу; точнее, минимальная скорость возникновения энтропии является величиной второго порядка относительно малых величин $1 - (\alpha p_2/p_1)$ и $1 - (p_2/p_1)$. Описанные здесь условия являются обычными условиями применимости принципа минимального возникновения энтропии. Очевидно, что эти условия удовлетворяются, если α близко к единице, поскольку при высоких температурах $\tau \gg \epsilon$. С помощью численных расчетов Клейн показал, что состояние с минимальным возникновением энтропии, определяемое соотношением (35.7), может очень мало отличаться от стационарного состояния даже в тех случаях, когда рассмотренные условия не соблюдаются. Некоторые результаты Клейна приведены в таблице для $\alpha = 10$.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

§ 36. Детальное равновесие и *H*-теорема ¹⁾

Предположим, что имеется микроканонический ансамбль из N тождественных систем, причем N велико. Пусть между системами существует очень слабое взаимодействие, так чтобы энергия взаимодействия была меньше, чем интервал δE в определении микроканонического ансамбля.

Обозначим через u_{sr} вероятность того, что любая система под влиянием взаимодействия переходит из состояния r в состояние s . Эти состояния являются состояниями всей системы. Тогда скорость изменения числа систем N_r , находящихся в состоянии r , задается выражением

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum_s' u_{rs} N_s - N_r \sum_s' u_{sr}. \quad (36.1)$$

Первый член в правой части последнего равенства соответствует переходам в состояние r , а второй член — переходам из состояния r . Это уравнение следует считать справедливым для средних значений чисел N_i , поскольку вероятности переходов в квантовой механике относятся к средним значениям.

Уравнение (36.1) иногда называют *основным кинетическим уравнением*. Его справедливость отнюдь нельзя считать очевидной. Представление о системе, совершающей переход из одного определенного собственного состояния в другое, незаконно в квантовой механике: даже если система покидает определенное собственное состояние невозмущенного гамильтониана, она в более позднее время

¹⁾ См. [14], гл. 12.

попадет в состояние, являющееся суперпозицией доступных состояний. Коэффициенты в такой суперпозиции характеризуются не только амплитудой, но и фазой. Число N_r следует рассматривать как сумму, взятую по всем системам от квадратов модулей коэффициентов r -го собственного состояния в суперпозиции, представляющей состояние системы. Первоначально соотношение (36.1) было выведено только в предположении, что гипотеза о „хаотичных фазах“ допустима в течение всей временной эволюции ансамбля. Позднее Ван-Хов [68] показал, что это повторное использование допущения о хаотичных фазах не является необходимым, если предположить, что возмущающий член в гамильтониане обладает некоторым свойством, которое слишком сложно, чтобы обсуждать его здесь. Достаточно указать, что это требуемое свойство характеризует возмущения, которыми пренебрегают при выборе обычных невозмущенных гамильтонианов больших систем¹⁾.

Принцип детального равновесия

Принцип детального равновесия заключается в том, что *вероятности перехода для прямого и обратного процессов равны*.

Этот принцип легче всего проверить для случая малых возмущений в квантовой механике. Из квантовой механики известно, что вероятности перехода пропорциональны квадратам модулей матричных элементов возмущений, вызвавших соответствующие переходы (см. [12], гл. 8):

$$\begin{aligned} u_{rs} &\sim |(r | \mathcal{H}' | s)|^2 = (r | \mathcal{H}' | s)^* (r | \mathcal{H}' | s), \\ u_{sr} &\sim |(s | \mathcal{H}' | r)|^2 = (s | \mathcal{H}' | r)^* (s | \mathcal{H}' | r); \end{aligned} \quad (36.2)$$

здесь \mathcal{H}' — парное взаимодействие, или возмущение, гамильтониана ансамбля. Далее, в силу эрмитовости матричных элементов реальных операторов имеем

$$(s | \mathcal{H}' | r)^* = (r | \mathcal{H}' | s), \quad (36.3)$$

¹⁾ О выводе „кинетического уравнения“ в квантовой механике см. также W. Кohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev., 108, 590 (1957) и С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 16, 908 (1946). — *Прим. ред.*

и из соотношений (36.2) находим

$$u_{rs} = u_{sr}, \quad (36.4)$$

что и является выражением принципа детального равновесия.

Более общая формулировка принципа детального равновесия была дана Костером [69] и Штюкельбергом [70]. В тех случаях, когда в системе имеются взаимодействия, зависящие от спинов, соотношение (36.4) уже не выполняется; тогда имеет место менее жесткое (но отвечающее необходимым требованиям) соотношение ¹⁾.

Условия равновесия

Используя соотношение (36.4), уравнение (36.1) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum'_s u_{rs} (N_s - N_r). \quad (36.5)$$

В состоянии равновесия $dN_r/dt = 0$, так что

$$\sum'_s u_{rs} (N_s - N_r) = 0. \quad (36.6)$$

Это уравнение имеет очевидное решение

$$N_s = N_r. \quad (36.7)$$

Докажем, что это решение является единственным при предположении, что не все N_i равны. Подходящим выбором нумерации этих чисел можно разделить их на группы в возрастающей последовательности по величине средних чисел заполнения

$$N_1 = N_2 = \dots = N_l < N_{l+1} = \dots = N_{l+k} < N_{l+k+1} \text{ и т. д.} \quad (36.8)$$

Рассмотрим теперь уравнение $dN_r/dt = 0$, где r — любой член в последовательности $1, \dots, l$; тогда

$$u_{r, l+1} (N_{l+1} - N_r) + u_{r, l+2} (N_{l+2} - N_r) + \dots = 0. \quad (36.9)$$

Но число N_{l+1} и все числа N с более высокими индексами

¹⁾ См. также Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ, 17, 924 (1947). — Прим. ред.

больше N_r , и поэтому уравнение (36.9) не может быть ими удовлетворено. Мы должны поэтому вернуться к нашему первоначальному предположению, что все N равны.

Очевидно, что все состояния (полной системы), связанные между собой хотя и малыми, но не исчезающими вероятностями перехода, должны при равновесии иметь одинаковые числа заполнений. Естественно, что это утверждение применимо к системам, энергии которых совершенно точно определены, как это имеет место в микроканоническом ансамбле. Недостижимые состояния, энергии которых выходят за пределы разрешенной области, имеют нулевые вероятности перехода, так как при переходе энергия приближенно сохраняется.

H-теорема Больцмана в квантовой механике

Больцман определил величину H как энтропию σ с обратным знаком

$$H \equiv -\sigma. \quad (36.10)$$

Он доказал, что, когда система приближается к состоянию равновесия, то H уменьшается; это эквивалентно утверждению, что при приближении системы к состоянию равновесия энтропия возрастает. Простое квантовомеханическое доказательство этой теоремы было дано Паули, который исходил из основного кинетического уравнения.

При равновесии, согласно (12.31), имеем

$$\sigma = \ln N, \quad (36.11)$$

где N — число состояний, доступных для системы. В общем случае на основании соотношения (12.24) имеем

$$\sigma = - \sum_r p_r \ln p_r, \quad (36.12)$$

где

$$p_r = \frac{N_r}{N} \quad (36.13)$$

является относительным числом заполнения состояния r . Если система не находится в состоянии равновесия, то нет необходимости, чтобы все N_r были равны. Тогда будем иметь

$$\sigma = - \sum \frac{N_r}{N} \ln \frac{N_r}{N} = \frac{1}{N} \left(N \ln N - \sum N_r \ln N_r \right). \quad (36.14)$$

Таким образом,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{N} \sum (\dot{N}_r \ln N_r + \dot{N}_r), \quad (36.15)$$

но, поскольку полное число систем постоянно, то

$$\sum \dot{N}_r = 0. \quad (36.16)$$

Следовательно,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -N^{-1} \sum \dot{N}_r \ln N_r. \quad (36.17)$$

Используя уравнение (36.5), поменяв местами индексы r и s и затем взяв полусумму от двух выражений, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dt} &= -N^{-1} \sum'_{r,s} u_{rs} (N_s - N_r) \ln N_r = \\ &= \frac{1}{2} N^{-1} \sum'_{r,s} u_{rs} (N_r - N_s) (\ln N_r - \ln N_s). \end{aligned} \quad (36.18)$$

Заметим, что каждое слагаемое в правой части (36.18) положительно или равно нулю. Таким образом,

$$\frac{d\sigma}{dt} \geq 0. \quad (36.19)$$

Это соотношение и является законом возрастания энтропии. Заметим, что флуктуации автоматически усредняются при переходе от уравнения (36.17) к уравнению (36.18), в которое были введены вероятности перехода (средние скорости перехода). Наконец, используя определение функции H (36.10), получаем из соотношения (36.19) известную H -теорему Больцмана

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (36.20)$$

§ 37. Применения принципа детального равновесия

Принцип детального равновесия во многих случаях имеет существенное значение. Он позволяет выразить скорость какого-либо процесса через скорость обратного ему процесса, которая может быть в свою очередь определена опытным путем или рассчитана. При этом в статистическую механику не вводится никаких существенно новых положений. При использовании этого принципа обычно требуется лишь определить плотность состояний, в которых может находиться исследуемая система.

*Ядерные реакции; определение спинов
элементарных частиц*

Рассмотрим ядерную реакцию

$$A + a = B + b. \quad (37.1)$$

Будем считать A и B очень тяжелыми частицами, a и b — легкими; в противном случае следует учитывать импульсы в системе центра инерции.

Число переходов в единицу времени дается обычной квантовомеханической формулой для вероятности перехода:

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}'|^2 \frac{dn}{dE}, \quad (37.2)$$

где \mathcal{H}' — гамильтониан взаимодействия, обуславливающего переход, а dn/dE — число состояний системы, образовавшейся в результате процесса, на единичный интервал энергии.

Для свободной частицы в объеме V , считая частицу B неподвижной, имеем

$$dn = 4\pi p_b^2 dp_b V h^{-3} (2I_b + 1)(2I_B + 1). \quad (37.3)$$

Здесь I_b и I_B — соответственно спины частиц b и B , а p_b — импульс частицы b . Далее,

$$dE = v_b dp_b \quad (37.4)$$

(v_b — скорость частицы b), так что на основании формулы (37.2), имеем

$$\omega = \frac{1}{\pi \hbar^4 v_b} p_b^2 V |\mathcal{H}'|^2 (2I_b + 1)(2I_B + 1). \quad (37.5)$$

Поперечное сечение реакции $\sigma(A \rightarrow B)$ определяется соотношением

$$\frac{(\text{Количество переходов})/(\text{Время})}{\text{Число ядер } A} = N_a v_a \sigma(A \rightarrow B), \quad (37.6)$$

где N_a обозначает число частиц a в единице объема. Отметим, что ω , согласно формуле (37.2), дает скорость перехода, когда объем V содержит одну частицу a и одно ядро A . Таким образом,

$$N_a = \frac{1}{V}$$

и

$$\sigma(A \rightarrow B) = \frac{V\omega}{v_a}. \quad (37.7)$$

Используя формулы (37.2) — (37.4), находим

$$\sigma(A \rightarrow B) = \frac{1}{\pi\hbar^4} |V\mathcal{H}|^2 \frac{p_b^3}{v_a v_b} (2I_b + 1)(2I_B + 1). \quad (37.8)$$

Явная зависимость от V выпадает, поскольку волновые функции, используемые при расчете матричных элементов $|\mathcal{H}'|$, нормированы на объем V . Из формулы (37.8) получаем

$$\boxed{\frac{\sigma(A \rightarrow B)}{\sigma(B \rightarrow A)} = \frac{p_b^3 (2I_b + 1)(2I_B + 1)}{p_a^3 (2I_a + 1)(2I_A + 1)}}. \quad (37.9)$$

Квадраты модуля матричных элементов $|\mathcal{H}|^2$ также выпадают из отношения (37.9), поскольку они одинаковы как для прямого, так и для обратного процессов. Действительно, в силу эрмитовости оператора \mathcal{H} имеем

$$\left| \int \psi_{Bb}^* \mathcal{H} \psi_{Aa} d\tau \right|^2 = \left| \int \psi_{Aa}^* \mathcal{H} \psi_{Bb} d\tau \right|^2. \quad (37.10)$$

Если известны сечения прямого и обратного процессов, соотношение (37.9) можно использовать для определения спина одной из частиц. Однако чаще это соотношение используется для определения сечения одного процесса через сечение другого процесса. [Относительно применения этого соотношения для определения спина π^+ -мезона см. работу Дурбина, Лоара и Стейнбергера [71], которые нашли $I(\pi^+) = 0$.]

Вывод закона излучения Планка по Эйнштейну [72]

Рассмотрим равновесие между атомами и полем излучения. В частности, рассмотрим испускание и поглощение фотонов с частотой

$$\nu_{12} = E_2 - E_1, \quad (37.11)$$

где E_2 — энергия верхнего энергетического состояния, а E_1 — энергия нижнего энергетического состояния. Ско-

рость, с которой атомы совершают переход $1 \rightarrow 2$ (при этом переходе поглощается фотон), равна

$$\frac{dN(1 \rightarrow 2)}{dt} = B_{12}N_1u(\nu_{12}), \quad (37.12)$$

где N_1 —число атомов, находящихся в состоянии 1, $u(\nu_{12})$ —плотность энергии поля излучения, приходящейся на единичный интервал частот, B_{12} —коэффициент (называемый эйнштейновской вероятностью индуцированного перехода), характеризующий поглощение фотонов. Заметим, что $u(\nu_{12})$ пропорционально числу фотонов в единице объема в соответствующем интервале частот, так что $N_1u(\nu_{12})$ является как раз тем произведением концентраций, которое обычно применяется при описании процесса с участием двух частиц.

Скорость, с которой атомы испускают фотоны, дается соотношением

$$\frac{dN(2 \rightarrow 1)}{dt} = A_{21}N_2 + B_{21}N_2u(\nu_{12}). \quad (37.13)$$

Член A_{21} называется эйнштейновской вероятностью спонтанного излучения и характеризует „естественное“ излучение фотонов атомов, находящихся в возбужденном состоянии, в точной аналогии с классическим излучением осциллирующего диполя. Спонтанное излучение происходит даже при отсутствии внешнего поля излучения; если, кроме того, система подвержена действию внешнего излучения, то на основании принципа детального равновесия, происходит индуцированное испускание фотонов со скоростью $B_{21}N_2u(\nu_{12})$, где в силу знакомого нам теперь требования эрмитовости имеем

$$B_{21} = B_{12}. \quad (37.14)$$

Когда фотоны и атомы находятся в состоянии теплового равновесия, плотность энергии в поле излучения должна быть такой, чтобы удовлетворялось соотношение

$$\frac{dN(1 \rightarrow 2)}{dt} = \frac{dN(2 \rightarrow 1)}{dt}, \quad (37.15)$$

или

$$B_{12}N_1u(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{12}N_2u(\nu_{12}). \quad (37.16)$$

При тепловом равновесии

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-h\nu_{12}/\tau}, \quad (37.17)$$

так что

$$B_{12}u(\nu_{12})[e^{h\nu_{12}/\tau} - 1] = A_{21},$$

или

$$u(\nu_{12}) = \frac{A_{21}/B_{12}}{e^{h\nu_{12}/\tau} - 1}. \quad (37.18)$$

В соответствии с законом смещения Вина имеем

$$u(\nu) = \alpha\nu^3 f\left(\frac{\nu}{\tau}\right), \quad (37.19)$$

где α — константа. Если формула (37.18) имеет вид, удовлетворяющий требованию (37.19), то должно выполняться соотношение

$$\frac{A_{12}}{B_{12}} = \alpha\nu_{12}^3, \quad (37.20)$$

так что

$$u(\nu_{12}) = \frac{\alpha\nu_{12}^3}{e^{h\nu_{12}/\tau} - 1}; \quad (37.21)$$

последнее же соотношение является одной из форм записи закона излучения Планка (22.7). Коэффициент A можно вычислить непосредственно с помощью квантовой теории излучения. Однако отношение A/B можно легко найти, сравнивая (37.21) с законом Планка; тогда получаем

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h\nu_{12}^3}{c^3}. \quad (37.22)$$

Фотоионизация атома

Рассмотрим процесс ионизации

$$A + h\nu = A^+ + e. \quad (37.23)$$

Сечение фотоионизации атома можно наблюдать сравнительно легко; наблюдение же сечения обратного процесса рекомбинации может оказаться более затруднительным. Принцип детального равновесия позволяет выразить сечение рекомбинации через сечение процесса ионизации. Предположим для простоты, что атом имеет только одно связанное состояние.

Пусть

N_A — число атомов в единице объема,

N_i — число ионов в единице объема,

$n(E) dE$ — число электронов в единице объема в интервале энергий от E до $E + dE$,

$u(\nu) d\nu$ — плотность энергии излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$.

Тогда скорость фотоионизации в единице объема при частоте в интервале от ν до $\nu + d\nu$ равна

$$B(\nu) N_A u(\nu) d\nu, \quad (37.24)$$

где $B(\nu)$ — эйнштейновский коэффициент B . Соответствующую скорость спонтанной радиационной рекомбинации можно выразить через сечение процесса рекомбинации следующим образом:

$$N_i \sigma(E) n(E) dE,$$

где v — скорость электрона. Если I — энергия ионизации и E — энергия электрона, то будем иметь $E + I = h\nu$ и $dE = h d\nu$. Тогда на основании приближенного равенства этих двух скоростей при тепловом равновесии получим

$$\sigma(E) = \frac{B(\nu) N_A u(\nu)}{hn(E) N_i v}. \quad (37.25)$$

Здесь сделано допущение, что индуцированные излучением процессы рекомбинации редки и ими можно пренебречь. Из соотношения (37.18) следует, что это допущение выполняется при условии $h\nu \gg \tau$, так как $A/Bu = e^{h\nu/\tau} - 1$. Здесь мы также пренебрегли учетом спиновых факторов для электрона, атома и иона.

Используя функцию распределения Ферми, находим вероятность того, что при температуре τ атом нейтрален. Эта вероятность равна

$$f = \frac{1}{e^{(E_0 - \mu)/\tau} + 1}, \quad (37.26)$$

где $E_0 = -I$ — энергия электрона, связанного в атоме. Вероятность того, что атом ионизирован, равна

$$1 - f = 1 - \frac{1}{e^{(E_0 - \mu)/\tau} + 1} \approx e^{(E_0 - \mu)/\tau} \quad (37.27)$$

при условии, что $1 - f \ll 1$. Таким образом,

$$N_i \approx N_A e^{(E_0 - \mu)/\tau}. \quad (37.28)$$

В классическом пределе число электронов в единице объема, приходящихся на единичный интервал энергии, равно

$$n(E) = e^{(\mu - E)/\tau} \frac{g(E)}{V}. \quad (37.29)$$

Электроны здесь рассматриваются как свободные бесспиновые частицы. Плотность состояний $g(E)$ дается формулой (20.31)

$$g(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}, \quad (37.30)$$

так что

$$n(E) = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{(\mu - E)/\tau}.$$

При условии $h\nu/\tau \gg 1$ закон Планка принимает вид

$$u(\nu) \approx \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/\tau}, \quad (37.31)$$

что совпадает с формулой Вина. Подставив в формулу (37.25) выражения для N_A/N_i , $u(\nu)$ и $n(E)$, получим

$$\sigma(E) = B(\nu) \frac{e^{(\mu - E_0)/\tau} (8\pi h\nu^3/c^3) e^{-h\nu/\tau}}{h^2\pi (2m/h^2)^{3/2} E^{1/2} e^{(\mu - E)/\tau} (2E/m)^{1/2}}, \quad (37.32)$$

или

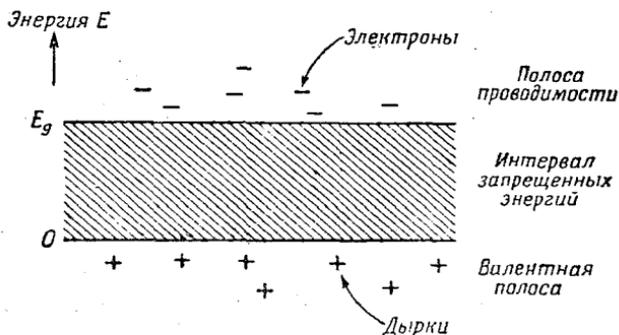
$$\sigma(E) = B(\nu) \frac{(E + I)^3}{mc^3 E}, \quad (37.33)$$

учтя при этом, что $E_0 + h\nu = E$. Расчеты величины $B(\nu)$ для атомов, выполненные Штоббом [73], показали, что $B(\nu)$ стремится к конечному пределу при $h\nu \rightarrow I$; таким образом, сечение рекомбинации $\sigma(E)$ становится очень большим при $E \rightarrow 0$.

Радиационная рекомбинация электронов и дырки в полупроводниках [74]

В состоянии теплового равновесия чистый полупроводник содержит равное количество электронов и дырок, как показано на фиг. 25. Существует несколько процессов рекомби-

нации электронов и дырок. В некоторых материалах при соответствующих температурах радиационная рекомбинация с испусканием фотонов является доминирующим процессом. Рассчитаем здесь скорость \mathcal{R} фотонно-радиационной рекомбинации, используя для этого метод Ван-Розбрука и Шокли.



Ф и г. 25. Зонная структура полупроводника.

Если допустить, что вещество полупроводника совершенно лишено примесей, то при абсолютном нуле температуры валентная полоса целиком заполнена электронами, а полоса проводимости совершенно пуста. При конечных температурах некоторые электроны будут возбуждаться под действием тепла и переходить в полосу проводимости, оставляя вакантные состояния в валентной полосе. Эти вакантные состояния называются дырками; они отмечены знаками "+", так как во многих отношениях они ведут себя подобно частицам с положительным зарядом.

Из принципа детального равновесия следует, что скорость радиационной рекомбинации при тепловом равновесии в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ равна соответствующей скорости образования пар электрон—дырка, вызванного тепловым излучением. Скорость образования пар в единице объема и при расчете на единичный интервал частот равна $P(\nu)\rho(\nu)$. Здесь $\rho(\nu)d\nu$ — плотность фотонов в кристалле в интервале частот $d\nu$, а $P(\nu)$ — вероятность поглощения фотона с частотой ν в единицу времени. Интегрируя по ν , получаем полную скорость \mathcal{R} в единице объема

$$\mathcal{R} = \int P(\nu)\rho(\nu)d\nu, \quad (37.34)$$

Сечение рекомбинации σ дается формулой

$$\sigma = \frac{\mathcal{R}}{nrv}, \quad (37.35)$$

где v — относительная скорость теплового движения, n — концентрация электронов, r — концентрация дырок.

Равновесная плотность энергии в поле излучения дается законом Планка в несколько видоизмененной форме. При этом следует принять в расчет дисперсию в интересующей нас области частот. Волновой вектор k дается выражением

$$k = \frac{n\omega}{c}, \quad (37.36)$$

где n — показатель преломления, а c — скорость света. Число собственных частот на единицу объема, приходящихся на интервал волновых векторов dk , согласно формуле (22.3), равно

$$\frac{1}{\pi^2} k^2 dk.$$

Далее, $k = 2\pi n\nu/c$, и

$$\frac{dk}{d\nu} = \frac{2\pi n}{c} d\nu + \frac{2\pi\nu}{c} \frac{dn}{d\nu} d\nu = \frac{2\pi n}{c} \frac{d \ln(n\nu)}{d \ln \nu} d\nu. \quad (37.37)$$

Закон распределения фотонов — число фотонов в единице объема и на единичный интервал частот — принимает вид

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2 n^3}{c^3} \frac{d \ln n\nu}{d \ln \nu} \frac{1}{e^{h\nu/\tau} - 1}. \quad (37.38)$$

Вероятность поглощения фотона $P(\nu)$ в единицу времени рассчитывается следующим образом. Коэффициент поглощения

$$\alpha \equiv \frac{4\pi n\kappa\nu}{c}, \quad (37.39)$$

где κ — показатель поглощения, определяется и измеряется по относительному уменьшению интенсивности при заданной толщине вещества вдоль оптического пути. Здесь n и $n\kappa$ — соответственно вещественная и мнимая части комплексного показателя преломления $\hat{n} = n(1 - i\kappa)$. Зависимость плоской бегущей волны от координат имеет вид

$$e^{-i\hat{n}\omega x/c} = e^{-in\omega x/c} e^{-n\kappa\omega x/c},$$

что дает для коэффициента экстинкции (поглощения) выражение $\alpha = 4\pi n\kappa\nu/c$. Волновой пакет, движущийся вдоль луча, обладает групповой скоростью

$$v_g = \frac{d\nu}{d(1/\lambda)} = \left(\frac{c}{n}\right) \frac{d \ln \nu}{d \ln n\nu}. \quad (37.40)$$

Следовательно, вероятность поглощения фотона в единицу времени равна

$$P(\nu) = \alpha v_g = 4\pi\kappa\nu \frac{d \ln \nu}{d \ln n\nu}. \quad (37.41)$$

Из (37.38) и (37.41) получаем

$$P(\nu)\rho(\nu) = \frac{(32\pi^2\kappa n^3/c^3)\nu^3}{\exp(h\nu/\tau) - 1}. \quad (37.42)$$

Полная скорость \mathfrak{R} радиационной рекомбинации в единице объема при тепловом равновесии и при использовании (37.34) может быть представлена в форме

$$\mathfrak{R} = 32\pi^2c \left(\frac{\tau}{ch}\right)^4 \int_{u_0}^{\infty} \frac{n^3\kappa u^3 du}{e^u - 1}, \quad (37.43)$$

где $u \equiv h\nu/\tau$ и является переменной интегрирования. Нижний предел u_0 соответствует предельному случаю длинных волн характеристической полосы поглощения.

При оценке полученного результата мы используем опытные значения оптических констант n и κ как функций частоты. Для германия при температуре 300° К значение \mathfrak{R} , рассчитанное этим способом, равно $1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$. Рассчитанное сечение σ равно $2,9 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$.

Статистика электронов в полупроводниках

Если полупроводник (см. фиг. 25) не обладает чрезмерным количеством атомов примеси или избыточной концентрацией электронов в полосе проводимости или дырок в валентной полосе, то скорость образования пар электрон — дырка под действием теплового излучения будет сравнительно мало зависеть от концентраций n электронов и p дырок. Однако скорость радиационной рекомбинации пропорциональна произведению np , поскольку акт рекомбинации предполагает наличие обоих типов носителей. Из равенства скоростей

рекомбинации и образования пар при равновесии приходим к выводу о независимости произведения np (в указанных пределах) от концентрации примесей. Действительно, в этом случае должны выполняться соотношения

$$np = n_i p_i = n_i^2, \quad (37.44)$$

где $n_i = p_i$ — концентрация собственных носителей тока для чистого полупроводника. Постоянство произведения np является важным примером закона действующих масс.

Здесь уместно произвести расчет произведения np . Прежде всего вычислим число возбужденных электронов в полосе проводимости при температуре τ через химический потенциал μ . Отсчет энергии E производится от верхнего края валентной полосы, как показано на фиг. 25. Предположим, что $E - \mu \gg \tau$, так что функция распределения Ферми — Дирака сводится к

$$f \approx e^{(\mu - E)/\tau}. \quad (37.45)$$

Здесь величина f дает вероятность того, что состояние электрона проводимости занято. Число состояний с энергией, заключенной в интервале от E до $E + dE$, в единице объема равно

$$g_e(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} dE, \quad (37.46)$$

где m_e — эффективная масса электрона в полосе проводимости, а E_g — ширина запрещенной полосы энергии (щель). С помощью формул (37.45) и (37.46) получаем для числа электронов в единице объема в полосе проводимости следующее выражение:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_g}^{\infty} g_e(E) f_e(E) dE = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/\tau} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} e^{-E/\tau} dE. \end{aligned} \quad (37.47)$$

После интегрирования в (37.47) находим

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e \tau}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_g)/\tau}. \quad (37.48)$$

Функция распределения f_h для дырок связана с функцией распределения f_e для электронов соотношением

$$f_h = 1 - f_e, \quad (37.49)$$

потому что дырка соответствует отсутствию электрона. Если $\mu - E \gg \tau$, имеем

$$f_h = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/\tau} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-E)/\tau} + 1} \approx e^{(E-\mu)/\tau}. \quad (37.50)$$

Приняв, что дырки вблизи верхнего края валентной полосы ведут себя как свободные частицы с эффективной массой m_h , получим для плотности состояний дырок выражение

$$g_h(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{h^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2} dE, \quad (37.51)$$

учитывая при этом, что отсчет положительных энергий ведется от верхнего края валентной полосы вверх. Производя вычисления, аналогичные тем, которые выполнены выше, получим для концентрации дырок в валентной полосе следующую формулу:

$$p = \int_{-\infty}^0 g_h(E) f_h(E) dE = 2 \left(\frac{2\pi m_h \tau}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/\tau}. \quad (37.52)$$

Перемножив выражения для n и p , получим полезное соотношение для равновесного состояния полупроводника

$$np = 4 \left(\frac{2\pi\tau}{h^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} e^{-E_g/\tau}. \quad (37.53)$$

Из (37.53) следует важный вывод, что произведение концентраций электронов и дырок постоянно для данного вещества при данной температуре. Это значит, что, увеличивая n , например, введением примеси, мы вызовем понижение p , так как их произведение должно оставаться постоянным. Единственное сделанное здесь допущение сводится к тому, что расстояние от уровня Ферми μ до краев обеих полос велико по сравнению с τ .

Для чистого полупроводника (с собственной проводимостью) $n = p$, так как при тепловом возбуждении каждому возбужденному электрону из валентной полосы соответствует

появление в ней дырки. Таким образом, из соотношения (37.53) имеем

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{2\pi\tau}{h^3} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} e^{-E_g/2\tau}, \quad (37.54)$$

где индекс i означает принадлежность к чистому полупроводнику. Отсюда следует, что возбуждение экспоненциально зависит от $E_g/2\tau$, где E_g — ширина запрещенной полосы энергий. Приравнявая правые части (37.48) и (37.52), получаем

$$e^{2\mu/\tau} = \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/2} e^{E_g/\tau}, \quad (37.55)$$

или

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} \tau \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right). \quad (37.56)$$

Если $m_h = m_e$, то $\mu = \frac{1}{2} E_g$; это означает, что уровень Ферми находится в середине запрещенной полосы энергий.

Задача 37.1. Вывести результат, соответствующий (37.33), без использования приближения $h\nu \gg \tau$ на какой-либо стадии расчетов.

§ 38. Статистическая механика и модель составного ядра¹⁾

Применение статистических методов к ядерным реакциям для тяжелых ядер основано на допущении, что ядерная реакция происходит в две не зависящие одна от другой стадии. Первая стадия заключается в образовании составного ядра, причем энергия падающей частицы равномерно распределяется между всеми нуклонами составного ядра. Иногда составное ядро можно описывать, предполагая, что оно находится при температуре τ . Вторая стадия заключается в распаде составного ядра путем испарения одного или большего числа нуклонов. Нас интересует распределение энергии и числа испускаемых нуклонов как функции энергии возбуждения или температуры составного ядра.

¹⁾ См. [76]; [77], стр. 365—379; [7], гл. 13. (См. также Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 819 (1937), и Я. И. Френкель, Принципы теории атомных ядер, М., 1955. — Прим. ред.)

Рассмотрим состояние тяжелого ядра A , возбужденного до энергии E_A . Вычислим вероятность в единицу времени $W_n(\epsilon) d\epsilon$ того, что ядро A испускает нейтрон с кинетической энергией, заключенной в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, и превращается в ядро B с энергией возбуждения, равной

$$E_B = E_A - E_0 - \epsilon, \quad (38.1)$$

где E_0 — энергия связи испущенного нейтрона. Используя принцип детального равновесия, вероятность $W_n(\epsilon)$ можно выразить через сечение $\sigma(E_A, \epsilon)$ обратного процесса — захвата ядром B с энергией, равной $E_A - E_0 - \epsilon$, нейтрона с энергией ϵ ; в результате этого обратного процесса образуется составное ядро $A(E_A)$. Ниже будет показано, что

$$W_n(\epsilon) d\epsilon = \sigma(E_A, \epsilon) \frac{2m\epsilon}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\omega_B(E_B)}{\omega_A(E_A)} d\epsilon, \quad (38.2)$$

где $\omega_A(E) dE$ и $\omega_B(E) dE$ — числа энергетических уровней соответственно ядер A и B , лежащих в интервале от E до $E + dE$; при этом энергии отсчитываются от основного состояния рассматриваемого ядра; m — масса испущенного нейтрона.

Для вывода формулы (38.2) рассмотрим ядро B и нейтрон в объеме V . В силу (37.7) для вероятности (в единицу времени) того, что нейтрон с энергией ϵ и скоростью v_n будет захвачен ядром $B(E_A - E_0 - \epsilon)$ с образованием ядра $A(E_A)$, имеем

$$W_c = \frac{\sigma(E_A, \epsilon) v_n}{V}. \quad (38.3)$$

Вероятность $W_n(\epsilon) d\epsilon$ обратного процесса можно получить, умножив величину W_c на отношение плотностей конечных состояний для процессов распада и захвата. В случае процесса распада имеется $\omega_B(E_B) d\epsilon$ состояний ядра B , в которые оно как продукт распада ядра A может попасть, и в силу (37.3) имеется

$$\frac{Vm}{\pi^2 \hbar^3} (2m\epsilon)^{1/2} d\epsilon$$

состояний в объеме V и в интервале энергий $d\epsilon$, в которых может находиться испущенный нейтрон (спин $1/2$). Для процесса захвата величина $\omega_A(E_A) d\epsilon$ равна числу состоя-

ний составного ядра в интервале энергий $d\varepsilon$. Поэтому

$$W_n(\varepsilon) d\varepsilon = W_c \frac{\omega_B(E_B) mV}{\omega_A(E_A) \pi^2 \hbar^3} (2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon, \quad (38.4)$$

что при использовании (38.3) приводит к равенству (38.2).

Введем энтропию как логарифм плотности состояний

$$\sigma_A(E) = \ln \omega_A(E), \quad \sigma_B(E) = \ln \omega_B(E). \quad (38.5)$$

Такое толкование энтропии согласуется с определением (12.31), поскольку энтропия не зависит от области энергии, рассматриваемой при нумерации состояний. Таким образом,

$$W_n(\varepsilon) d\varepsilon = \sigma(E_A, \varepsilon) \frac{2m\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3} e^{\sigma_B(E_A - E_0 - \varepsilon) - \sigma_A(E_A)} d\varepsilon, \quad (38.6)$$

где не следует смешивать σ и σ , первое из которых обозначает сечение, а второе — энтропию.

Особенно простой результат получается при допущении, которое не всегда верно для процесса испарения ядер, но применимо к испарению капель обычных жидкостей. А именно допустим, что $E_A \gg E_0$, ε и что $\sigma_A(E) = \sigma_B(E)$. Тогда имеем

$$\sigma_B(E_A - E_0 - \varepsilon) \approx \sigma_A(E_A) - (E_0 + \varepsilon) \left(\frac{d\sigma_A}{dE} \right)_{E=E_A}. \quad (38.7)$$

Далее, температура составного ядра при энергии возбуждения $\tau_A(E)$ в соответствии с (7.7) определяется из соотношения

$$\frac{d\sigma_A}{dE} = \frac{1}{\tau_A(E)}. \quad (38.8)$$

Следовательно, имеем

$$W_n(\varepsilon) d\varepsilon = \sigma(E_A, \varepsilon) \frac{2m\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3} e^{-E_0/\tau_A(E_A)} e^{-\varepsilon/\tau_A(E_A)} d\varepsilon. \quad (38.9)$$

Это выражение дает распределение энергии испущенных нейтронов.

Допущение $E_A \gg E_0$ для испарения ядер часто не выполняется; однако выполняется другое соотношение $E_A - E_0 \gg \varepsilon$. Тогда

$$\sigma_B(E_A - E_0 - \varepsilon) \approx \sigma_B(E_A - E_0) - \frac{\varepsilon}{\tau_B(E_A - E_0)} + \dots, \quad (38.10)$$

где $\tau_B(E_A - E_0)$ обозначает, что температура должна вычисляться при энергии $E_A - E_0$. Мы должны пользоваться не температурой испаряющегося составного ядра $A(E_A)$, а температурой конечного ядра $B(E_A - E_0)$, пренебрегая при этом величиной ϵ . Дело в том, что при испарении нейтрона имеет место значительное „охлаждение“ ядра. Распределение энергии испускаемых нейтронов зависит от температуры конечных ядер.

Кратко рассмотрим качественные соображения относительно температуры ядра как функции энергии возбуждения. Заметим, что первая производная функции $E(\tau)$ равна нулю при $\tau = 0$, так как, согласно теореме Нернста, теплоемкость равна нулю при $\tau = 0$. Если возможно разложение $E(\tau)$ в ряд вблизи $\tau = 0$, то первым членом разложения будет квадратичный член или член более высокого порядка по температуре. Допустим, что разложение начинается с квадратичного члена и что членами более высокого порядка можно пренебречь. Тогда

$$E = a\tau^2, \quad (38.11)$$

$$\sigma = \int \frac{dE}{\tau(E)} = 2(aE)^{1/2} + \text{const} \quad (38.12)$$

и плотность уровней будет равна

$$\omega(E) = Ce^{2(aE)^{1/2}}. \quad (38.13)$$

Численные оценки были проведены Блаттом и Вайскопфом [76]. Например, для ядер с массовыми числами около 115 они нашли $a = 8 \text{ Мэв}^{-1}$ и $C = 0,02 \text{ Мэв}^{-1}$. При этих значениях ядерная температура равна $1,1 \text{ Мэв}$ при энергии возбуждения 10 Мэв .

§ 39. Применение кинетического уравнения к релаксационным проблемам *

Часто оказывается возможным дать простое приближенное описание процесса перехода квантовомеханической системы в равновесное состояние с помощью кинетического уравнения, подобного тому, которое использовалось в § 36 в связи с H -теоремой. В частности, мы можем использовать кинетическое уравнение для определения времени релаксации.

Система с двумя уровнями

Рассмотрим в качестве примера системы с двумя уровнями, находящейся в контакте с термостатом, частицы со спином $1/2$ в твердом теле, помещенном в магнитное поле. Все частицы этой системы находятся либо в состоянии 1 с меньшей энергией, либо в состоянии 2 с большей энергией. Разность этих энергий равна $E_2 - E_1 = \varepsilon$. Пусть N_1 и N_2 — числа частиц, находящихся соответственно в нижнем и верхнем энергетических состояниях. Скорость изменения числа N_1 описывается уравнением

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2 \omega_{21} - N_1 \omega_{12}, \quad (39.1)$$

где ω_{21} — вероятность того, что в единицу времени частица совершит переход из состояния 2 в состояние 1, отдавая при этом термостату энергию ε , а ω_{12} — вероятность того, что в единицу времени частица совершит переход из состояния 1 в состояние 2, получив от термостата энергию ε . Известно, что при тепловом равновесии, согласно каноническому распределению, $dN_1/dt = 0$ и $N_2^0/N_1^0 = e^{-\varepsilon/\tau}$. Поэтому для того, чтобы система находилась в тепловом равновесии, должно иметь место соотношение

$$\frac{\omega_{21}}{\omega_{12}} = \frac{N_1^0}{N_2^0} = e^{\varepsilon/\tau}. \quad (39.2)$$

Здесь следует выяснить, почему для „вероятностей перехода“ ω_{21} и ω_{12} должно выполняться такое специальное соотношение, которое, кроме того, зависит от температуры. На первый взгляд кажется странным, почему квантовомеханическая вероятность должна содержать температуру. Кроме того, не следует ли из принципа детального равновесия, что ω_{21} равно ω_{12} ?

Чтобы решить эти вопросы, напомним, что выводы из принципа детального равновесия применимы к переходам между состояниями энергетически изолированной системы, в то время как рассматриваемая здесь система, обладающая двумя уровнями, обменивается энергией с окружающей средой.

Чтобы применить принцип детального равновесия, следует рассматривать состояния полной системы, состоящей

из системы с двумя уровнями и термостата. В действительности, весьма поучительно применить к рассмотрению такой системы принцип детального равновесия, точно следуя рассуждениям предыдущих параграфов. Переходя к системе, включающей и термостат, следует заметить, что w_{12} будет уже означать вероятность того, что полная система перейдет в единицу времени из состояния, соответствующего состоянию 1 системы с двумя уровнями, в любое другое состояние полной системы, но в котором система с двумя уровнями находится в состоянии 2. Аналогично определяется и величина w_{21} . Как было показано выше, отношение этих вероятностей равно просто отношению чисел конечных состояний, которые являются допустимыми для полной системы, для двух случаев. Обозначая через $N(E)$ число состояний термостата, когда его энергия равна E , и предполагая, что термостат имеет энергию E_0 , когда система с двумя уровнями находится в состоянии 1, при помощи метода, подобного тому, который использовался ранее для определения функции распределения канонического ансамбля, получаем (при этом логарифмируя для удобства)

$$\ln \frac{w_{21}}{w_{12}} = \ln \frac{N(E_0)}{N(E_0 - \varepsilon)} = \varepsilon \left(\frac{\partial \ln N}{\partial E} \right)_{E_0} = \varepsilon \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{E_0} = \frac{\varepsilon}{\tau}.$$

Это и есть искомый результат.

Рассмотрим подробнее термостат и его взаимодействие с системой, обладающей двумя уровнями. Для этой цели выберем определенную модель и проведем для нее все расчеты. Предположим, что энергетические состояния (или спиновые состояния) системы связаны с колебаниями решетки термостата слабым взаимодействием: важной может оказаться связь с осцилляторами частоты ω_i , причем энергия $\hbar\omega_i = \varepsilon$ равна разности энергий двух единственно возможных состояний системы. Допустим, что для нашей модели член взаимодействия в гамильтониане \mathcal{H}' содержит амплитуду q_i соответствующего осциллятора решетки и что q_i входит в \mathcal{H}' в первой степени. Таким образом, \mathcal{H}' будет вызывать переходы, при которых квантовое число n_i осциллятора меняется на $+1$ или -1 . Переход $n_i \rightarrow n_i + 1$ соответствует испусканию системой энергии ε и ее поглощению осциллятором; переход $n_i \rightarrow n_i - 1$ соответствует поглощению системой

энергии ε , испущенной осциллятором. Таким образом, вероятность перехода w_{21} пропорциональна

$$|(n_i + 1 | q_i | n_i)|^2 \sim n_i + 1, \quad (39.3)$$

а вероятность перехода w_{12} пропорциональна

$$|(n_i - 1 | q_i | n_i)|^2 \sim n_i. \quad (39.4)$$

Здесь мы использовали известные результаты для матричных элементов координаты q_i гармонического осциллятора. При тепловом равновесии, используя распределение Планка—Эйнштейна (22.2), получаем

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = \frac{\bar{n}_i}{n_i + 1} = \frac{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^{-1}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^{-1} + 1}. \quad (39.5)$$

Упрощая это выражение, находим

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = e^{-\varepsilon/\tau} \quad (39.6)$$

в соответствии с формулой (39.2), что и требовалось доказать. Подобные результаты получаются при любой модели, которая используется для описания физической природы термостата и его взаимодействия с системой. Что же касается принципа детального равновесия, то, как мы видим, его следует применять с осторожностью; этот принцип был выведен для особых и строго определенных переходов, один из которых является в точности обратным по отношению к другому. В рассмотренной же выше задаче один переход не является строго обратным по отношению к другому. Можно записать

$$N_1 - N_2 = n_0 + \delta n, \quad (39.7)$$

где n_0 — разность чисел заполнения, соответствующих равновесному состоянию:

$$n_0 = N_1^0 - N_2^0 = N \operatorname{th} \left(\frac{\varepsilon}{2\tau} \right). \quad (39.8)$$

При $\varepsilon \ll \tau$ эта разность приближенно равна $N\varepsilon/2\tau$, а δn представляет собой отклонение числа заполнения от его

равновесного значения. Теперь из уравнения (39.1) имеем

$$\begin{aligned} 2 \frac{dN_1}{dt} &= \frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = \\ &= 2(N_2 \omega_{21} - N_1 \omega_{12}) = 2(N_2 - N_1 e^{-\varepsilon/\tau}) \omega_{21}. \end{aligned}$$

При $\varepsilon/\tau \ll 1$ и $\delta n \ll N_1, N_2$ приближенно имеем

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = -2\omega \delta n, \quad (39.9)$$

где $\omega \approx \omega_{12}$ или ω_{21} . Из соотношения (39.9) явствует, что $1/2 \omega$ играет роль времени релаксации. Если флуктуация (или возмущение) δn может свободно рассасываться, то процесс ее рассасывания описывается соотношением

$$\delta n(t) = \delta n(0) e^{-2\omega t}, \quad (39.10)$$

являющимся решением уравнения (39.9).

Релаксация ядерных спинов в металле

Обозначим через N^+ число ядерных спинов ($I = 1/2$), направленных вверх, а через N^- — число спинов, направленных вниз. Если взаимодействие спинов ядер со спинами электронов проводимости имеет вид $(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$, то можно показать, что разрешенными переходами являются те, при которых спины ядра и электрона изменяют свое направление на противоположное (переворачиваются). Пусть ε — энергия электрона проводимости, а $\Delta \varepsilon_e$ и $\Delta \varepsilon_n$ — изменения энергии при переворачивании спина электрона и спина ядра соответственно в направлении магнитного поля. Тогда кинетическое уравнение для случая классической статистики может быть записано в виде

$$\frac{dN^+}{dt} = \int dk \{ AN^- f^+ - BN^+ f^- \}, \quad (39.11)$$

где $f^\pm(\mathbf{k})$ — функция распределения для электронов проводимости соответственно со спинами, направленными вверх и вниз; \mathbf{k} — волновой вектор электрона проводимости. На данной стадии расчета A и B рассматриваются как

константы пропорциональности. Известно, что в состоянии теплового равновесия $dN^+/dt = 0$, и

$$\frac{N_0^-}{N_0^+} = e^{-\Delta\epsilon_n/\tau}, \quad \frac{f_0^-(\mathbf{k})}{f_0^+(\mathbf{k})} = e^{-\Delta\epsilon_e/\tau}, \quad (39.12)$$

так что отношение A/B должно удовлетворять соотношению

$$\frac{A}{B} = \frac{N_0^+}{N_0^-} \frac{f_0^-}{f_0^+} = e^{(\Delta\epsilon_n - \Delta\epsilon_e)/\tau}. \quad (39.13)$$

Рассмотрим теперь кинетическое уравнение для статистики Ферми — Дирака, помня при этом, что переход может совершаться лишь в такое электронное состояние, которое первоначально было незанятым:

$$\frac{dN^+}{dt} = \int d\mathbf{k} \{ AN^- f^+ [1 - f^-] - BN^+ f^- [1 - f^+] \}. \quad (39.14)$$

В состоянии теплового равновесия функции f^\pm имеют вид

$$f_0^\pm = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu \mp \frac{1}{2} \Delta\epsilon_e)/\tau} + 1}. \quad (39.15)$$

Мы наблюдаем интересный факт, что

$$\frac{f_0^- [1 - f_0^+]}{f_0^+ [1 - f_0^-]} = e^{-\Delta\epsilon_e/\tau}. \quad (39.16)$$

Следовательно, отношение

$$\frac{A}{B} = \frac{N_0^+}{N_0^-} \frac{f_0^- [1 - f_0^+]}{f_0^+ [1 - f_0^-]} = e^{(\Delta\epsilon_n - \Delta\epsilon_e)/\tau} \quad (39.17)$$

совпадает с максвелловским результатом (39.13) (результатом для классической статистики).

Обсуждавшаяся выше задача релаксации, ввиду ее важного значения, будет теперь обсуждена подробно и тщательно. Предшествующее рассмотрение вопроса хотя и полезно, но недостаточно строго. Исследуя вопрос о релаксации спинов ($I = 1/2$) ядер в металле, мы рассматривали процесс релаксации, обусловленный лишь сверхтонким

контактным взаимодействием спина ядра со спином электрона проводимости, которое имеет вид

$$H' = \mathfrak{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}). \quad (39.18)$$

В последующем обсуждении магнитное поле считается равным нулю. Предположим, что состояния электронов проводимости можно приближенно описать плоскими волнами

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (39.19)$$

имеющими энергию

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Матричные элементы для разрешенных переходов равны

$$\left\langle \mathbf{k}; \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \mid H' \mid \mathbf{k}'; -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \mathfrak{A}, \quad (I)$$

$$\left\langle \mathbf{k}; -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} \mid H' \mid \mathbf{k}'; \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \mathfrak{A}. \quad (II)$$

Полная вероятность перехода для процессов типа (I) равна

$$w(I) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\mathfrak{A}}{2} \right)^2 \int g^2(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (39.20)$$

где для случая статистики Ферми

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/\tau} + 1}, \quad (39.21)$$

а плотность состояний электрона на единицу объема для одной ориентации спина дается формулой

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (39.22)$$

Плотность энергии допустимых конечных состояний в (39.20) равна $g(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)]$, а множитель $g(\varepsilon) f(\varepsilon)$ дает распределение вероятности для начальных состояний.

Можно записать

$$w(I) \approx \frac{\pi \mathfrak{A}^2}{2\hbar} g^2(\mu_0) \int d\varepsilon f(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)], \quad (39.23)$$

предполагая, что $\tau \ll \mu_0$, где μ_0 — энергия Ферми при абсолютном нуле. Заметим теперь, что

$$f(\varepsilon)[1 - f(\varepsilon)] = \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/\tau}}{[e^{(\varepsilon - \mu)/\tau} + 1]^2} = -\tau f'(\varepsilon), \quad (39.24)$$

так что интеграл по $d\varepsilon$ равен τ , если выполняется неравенство $\tau \ll \mu$. Таким образом,

$$\omega(I) = \frac{\pi \mathfrak{A}^2}{2\hbar} g^2(\mu) \tau. \quad (39.25)$$

В соответствии с принципом детального равновесия получаем аналогичные выражения для $\omega(II)$.

Кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dN^+}{dt} = \omega(N^- - N^+),$$

$$\frac{dN^-}{dt} = \omega(N^+ - N^-),$$

так что

$$\frac{d}{dt}(N^+ - N^-) = -2\omega(N^+ - N^-), \quad (39.26)$$

откуда для времени релаксации T_R имеем

$$T_R = \frac{1}{2\omega} = \frac{\hbar}{\pi \mathfrak{A}^2} \frac{1}{g^2(\mu) \tau}. \quad (39.27)$$

Если в единице объема имеется N ядер и N электронов, то известно, что для одной ориентации спина

$$g(\mu_0) = \frac{3N}{4\mu_0} \quad (39.28)$$

и

$$\mathfrak{A} = \frac{a}{N}. \quad (39.29)$$

где a — несколько измененная для металла постоянная сверхтонкого расщепления для свободного атома. Таким образом, формула для времени релаксации принимает вид [77,78]

$$T_R = \frac{16\hbar\mu_0^3}{9\pi a^2 \tau}, \quad (39.30)$$

где μ_0 — энергия Ферми.

§ 40. Кинетическое уравнение Больцмана¹⁾

В этом параграфе будет рассмотрена классическая теория явлений переноса с помощью кинетического уравнения Больцмана. Метод кинетического уравнения оказывается во многих случаях легко применимым и очень полезным при рассмотрении задач по процессам переноса. В последующих параграфах будут рассмотрены применения этого метода к задачам теплопроводности, электропроводности и вязкости.

Введем 6-мерное фазовое пространство декартовых координат \mathbf{r} и скорости \mathbf{v} . Функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ определяется соотношением

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \text{Число частиц в элементе объема } d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (40.1)$$

В точке \mathbf{r}, \mathbf{v} изменение функции f со временем $(\partial f / \partial t)$ может быть обусловлено как дрейфом частиц, входящих в элемент объема и выходящих из него, так и столкновениями между частицами

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{др.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст.}}. \quad (40.2)$$

Предположим, что число частиц в системе не изменяется; если же это не так, то в правую часть уравнения (40.2) следует прибавить члены, характеризующие образование и рекомбинацию частиц. Такие добавочные члены необходимы, например, в теории контактных транзисторов и в теории ядерных реакторов.

Простейший способ вывода уравнения Больцмана заключается в следующем. Рассмотрим влияние смещения времени dt на функцию распределения $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$. Вдоль линии тока при отсутствии столкновения, согласно теореме Луилля, имеем

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}).$$

При учете столкновений находим

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст.}}. \quad (40.3)$$

¹⁾ См. [79].

Таким образом¹⁾,

$$dt \frac{\partial f}{\partial t} + d\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + d\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст.}},$$

или, если через α обозначить ускорение $d\mathbf{v}/dt$, получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \alpha \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст.}}. \quad (40.4)$$

Это и есть общая форма уравнения Больцмана.

Можно дать несколько иной вывод этого уравнения. Условие постоянства числа частиц в системе запишем в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{др.}} + \text{div} f \mathbf{u} = 0, \quad (40.5)$$

где \mathbf{u} — вектор скорости в 6-мерном пространстве

$$\mathbf{u} \equiv (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, v_x, v_y, v_z).$$

Далее,

$$\text{div} f \mathbf{u} = f \text{div} \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \text{grad} f.$$

Если скорость \mathbf{u} представлена в декартовых координатах, то из формулы (3.6), использованной при выводе теоремы Лиувилля, следует $\text{div} \mathbf{u} = 0$. Таким образом, в согласии с полученным ранее результатом имеем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{др.}} = -\alpha \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f - \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f. \quad (40.6)$$

Член столкновений $(\partial f / \partial t)_{\text{ст.}}$ может потребовать специального рассмотрения, но во многих задачах оказывается достаточным приближение, при котором вводится время релаксации $\tau_c(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, определяемое соотношением

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст.}} = -\frac{f - f_0}{\tau_c}, \quad (40.7)$$

где f_0 — функция распределения при тепловом равновесии. Предположим, что неравновесное распределение скоростей вызвано тем, что внешние силы внезапно исчезают. Тогда система в силу (40.7) будет стремиться к состоянию равно-

¹⁾ Разлагая первый член в левой части (40.3) в ряд по степеням dt , $d\mathbf{r}$ и $d\mathbf{v}$ и ограничиваясь членами первого порядка. — *Прим. ред.*

весия (если еще учесть, что $\partial f_0/\partial t$, по определению, равно нулю) по закону

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau_c}. \quad (40.8)$$

Решением уравнения (40.8) будет

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau_c}. \quad (40.9)$$

Не исключено, что τ может быть функцией \mathbf{r} и \mathbf{v} .

Комбинируя уравнения (40.2), (40.6) и (40.8), получаем кинетическое уравнение Больцмана в приближении, допускающем введение времени релаксации,

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \alpha \cdot \text{grad}_v f + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\tau_c}} \quad (40.10)$$

В стационарном состоянии $\partial f/\partial t = 0$. Если введение времени релаксации незаконно, то член столкновений надо исследовать более детально, введя вероятности перехода для процессов, выводящих частицы из объема $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$, и для процессов, вводящих частицы в этот же элемент объема. При этом в общем случае получается интегродифференциальное уравнение.

Кинетическая формулировка явлений переноса

Чемберс ([80]¹⁾ дал простую и общую кинетическую трактовку задач проводимости. Подобная трактовка широко используется теперь в этих задачах. Как и ранее, величина

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

представляет собой *равновесное* число частиц в объеме $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$, а τ_c — время релаксации. Допустим, что в случае неравновесных состояний f описывает распределение непосредственно после столкновения.

Частицы, проходящие через точку \mathbf{r}_0 со скоростью \mathbf{v}_0 (и энергией E), движутся по определенной траектории после их последнего столкновения. Эта траектория

¹⁾ См. также [81]. Доказательство того, что уравнение Чемберса не противоречит уравнению Больцмана, см. в работе [82].

определяется силами, действующими на частицу; во многих случаях ¹⁾ такая сила равна

$$\mathbf{F} = e\mathfrak{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}.$$

Величину $f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0)$ можно найти, интегрируя число частиц, попадающих в результате рассеяния на предыдущие точки траектории и имеющих при рассеянии энергию $E - \Delta E$. Здесь ΔE — энергия, получаемая частицей от приложенных полей, прежде чем частица достигнет точки \mathbf{r}_0 . В определение числа рассеянных частиц должен входить статистический вес в виде вероятности достижения точки \mathbf{r}_0 :

$$f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = \int_{-\infty}^{t_0} \left(\frac{dt}{\tau_c} \right) f_0(E - \Delta E) \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \quad (40.11)$$

Множитель

$$\frac{1}{\tau_c} \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}$$

равен вероятности того, что частица, рассеянная в момент времени t , не будет претерпевать рассеяния до момента времени t_0 .

Проведем разложение функции $f_0(E - \Delta E)$ в ряд, сохраняя лишь члены с первой степенью ΔE , и предположим, что выполняются условия изотермичности и что заряд распределен равномерно:

$$f_0(E - \Delta E) = f_0(E) - \Delta E \left(\frac{df_0}{dE} \right). \quad (40.12)$$

Тогда из (40.11) получаем

$$f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = f_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) - \left(\frac{df_0}{dE} \right) \int_{-\infty}^{t_0} \left(\frac{dt}{\tau_c} \right) \Delta E \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \quad (40.13)$$

¹⁾ Например, для частицы с зарядом e и скоростью \mathbf{v} , движущейся в электрическом поле \mathfrak{E} и магнитном поле \mathbf{H} . — *Прим. ред.*

Интегрирование по частям в правой части уравнения (40.13) дает

$$\begin{aligned} \delta f &= f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) - f_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = \\ &= \frac{df_0}{dE} \int_{-\infty}^{t_0} dt \left(\frac{d\Delta E}{dt} \right) \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \end{aligned} \quad (40.14)$$

Далее,

$$\Delta E(t) = e \int_t^{t_0} \mathfrak{E}(\mathbf{r}, s) \cdot \mathbf{v}(s) ds, \quad (40.15)$$

где $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t)$ — приложенное электрическое поле; магнитные поля не оказывают прямого воздействия на энергию. Тогда

$$\frac{d\Delta E}{dt} = -e \mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v}(t) \quad (40.16)$$

и

$$\delta f = -e \left(\frac{df_0}{dE} \right) \int_{-\infty}^{t_0} dt \mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v}(t) \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \quad (40.17)$$

Это и есть уравнение Чемберса. Если $\tau_c = \tau_c(\mathbf{v}) = \tau_c(t)$, то мы должны заменить $\exp \left\{ -(t_0 - t)/\tau_c \right\}$ на

$$\exp \left\{ -\int_t^{t_0} \frac{ds}{\tau_c(s)} \right\}.$$

Задача 40.1. Применить уравнение (40.17) к электронному газу в электрическом поле \mathfrak{E} , учитывая лишь линейные относительно поля члены и приняв, что τ_c не зависит от скорости. Показать, что результат не противоречит приведенной ниже формуле (41.6).

§ 41. Электро- и теплопроводность электронного газа

Рассмотрим образец, помещенный в электрическое поле \mathfrak{E} , направленное по оси x , при наличии одновременно градиента температуры dt/dx . Наша задача заключается в приближенном решении уравнения Больцмана для функции распределения и в последующем нахождении потоков электрического заряда и энергии. Ограничимся рассмотрением стационар-

определяется силами, действующими на частицу; во многих случаях¹⁾ такая сила равна

$$\mathbf{F} = e\mathfrak{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}.$$

Величину $f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0)$ можно найти, интегрируя число частиц, попадающих в результате рассеяния на предыдущие точки траектории и имеющих при рассеянии энергию $E - \Delta E$. Здесь ΔE — энергия, получаемая частицей от приложенных полей, прежде чем частица достигнет точки \mathbf{r}_0 . В определение числа рассеянных частиц должен входить статистический вес в виде вероятности достижения точки \mathbf{r}_0 :

$$f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = \int_{-\infty}^{t_0} \left(\frac{dt}{\tau_c} \right) f_0(E - \Delta E) \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \quad (40.11)$$

Множитель

$$\frac{1}{\tau_c} \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}$$

равен вероятности того, что частица, рассеянная в момент времени t , не будет претерпевать рассеяния до момента времени t_0 .

Проведем разложение функции $f_0(E - \Delta E)$ в ряд, сохраняя лишь члены с первой степенью ΔE , и предположим, что выполняются условия изотермичности и что заряд распределен равномерно:

$$f_0(E - \Delta E) = f_0(E) - \Delta E \left(\frac{df_0}{dE} \right). \quad (40.12)$$

Тогда из (40.11) получаем

$$f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = f_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) - \left(\frac{df_0}{dE} \right) \int_{-\infty}^{t_0} \left(\frac{dt}{\tau_c} \right) \Delta E \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \quad (40.13)$$

¹⁾ Например, для частицы с зарядом e и скоростью \mathbf{v} , движущейся в электрическом поле \mathfrak{E} и магнитном поле \mathbf{H} . — *Прим. ред.*

Интегрирование по частям в правой части уравнения (40.13) дает

$$\begin{aligned} \delta f &= f(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) - f_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = \\ &= \frac{df_0}{dE} \int_{-\infty}^{t_0} dt \left(\frac{d \Delta E}{dt} \right) \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \end{aligned} \quad (40.14)$$

Далее,

$$\Delta E(t) = e \int_t^{t_0} \mathfrak{E}(\mathbf{r}, s) \cdot \mathbf{v}(s) ds, \quad (40.15)$$

где $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t)$ — приложенное электрическое поле; магнитные поля не оказывают прямого воздействия на энергию. Тогда

$$\frac{d \Delta E}{dt} = -e \mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v}(t) \quad (40.16)$$

и

$$\delta f = -e \left(\frac{df_0}{dE} \right) \int_{-\infty}^{t_0} dt \mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v}(t) \exp \left\{ -\frac{t_0 - t}{\tau_c} \right\}. \quad (40.17)$$

Это и есть уравнение Чемберса. Если $\tau_c = \tau_c(\mathbf{v}) = \tau_c(t)$, то мы должны заменить $\exp \left\{ -(t_0 - t)/\tau_c \right\}$ на

$$\exp \left\{ -\int_t^{t_0} \frac{ds}{\tau_c(s)} \right\}.$$

Задача 40.1. Применить уравнение (40.17) к электронному газу в электрическом поле \mathfrak{E} , учитывая лишь линейные относительно поля члены и приняв, что τ_c не зависит от скорости. Показать, что результат не противоречит приведенной ниже формуле (41.6).

§ 41. Электро- и теплопроводность электронного газа

Рассмотрим образец, помещенный в электрическое поле \mathfrak{E} , направленное по оси x , при наличии одновременно градиента температуры dt/dx . Наша задача заключается в приближенном решении уравнения Больцмана для функции распределения и в последующем нахождении потоков электрического заряда и энергии. Ограничимся рассмотрением стационар-

ного состояния (постоянные токи), когда $\partial f/\partial t = 0$. Тогда кинетическое уравнение (40.10) принимает вид

$$\frac{e\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f}{\partial u} + u \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{f - f_0}{\tau_c}, \quad (41.1)$$

где через u обозначена проекция скорости на ось x , а e — заряд электрона. Уравнение (41.1) можно записать и в несколько иной форме

$$f = f_0 - \tau_c \left(\frac{e\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f}{\partial u} + u \frac{\partial f}{\partial x} \right). \quad (41.2)$$

Индекс c у символа времени релаксации введен для того, чтобы τ_c отличалось от температуры τ . Рассмотрим случай слабых полей и малых градиентов температуры. В этом случае изменения функции распределения будут незначительны, и квадратичными и смешанными относительно возмущений членами в f можно пренебречь. Иными словами, мы предполагаем, что $(f - f_0)/f_0 \ll 1$. В этом приближении

$$f = f_0 - \tau_c \left(\frac{e\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u} + u \frac{\partial f_0}{\partial x} \right). \quad (41.3)$$

Эффекты более высокого порядка можно рассчитать методом последовательных приближений: для определения каждого из последующих приближений в выражение в скобках в правой части уравнения (41.2) следует подставлять решение, полученное в ближайшем более низком приближении.

Равновесная функция распределения f_0 является функцией энергии ε , температуры τ и химического потенциала μ ; энергия же в свою очередь является функцией скорости. Поэтому будем иметь

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{d\mu}{dx} + \frac{\partial f_0}{\partial \tau} \frac{d\tau}{dx} \quad (41.4)$$

и

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{du} = m u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (41.5)$$

Электропроводность обычно определяется при условиях $d\tau/dx = 0$ и $dN/dx = 0$, где N — концентрация носителей

тока. Тогда $\partial f_0 / \partial x = 0$ и формула (41.3) может быть приведена к виду

$$f = f_0 - \tau_c e \mathcal{E} u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (41.6)$$

Плотность электрического тока дается формулой

$$J_e = \int e u f d\mathbf{v} = -\tau_c e^2 \mathcal{E} \int u^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{v}, \quad (41.7)$$

так как $\int u f_0 d\mathbf{v} = 0$, поскольку f_0 является четной функцией компоненты скорости u . Вынося τ_c за знак интеграла, мы предполагаем, что время релаксации не зависит от скорости. От этого допущения легко освободиться; далее будет показано, что в случае распределения Ферми—Дирака существенно знать лишь значение τ_c при $\varepsilon = \mu$. Вычислим теперь интеграл в формуле (41.7) для распределений Максвелла и Ферми—Дирака.

Распределение Максвелла

Максвелловское распределение можно записать в виде

$$f_0 = N \left(\frac{m}{2\pi\tau} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2\tau}, \quad (41.8)$$

где v — абсолютная величина скорости

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (41.9)$$

Заметим, что для распределения Максвелла имеет место соотношение

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\tau} f_0, \quad (41.10)$$

так что на основании формулы (41.7) находим

$$J_e = \frac{\tau_c e^2 \mathcal{E}}{\tau} \int u^2 f_0 d\mathbf{v}.$$

Но

$$\frac{1}{2} m \int u^2 f_0 d\mathbf{v} = \frac{1}{2} N \tau,$$

и, таким образом,

$$J_e = \frac{N e^2 \tau_c}{m} \mathcal{E} \quad (41.11)$$

и

$$\sigma = \frac{N e^2 \tau_c}{m}. \quad (41.12)$$

Распределение Ферми — Дирака

Функцию распределения Ферми — Дирака $f(\epsilon)$, определяемую соотношением (19.17), следует нормировать для того, чтобы можно было пользоваться кинетическим уравнением в форме (40.1). Тогда для случая спина $1/2$ получим нормированную функцию распределения в виде

$$f_0 = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 f(\epsilon) = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/\tau} + 1}. \quad (41.13)$$

Далее, при $\tau \ll \mu$

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/\tau} + 1} \approx -\delta(\epsilon - \mu), \quad (41.14)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака [см. (19.24)]. Плотность электрического тока в силу формулы (41.7) будет иметь вид

$$J_e = -2e^2 \mathcal{G} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int \tau_c u^2 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/\tau} + 1} d\mathbf{v}. \quad (41.15)$$

Далее,

$$\begin{aligned} u^2 d\mathbf{v} &= \frac{4\pi}{3} v^4 dv = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\epsilon}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{m} d\epsilon = \\ &= \frac{8\pi}{3} \sqrt{2} m^{-5/2} \epsilon^{3/2} d\epsilon, \end{aligned} \quad (41.16)$$

так что

$$J_e = e^2 \mathcal{G} \tau_c (\mu) \mu^{3/2} \left(\frac{16\pi}{3} \right) \sqrt{2} m^{-5/2} \left(\frac{m}{h} \right)^3, \quad (41.17)$$

где, согласно задаче 20.2,

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} (3\pi^2 N)^{2/3},$$

так что (при $\tau \ll \mu$)

$$\sigma = \frac{J_e}{\mathcal{G}} = \frac{Ne^2 \tau_c}{m}. \quad (41.18)$$

Последняя операция совпадает с формулой (41.12) для распределения Максвелла, за исключением того, что здесь не делалось предположения о независимости величины τ_c от скорости; в выражение для проводимости входит только значение τ_c , соответствующее поверхности Ферми.

*Теплопроводность
(для случая распределения Максвелла)*

Рассмотрим теперь задачу определения коэффициентов \mathcal{L}_{ij} в общих соотношениях (34.1) в случае максвелловского распределения:

$$\begin{aligned} J_e &= \mathcal{L}_{11}\mathcal{E} + \mathcal{L}_{12} \frac{d\tau}{dx}, \\ J_Q &= \mathcal{L}_{21}\mathcal{E} + \mathcal{L}_{22} \frac{d\tau}{dx}. \end{aligned} \quad (41.19)$$

Вспомним, что $\mathcal{E} = -d\varphi/dx$. Допустим для простоты, что время релаксации τ_c не зависит от скорости. Уже было показано, что $\mathcal{L}_{11} = \sigma = Ne^2\tau_c/m$. Рассмотрим теперь член \mathcal{L}_{12} . На основании распределения (41.8) имеем

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \left(\frac{\varepsilon}{\tau} - \frac{3}{2} \right) f_0 \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dx}, \quad (41.20)$$

так что

$$f = f_0 - \tau_c e \mathcal{E} u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - \tau_c u \left[\varepsilon - \frac{3}{2} \tau \right] f_0 \frac{1}{\tau^2} \frac{d\tau}{dx}. \quad (41.21)$$

Следовательно,

$$\mathcal{L}_{12} = - \frac{e\tau_c}{\tau^2} \int u^2 \left[\varepsilon - \frac{3}{2} \tau \right] f_0 dv. \quad (41.22)$$

В соответствии с соотношением (41.10) имеем

$$\int u^2 f_0 dv = \frac{N\tau}{m}. \quad (41.23)$$

Далее, интеграл

$$\int u^2 \varepsilon f_0 dv = \frac{2\pi m}{3} \int v^6 f_0 dv = \frac{5N\tau^2}{2m}, \quad (41.24)$$

так что

$$\mathcal{L}_{12} = - \frac{Ne\tau_c}{m}. \quad (41.25)$$

Для вычисления интеграла (41.24) использовано значение определенного интеграла

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^{n+1/2}} \pi^{1/2}. \quad (41.26)$$

Плотность потока тепла или потока энергии дается формулой

$$J_Q = \int u_z f dv = \frac{5Ne\tau_c v^2}{2m} - \frac{5N\tau_c v}{m} \frac{dv}{dx}. \quad (41.27)$$

Приведем результаты вычислений кинетических свойств классического электронного газа:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{11} &= \sigma = \frac{Ne^2\tau_c}{m}, \\ \mathcal{L}_{12} &= -\frac{Ne\tau_c}{m}, \\ \mathcal{L}_{21} &= \frac{5Ne\tau_c v}{2m}, \\ \mathcal{L}_{22} &= -\frac{5N\tau_c v}{m}. \end{aligned} \quad (41.28)$$

Исследуем теперь применимость соотношения Онзагера $L_{12} = L_{21}$ в формулах (34.10) и (34.11). Непосредственное сравнение с соотношениями (41.19) (с точностью до постоянных множителей, связанных с длиной и площадью поперечного сечения образца) дает

$$\begin{aligned} \frac{L_{21}}{\tau} &= \mathcal{L}_{21}, \\ -\frac{L_{21}}{e} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) - \frac{L_{22}}{\tau^2} &= \mathcal{L}_{22}, \\ \frac{L_{11}}{\tau} &= \mathcal{L}_{11}, \\ -\frac{L_{11}}{e} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) - \frac{L_{12}}{\tau^2} &= \mathcal{L}_{12}. \end{aligned} \quad (41.29)$$

Далее, если $L_{21} = L_{12}$, то на основании этих результатов имеем

$$-\frac{\tau \mathcal{L}_{11}}{e} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) - \frac{\mathcal{L}_{21}}{\tau} = \mathcal{L}_{12}. \quad (41.30)$$

Используя формулу (14.33), находим для классического газа

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\mu}{\tau} \right) = -\frac{3}{2\tau}. \quad (41.31)$$

Подставив (41.28) и (41.31) в (41.30), приходим к условию

$$\frac{3N\epsilon\tau_c}{2m} - \frac{5N\epsilon\tau_c}{2m} = -\frac{N\epsilon\tau_c}{m},$$

которое действительно выполняется. Поэтому приведенное выше решение задачи переноса удовлетворяет соотношению Онзагера.

Коэффициент теплопроводности K не дается просто величиной $-\mathcal{L}_{22}$, поскольку теплопроводность измеряется чаще при $J_e = 0$, чем при $\mathcal{E} = 0$. Требование $J_e = 0$ означает, что

$$\mathcal{E} = -\frac{\mathcal{L}_{12}}{\mathcal{L}_{11}} \frac{d\tau}{dx}, \quad (41.32)$$

так что

$$J_Q = \left(\mathcal{L}_{22} - \frac{\mathcal{L}_{12}\mathcal{L}_{21}}{\mathcal{L}_{11}} \right) \frac{d\tau}{dx} = -K \frac{d\tau}{dx}, \quad (41.33)$$

или

$$K = \frac{5N\tau_c\epsilon}{2m}. \quad (41.34)$$

Задача 41.1. Используя кинетическое уравнение Больцмана, найти выражение для проводимости металла при максвелловском распределении электронов в электрическом поле с угловой частотой ω . При этом следует принять, что время релаксации постоянно и равно τ_c и что в единице объема содержится N электронов.

Задача 41.2. Оценить относительное изменение функции распределения $\Delta f/f$ для максвелловских электронов при температуре 300°K , приняв $\mathcal{E} = 1 \text{ в/см}$ и $\tau_c = 10^{-14} \text{ сек}$.

Задача 41.3. Вычислить коэффициент теплопроводности классического газа, для которого средняя длина свободного пробега равна Δ и не зависит от скорости частиц, так что $\tau_c = \Delta_0/v$.

Задача 41.4. Вывести уравнение типа (41.3) во втором приближении.

§ 42. Изменение электрического сопротивления в магнитном поле

Рассмотрим влияние поперечного магнитного поля (перпендикулярного направлению электрического тока) на статическую электропроводность для максвелловского электронного газа при постоянной температуре. Это является иллюстрацией более сложной задачи переноса, чем та, которая рассматривалась в § 41, а также и несколько отличного от описанного ранее приближенного метода ее решения.

Согласно кинетическому уравнению (40.10), имеем

$$f = f_0 - \tau_c \alpha \cdot \nabla_v f. \quad (42.1)$$

Положим, что

$$f = f_0(1 + \varphi), \quad (42.2)$$

где φ — функция, которую следует определить. Тогда для $\nabla_v f$ будем иметь

$$\nabla_v f = (1 + \varphi) \nabla_v f_0 + f_0 \nabla_v \varphi. \quad (42.3)$$

В случае распределения Максвелла

$$\nabla_v f_0 = -\frac{m\mathbf{v}}{\tau} f_0, \quad (42.4)$$

а ускорение α равно

$$\alpha = \frac{e}{m} \left(\mathcal{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right). \quad (42.5)$$

Таким образом,

$$-\alpha \cdot \nabla_v f_0 = \frac{ef_0}{\tau} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} + \frac{ef_0}{c\tau} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H}; \quad (42.6)$$

но так как $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H} \equiv 0$, последний член в правой части этого равенства обращается в нуль. Далее, имеем

$$\alpha \cdot \nabla_v \varphi = \frac{e}{m} \left(\mathcal{E} \cdot \nabla_v \varphi + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \cdot \nabla_v \varphi \right), \quad (42.7)$$

но первый член в правой части будет порядка \mathcal{E}^2 , поскольку $\varphi = 0$ при $\mathcal{E} = 0$. Из соотношений (42.1), (42.6) и (42.7) получаем

$$\varphi f_0 = \frac{\tau_c e}{\tau} f_0 \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} - \frac{e\tau_c f_0}{mc} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \cdot \nabla_v \varphi,$$

или

$$\frac{\varphi}{\tau_c} - \frac{e}{\tau} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} + \frac{e}{mc} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \cdot \nabla_v \varphi = 0, \quad (42.8)$$

где мы пренебрегали членами порядка \mathcal{E}^2 .

Будем искать решение уравнения (42.8) в виде

$$\varphi = \mathbf{a} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H}, \quad (42.9)$$

где \mathbf{a} и \mathbf{b} — постоянные векторы, перпендикулярные к \mathbf{H} , абсолютная величина которых определяется из уравнения (42.8):

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}}{\tau_c} - \frac{e}{\tau} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} + \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H}}{\tau_c} + \\ + \frac{e}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot [\mathbf{a} - \mathbf{b} \times \mathbf{H}] = 0. \end{aligned} \quad (42.10)$$

Здесь использованы соотношения

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{v}}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}) &= \mathbf{a}, \\ \nabla_{\mathbf{v}}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H}) &= -\mathbf{b} \times \mathbf{H}.\end{aligned}$$

Легко видеть, что

$$[\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{H}] = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b}) H^2 - (\mathbf{H} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}). \quad (42.11)$$

Последний член в правой части этого соотношения равен нулю, поскольку мы предположили, что вектор \mathbf{b} перпендикулярен \mathbf{H} . Таким образом, уравнение (42.10) эквивалентно двум уравнениям

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}}{\tau_c} - \frac{e}{\tau} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} - \frac{eH^2}{mc} \mathbf{v} \cdot \mathbf{b} &= 0, \\ \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H}}{\tau_c} + \frac{e}{mc} \mathbf{a} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H} &= 0.\end{aligned} \quad (42.12)$$

Приравнивая нулю по отдельности коэффициенты при \mathbf{v} и $\mathbf{v} \times \mathbf{H}$, получаем

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{a}}{\tau_c} + \frac{eH^2}{mc} \mathbf{b} - \frac{e\mathcal{E}}{\tau} &= 0, \\ \frac{\mathbf{b}}{\tau_c} + \frac{e}{mc} \mathbf{a} &= 0.\end{aligned} \quad (42.13)$$

Решая эту систему из двух уравнений относительно \mathbf{a} и \mathbf{b} , получаем

$$\mathbf{a} \left[\frac{1}{\tau_c} + \left(\frac{eH}{mc} \right)^2 \tau_c \right] = \frac{e\mathcal{E}}{\tau}, \quad (42.14)$$

или

$$\mathbf{a} = \frac{e\mathcal{E}\tau_c}{\tau} \left[1 + \left(\frac{eH\tau_c}{mc} \right)^2 \right]^{-1} \quad (42.15)$$

и

$$\mathbf{b} = -\frac{e^2\tau_c^2}{mc\tau} \mathcal{E} \left[1 + \left(\frac{eH\tau_c}{mc} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (42.16)$$

Таким образом, пренебрегая членами более высокого порядка, чем $\mathcal{E}H$ или H^2 , имеем

$$f = f_0 + \frac{f_0 e \tau_c \mathcal{E}}{\tau} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} - \frac{f_0 e^2 \tau_c^2}{mc\tau} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \quad (42.17)$$

Здесь использовано обозначение

$$\xi = \left[1 + \left(\frac{eH\tau_c}{mc} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (42.18)$$

Если магнитное поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z , то (42.17) принимает вид

$$f = f_0 \left[1 + \frac{e\tau_c \xi}{\tau} (\mathcal{E}_x v_x + \mathcal{E}_y v_y) - \frac{e^2 \tau_c^2 H}{mc\tau} (\mathcal{E}_x v_y - \mathcal{E}_y v_x) \right]. \quad (42.19)$$

Теперь можно непосредственно найти коэффициенты в уравнениях

$$\begin{aligned} J_x &= \sigma_{xx} \mathcal{E}_x + \sigma_{xy} \mathcal{E}_y, \\ J_y &= \sigma_{yx} \mathcal{E}_x + \sigma_{yy} \mathcal{E}_y. \end{aligned} \quad (42.20)$$

Если время релаксации τ_c не зависит от скорости, то с помощью соотношения (42.19) можно сделать некоторые выводы относительно эффекта Холла и изменения электрического сопротивления в магнитном поле. Предположим, что имеется образец в форме длинной тонкой пластинки, вдоль которой (вдоль оси x) течет ток, причем плоскость пластинки перпендикулярна оси z . Условие отсутствия тока в направлении y выполняется в том случае, если коэффициенты при v_y в соотношении (42.19) [при пренебрежении членами более высокого порядка по сравнению H^2 равны нулю:

$$\mathcal{E}_y = \omega_c \tau_c \mathcal{E}_x, \quad (42.21)$$

где

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}. \quad (42.22)$$

Если τ_c зависит от скорости, то τ_c нельзя выносить за знак интеграла в выражении (41.7) для тока; но если такой зависимости нет, то соотношение (42.21) для электрического поля Холла \mathcal{E}_y не зависит от скорости носителей тока. Требуя, чтобы коэффициент при v_y был равен нулю, и учитывая лишь члены порядка не выше H^2 , вместо (42.19) получаем следующее выражение:

$$f = f_0 \left[1 + \frac{e\tau_c}{\tau} (\xi + \omega_c^2 \tau_c^2) v_x \mathcal{E}_x \right] = f_0 \left(1 + \frac{e\tau_c}{\tau} v_x \mathcal{E}_x \right). \quad (42.23)$$

Полученное выражение не зависит от H , если ограничиться членами порядка H^2 , и, следовательно, изменение

сопротивления в магнитном поле отсутствует, если время релаксации не зависит от скорости. Этот вывод применим лишь для специально выбранной геометрической формы образца в виде длинной тонкой пластинки, плоскость которой перпендикулярна магнитному полю.

Задача 42.1. Пусть $\tau_c = \Lambda_0/v$, где Λ_0 — среднее значение длины свободного пробега, не зависящее от скорости. Вычислить а) напряженность электрического поля Холла \mathcal{E}_y , при котором ток в направлении y равен нулю, и б) увеличение удельного сопротивления при ограничении членами порядка H^2 в поперечном магнитном поле.

§ 43. Вычисление вязкости с помощью кинетического уравнения Больцмана

Рассмотрим газ, в котором скорость течения V имеет компоненты

$$V_x = \beta y, \quad V_y = V_z = 0. \quad (43.1)$$

Это поле скоростей соответствует потоку, обладающему градиентом скорости β в направлении y . Нашей целью является вывод функции распределения для стационарного состояния, которая приводит к заданному полю скоростей. Затем будет проведен расчет скальвующего напряжения, необходимого для поддержания течения. Коэффициент вязкости η определяется как напряжение сдвига, приходящееся на единичный градиент скорости в направлении, нормальном к потоку.

Если через $f_0(v_x, v_y, v_z)$ обозначить равновесную функцию распределения для газа, находящегося в состоянии покоя, то для газа, движущегося со скоростями (43.1), в нулевом приближении нужно ожидать следующее выражение для функции распределения:

$$F_0(v_x, v_y, v_z) = f_0(v_x - \beta y, v_y, v_z). \quad (43.2)$$

Тогда уравнение Больцмана (при отсутствии воздействия на молекулы газа внешних объемных сил) имеет вид

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} F(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = - \frac{F - F_0}{\tau_c}. \quad (43.3)$$

Первое приближение получается при подстановке нулевого приближения в левую часть этого уравнения, что дает

$$\begin{aligned} F &= F_0 - \tau_c \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r F_0(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \\ &= F_0 - \tau_c v_y \frac{\partial}{\partial y} f_0(v_x - \beta y, v_y, v_z) = \\ &= F_0 + \tau_c \beta v_y \frac{\partial}{\partial v_x} f_0(v_x - \beta y, v_y, v_z). \end{aligned} \quad (43.4)$$

Обозначим через \mathbf{v}' скорость молекул относительно скорости течения

$$v'_x = v_x - \beta y, \quad v'_y = v_y, \quad v'_z = v_z. \quad (43.5)$$

Тогда имеем

$$F = F_0 + \tau_c \beta v'_y \frac{\partial}{\partial v'_x} f_0(v'_x, v'_y, v'_z). \quad (43.6)$$

Результирующая скорость переноса импульса для его x -й компоненты через единицу площади в плоскости xz в положительном направлении оси y равна

$$\int d\mathbf{v}' m v'_x v'_y F,$$

причем эта величина будет равна $-X_y$, т. е. напряжению сдвига в направлении x через площадку, нормальную к оси y (плоскость xz). Член с F_0 в формуле (43.6) ничего не дает для этого интеграла; таким образом, после интегрирования по частям получаем

$$\begin{aligned} X_y &= -m\tau_c \beta \int d\mathbf{v}' v'_x v_y{}^2 \frac{\partial}{\partial v'_x} f_0(v'_x, v'_y, v'_z) = \\ &= m\tau_c \beta \int d\mathbf{v}' v_y{}^2 f_0(v'_x, v'_y, v'_z). \end{aligned} \quad (43.7)$$

Этот результат можно записать в виде

$$X_y = (2\tau_c \beta) \times (\text{Средняя плотность кинетической энергии в направлении оси } y). \quad (43.8)$$

В случае классической статистики находим

$$X_y = N\tau_c kT\beta, \quad (43.9)$$

где N — число частиц в единице объема. Коэффициент вязкости будет при этом равен

$$\eta = \frac{X_y}{\beta} = N\tau_c kT. \quad (43.10)$$

§ 44. Дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига ¹⁾

Соотношения Крамерса — Кронига позволяют при определенных условиях найти вещественную часть „функции отдачи“, характеризующей реакцию системы на внешние воздействия, если известна ее мнимая часть как функция частоты, и *наоборот*. Здесь эти соотношения будут рассматриваться не потому, что они логически представляют собой часть статистической механики, а потому, что они интересны, важны и иногда входят в обязательные курсы физики. Элементарными примерами функций отдачи системы являются магнитная восприимчивость $\chi = \chi' - i\chi''$, диэлектрическая постоянная $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, импеданс $Z = R - iX$ и проводимость $\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$.

Соотношения Крамерса — Кронига означают, что зависимость вещественной или мнимой части функции отдачи от частоты невозможна без того, чтобы другая ее часть также не зависела от частоты. Это положение можно проиллюстрировать удачным примером, предложенным Тинкемом. При отсутствии столкновений проводимость свободного электронного газа обычно имеет вид

$$\sigma = -i \frac{Ne^2}{m\omega}. \quad (44.1)$$

Этот результат непосредственно вытекает из уравнения движения

$$m \frac{dv}{dt} = e\mathcal{E}, \quad (44.2)$$

(при $v = v_0 e^{i\omega t}$ и $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i\omega t}$), так что

$$i\omega m v = e\mathcal{E} \quad (44.3)$$

и, таким образом,

$$j = Nev = \frac{Ne^2}{i\omega m} \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E}. \quad (44.4)$$

¹⁾ См. [83—85].

Но можно показать, что формула (44.1) неполна. Пусть на систему в момент времени $t=0$ действует δ -образный импульс электрического поля

$$\mathcal{E}(t) = \delta(t). \quad (44.5)$$

В соответствии с результатом задачи 27.3 δ -функция имеет однородный спектр

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (44.6)$$

где $\mathcal{E}(\omega) = (1/2)\pi$. Ток (сигнал) $j(t)$, вызванный этим импульсом, равен

$$j(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\omega) \sigma(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (44.7)$$

Подставим в соотношение (44.7) вместо $\mathcal{E}(\omega)$ величину $1/2\pi$ в соответствии с (44.6) и вместо $\sigma(\omega)$ — величину $-i(Ne^2/m\omega)$ в соответствии с формулой (44.1). В результате найдем, что

$$j(t) = -i \frac{Ne^2}{2\pi m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega t}}{\omega} d\omega, \quad (44.8)$$

или

$$j(t) = \frac{Ne^2}{2\pi m} \begin{cases} \pi & \text{при } t > 0, \\ -\pi & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (44.9)$$

Этот результат не имеет физического смысла, поскольку ток $j(t)$ безусловно должен быть равен нулю для моментов времени $t < 0$, т. е. перед тем, как в момент времени $t=0$ применен импульс поля $\mathcal{E}(t) = \delta(t)$. Решение (44.9) не удовлетворяет принципу причинности, заключающемуся в том, что следствие не может предшествовать вызвавшей его причине. Отметим, что это противоречие можно устранить, приняв для проводимости вместо (44.1) следующую формулу:

$$\sigma = \frac{Ne^3}{m} \left[\pi \delta(\omega) - \frac{i}{\omega} \right]. \quad (44.10)$$

Новый член с $\delta(\omega)$ приводит к току

$$j(t) = \frac{Ne^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \frac{Ne^2}{2m}, \quad (44.11)$$

который, будучи добавлен к (44.9), обратит в нуль суммарный ток для моментов времени $t < 0$. Используя формулу (44.10), получаем для полного тока следующее выражение:

$$j(t) = \frac{Ne^2}{m} \begin{cases} 1 & \text{при } t > 0, \\ 0 & \text{при } t < 0, \end{cases} \quad (44.12)$$

что согласуется с принципом причинности.

Мы должны были видоизменить формулу (44.10) таким образом, чтобы она по-прежнему оставалась той же самой для конечных частот и в то же время удовлетворяла бы принципу причинности. Соотношения Крамерса — Кронига показывают, что приведенная модификация (44.10) удовлетворяет данному требованию. Однако преобразование формулы (44.10) было проведено непосредственно без помощи этих соотношений. Но соотношения Крамерса — Кронига показывают, что (44.10) является единственной модификацией, удовлетворяющей этим условиям. В частности, из этих соотношений следует, что нельзя прибавить δ -функцию к мнимой части, не изменяя вещественной части, для конечных частот, что является недопустимым.

Найдем теперь общие математические соотношения, связывающие вещественную и мнимую части функции отдачи. В качестве конкретного примера рассмотрим магнитную восприимчивость

$$M = \chi H, \quad (44.13)$$

где H — напряженность магнитного поля и M — намагниченность. При этом мы должны сделать следующие допущения:

а) Система линейна, так что $M_1 + M_2 = \chi(H_1 + H_2)$.

б) Структура системы не меняется со временем. Если $M(t) = \chi H(t)$, то $M(t - t_0) = \chi H(t - t_0)$.

в) Система подчиняется принципу причинности, т. е. любой эффект не должен предшествовать вызвавшей его причине. Если $H(t) = 0$ для $t < t_0$, то и $M(t) = 0$ для $t < t_0$.

Следующее допущение заключается в том, что $\chi'(\infty) = 0$. Можно показать, что $\chi''(\infty) = 0$ независимо от нашего

допущения относительно $\chi'(\infty)$, но доказывать это утверждение относительно $\chi''(\infty)$ мы здесь не будем. В конце обсуждения будут приведены полные результаты.

Рассмотрим теперь реакцию системы на δ -образный импульс магнитного поля

$$H(t) = \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos \omega t d\omega. \quad (44.14)$$

Если символом Re обозначать вещественную часть любого комплексного выражения, то, например, результирующая намагниченность будет иметь вид

$$\begin{aligned} M(t) &= \text{Re} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} (\chi'(\omega) - i\chi''(\omega)) d\omega = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t] d\omega. \end{aligned} \quad (44.15)$$

Далее, условие причинности требует, чтобы для $t < 0$ намагниченность равнялась нулю:

$$\int_0^{\infty} [\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t] d\omega = 0, \quad t < 0.$$

Таким образом, для $t > 0$ имеем

$$\int_0^{\infty} \chi'(\omega) \cos \omega t d\omega = \int_0^{\infty} \chi''(\omega) \sin \omega t d\omega. \quad (44.16)$$

Определим функцию $f(t)$:

$$f(t) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \chi'(\omega) \cos \omega t d\omega. \quad (44.17)$$

Тогда, пользуясь разложением (27.5) в интеграл Фурье по косинусам, получаем

$$\chi'(\omega) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} f(t) \cos \omega t dt, \quad (44.18)$$

или, используя соотношение (44.16), находим

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \chi''(u) \sin ut \cos \omega t dt du. \quad (44.19)$$

Рассмотрим интеграл

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \sin ut \cos \omega t dt &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [\sin(u + \omega)t + \sin(u - \omega)t] dt = \\ &= -\frac{1}{2} \left[\frac{\cos(u + \omega)t}{u + \omega} + \frac{\cos(u - \omega)t}{u - \omega} \right]_0^{\infty} = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{u + \omega} + \frac{1}{u - \omega} \right) = \frac{u}{u^2 - \omega^2}. \end{aligned}$$

Здесь можно не рассматривать вопрос о значении интеграла при верхнем пределе, так как $\chi''(\infty) = 0$. Тогда

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u\chi''(u)}{u^2 - \omega^2} du. \quad (44.20)$$

Аналогичным образом получаем обращенный результат

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(u)}{u^2 - \omega^2} du, \quad (44.21)$$

помня о нашем допущении $\chi'(\infty) = 0$. Постоянная (не зависящая от частоты) компонента $\chi'(\omega)$ не дает вклада в $\chi''(\omega)$; такой вклад в $\chi''(\omega)$ не требуется принципом причинности. Далее, $\chi'(\infty)$ можно рассматривать как компоненту $\chi'(\omega)$, не зависящую от частоты; кроме того, очевидно, что в соотношениях (44.20) и (44.21) под $\chi'(\omega)$ фактически подразумевается $\chi'(\omega) - \chi'(\infty)$. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) - \chi'(\infty) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u\chi''(u)}{u^2 - \omega^2} du, \\ \chi''(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(u) - \chi'(\infty)}{u^2 - \omega^2} du. \end{aligned} \quad (44.22)$$

Это и есть соотношения Крамерса — Кронига. Более полное обсуждение этого вопроса можно найти в литературе, где показано, что $\chi''(\infty) = 0$ и что следует брать главные значения интегралов в случае наличия сингулярностей в подынтегральных выражениях. Предельное значение $\chi''(\infty)$ для любого случая вытекает из соотношений (44.22).

Задача 44.1. Найти $\chi''(\omega)$, если известно, что $\chi'(\omega) = 1/(1 + \omega^2\tau^2)$.

§ 45. Свойства сильно разреженных газов ¹⁾

В этом параграфе рассматриваются газы при давлениях в так называемой области Кнудсена, которые столь низки, что средняя длина свободного пробега молекулы больше, чем линейные размеры сосуда. Знакомство с поведением газов при подобных давлениях имеет важное значение для расчетов высоковакуумной аппаратуры.

Поток молекул через отверстие

Для кнудсеновской области давлений нет необходимости решать гидродинамическую задачу для потока, чтобы найти скорость истечения молекул газа. Надо просто рассчитать частоту ν , с которой молекулы ударяются о единицу площади стенки сосуда в единицу времени. Известно, что ν равно

$$\nu = \frac{1}{4} N \overline{|v|}, \quad (45.1)$$

где N — концентрация и $\overline{|v|}$ — средняя скорость молекул газа. Чтобы доказать справедливость формулы (45.1), рассмотрим куб с ребром единичной длины, содержащей N молекул. Каждая молекула ударяется о грань $+x$ куба $\frac{1}{2} \overline{|v_x|}$ раз в единицу времени, так что всего об эту поверхность в единицу времени ударяется $\frac{1}{2} N \overline{|v_x|}$ молекул.

Теперь следует выразить среднее значение компоненты скорости $\overline{|v_x|}$ через среднее значение модуля полной скорости $\overline{|v|}$. Компонента $v_x = v \cos \theta$; поэтому для искомой

¹⁾ См., например, [86, 87].

связи необходимо определить среднее значение $\cos \theta$ по полусфере, а именно:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{2\pi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{2\pi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta} = \frac{1}{2}. \quad (45.2)$$

Поэтому $|\overline{v_x}| = 1/2 |\overline{v}|$ и

$$v = \frac{1}{4} N |\overline{v}|.$$

В случае максвелловского распределения скоростей имеем

$$|\overline{v}| = \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2}. \quad (45.3)$$

Удобно выразить результаты через плотность газа при давлении, равном единице; пусть оно равно p_1 . Для идеального газа имеем

$$pV = NVkT, \quad (45.4)$$

где N — концентрация. Плотность равна

$$NM = \frac{pM}{kT}, \quad (45.5)$$

так что

$$p_1 = \frac{NM}{p} = \frac{M}{kT}. \quad (45.6)$$

Используя этот результат, получаем

$$v = \frac{pp_1}{4M} \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{p}{M} \left(\frac{p_1}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (45.7)$$

Термодиффузия

Рассмотрим два соединенных друг с другом сосуда, давление газа в которых лежит в кнудсеновской области. Газ в одном сосуде находится при давлении p_1 и температуре T_1 , а в другом — при давлении p_2 и температуре T_2 . Условием нулевого результирующего потока между сосудами является

$$v(1 \rightarrow 2) = v(2 \rightarrow 1),$$

или

$$p_1^2 \rho_1 (1) = p_2^2 \rho_1 (2); \quad (45.8)$$

чтобы последнее соотношение имело место, должно выполняться соотношение

$$\frac{p_1^2}{T_1} = \frac{p_2^2}{T_2}. \quad (45.9)$$

Поэтому даже при $p_1 = p_2$ газ будет перетекать из более холодного сосуда в более теплый.

*Скорость истечения газа через отверстие
при $T_1 = T_2$*

В физике высокого вакуума поток газа часто измеряют величиной q — объемом газа при единичном давлении, протекающего за единицу времени.

Пусть φ — число молекул, протекающих за единицу времени, а V_1 — объем, приходящийся на молекулу и измеренный при давлении, равном единице. Тогда

$$V_1 = \frac{M}{\rho_1}.$$

Учитывая соотношение (45.6), получаем

$$q = \frac{\varphi M}{\rho_1} = \varphi k T. \quad (45.10)$$

Комбинируя равенства (45.7) и (45.10), находим для изотермического потока

$$q = \frac{A}{(2\pi\rho_1)^{1/2}} (p_2 - p_1); \quad (45.11)$$

здесь A — площадь отверстия.

*Течение газа через длинную трубку
длиной l и диаметром d*

Предположим, что молекулы, ударяющиеся о внутреннюю стенку трубки, отражаются во всех направлениях; это значит, что отражение молекул от поверхности принимается диффузным. Таким образом, трубке передается некоторый результирующий импульс, для компенсации которого нужно приложить некоторое давление.

Предположим далее, что u — компонента скорости молекул газа перед столкновением со стенкой, параллельная поверхности последней. Можно *оценить* импульс, сообщаемый стенке в единицу времени, считая приближенно, что каждое столкновение со стенкой сообщает ей импульс $M\bar{u}$. Поток частиц, движущихся внутри трубки, равен $NA\bar{u}$, где A — площадь сечения отверстия. Частота, с которой частицы ударяются о стенку, равна, в силу (45.7),

$$\frac{p}{M} \left(\frac{\rho_1}{2\pi} \right)^{1/2} \pi l d,$$

так что передаваемый стенке импульс будет

$$\frac{p}{M} \left(\frac{\rho_1}{2\pi} \right)^{1/2} \pi l d M \bar{u} = A \Delta p, \quad (45.12)$$

где Δp — разность давлений. Таким образом,

$$\bar{u} = \frac{\Delta p}{p} \left(\frac{2\pi}{\rho_1} \right)^{1/2} \frac{A}{\pi l d}, \quad (45.13)$$

и поток частиц в единицу времени равен

$$\varphi = NA^2 \left(\frac{2\pi}{\rho_1} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi l d} \frac{\Delta p}{p}. \quad (45.14)$$

Используя соотношения $p = NkT$ и $q = \varphi kT$, получаем

$$q = \frac{\pi}{16} \frac{d^3}{l} \left(\frac{2\pi}{\rho_1} \right)^{1/2} \Delta p. \quad (45.15)$$

Точный результат, который можно получить, если усреднение провести более осторожно, отличается от формулы (45.15) тем, что вместо коэффициента $\pi/16$ он содержит коэффициент $1/6$. Это приводит к несущественному различию в окончательных результатах.

Скорость откачки

Скорость откачки S определяется как относительная скорость уменьшения давления, умноженная на величину откачиваемого объема:

$$S = - \frac{V}{p} \frac{dp}{dt} = - \frac{1}{p} \frac{d(pV)}{dt}. \quad (45.16)$$

Импеданс (сопротивление) соединения по аналогии с законом Ома определяется формулой

$$Z_T = \frac{\Delta p}{q}, \quad (45.17)$$

„Газопроводность“ определяется как величина, обратная импедансу

$$S_T = \frac{1}{Z_T}. \quad (45.18)$$

Теорема. Насос со скоростью откачки S_1 и соединительная трубка с „газопроводностью“ S_T эквивалентны насосу с более низкой скоростью откачки S_2 , где

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_T}. \quad (45.19)$$

Доказательство. Сначала заметим, что

$$p_1 S_1 = q, \quad p_2 S_2 = q, \quad (45.20)$$

так как

$$pS = - \frac{d(pV)}{dt} = -kT \frac{d(NV)}{dt} = kT\varphi = q.$$

Далее,

$$q = \frac{p_2 - p_1}{Z_T} = \frac{q}{Z_T} \left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1} \right); \quad (45.21)$$

следовательно,

$$Z_T + \frac{1}{S_1} = \frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_T} + \frac{1}{S_1}. \quad (45.22)$$

Задача 45.1. Показать, что для воздуха при температуре 20°C „газопроводность“ трубки (в литрах в секунду) приблизительно дается формулой

$$S_T \approx \frac{12d^3}{l + (4/3)d},$$

где длина l и диаметр d трубки выражены в сантиметрах; мы попытались внести поправку на граничные эффекты для трубки конечной длины, считая ее концы двумя „сторонами“ отверстия, последовательно соединенными с трубкой.

Задача 45.2. Найти скорость откачки, требуемую для поддержания давления 10^{-4} мм рт. ст. на одном конце цилиндрического канала диаметром 1 мм и длиной 4 мм; другой конец канала связан с атмосферой.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Метод перевала¹⁾

Нами были выведены функции распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна с использованием большого канонического ансамбля. Эти функции распределения можно вывести при использовании канонического ансамбля с помощью метода перевала, предложенного Дарвином и Фаулером. Сначала мы кратко обсудим математический метод, а затем в качестве примера применим его к задаче Ферми — Дирака.

Прежде всего рассмотрим интеграл

$$\Im = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)^N}{z^M} dz, \quad (\text{A.1})$$

где N и M — очень большие целые числа, $f(z)$ — монотонно возрастающая аналитическая функция z и $f(0) = 1$. Интегрирование проводится по любому замкнутому контуру вокруг начала координат на плоскости комплексной переменной z внутри круга сходимости $f(z)$. По мере удаления от нуля вдоль вещественной оси в положительном направлении фактор $1/z^M$ быстро и монотонно убывает от первоначального бесконечно большого положительного значения. Множитель $f(z)^N$ при $z = 0$ имеет значение, равное 1, а затем монотонно возрастает с ростом z .

В интересующих нас здесь задачах можно предположить, что подынтегральное выражение $f(z)^N/z^M$ имеет один минимум на вещественной оси и этот минимум является очень резким, так как N и M — большие числа. Положение минимума обозначим через z_0 . Так как подынтегральное выражение

¹⁾ См., например, [13].

Импеданс (сопротивление) соединения по аналогии с законом Ома определяется формулой

$$Z_T = \frac{\Delta p}{q}. \quad (45.17)$$

„Газопроводность“ определяется как величина, обратная импедансу

$$S_T = \frac{1}{Z_T}. \quad (45.18)$$

Теорема. Насос со скоростью откачки S_1 и соединительная трубка с „газопроводностью“ S_T эквивалентны насосу с более низкой скоростью откачки S_2 , где

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_T}. \quad (45.19)$$

Доказательство. Сначала заметим, что

$$p_1 S_1 = q, \quad p_2 S_2 = q, \quad (45.20)$$

так как

$$pS = - \frac{d(pV)}{dt} = -kT \frac{d(NV)}{dt} = kT\varphi = q.$$

Далее,

$$q = \frac{p_2 - p_1}{Z_T} = \frac{q}{Z_T} \left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1} \right); \quad (45.21)$$

следовательно,

$$Z_T + \frac{1}{S_1} = \frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_T} + \frac{1}{S_1}. \quad (45.22)$$

Задача 45.1. Показать, что для воздуха при температуре 20°C „газопроводность“ трубки (в литрах в секунду) приблизительно дается формулой

$$S_T \approx \frac{12d^3}{l + (4/3)d},$$

где длина l и диаметр d трубки выражены в сантиметрах; мы попытались внести поправку на граничные эффекты для трубки конечной длины, считая ее концы двумя „сторонами“ отверстия, последовательно соединенными с трубкой.

Задача 45.2. Найти скорость откачки, требуемую для поддержания давления 10^{-4} мм рт. ст. на одном конце цилиндрического канала диаметром 1 мм и длиной 4 мм; другой конец канала связан с атмосферой.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Метод перевала¹⁾

Нами были выведены функции распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна с использованием большого канонического ансамбля. Эти функции распределения можно вывести при использовании канонического ансамбля с помощью метода перевала, предложенного Дарвином и Фаулером. Сначала мы кратко обсудим математический метод, а затем в качестве примера применим его к задаче Ферми — Дирака.

Прежде всего рассмотрим интеграл

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)^N}{z^M} dz, \quad (\text{A.1})$$

где N и M — очень большие целые числа, $f(z)$ — монотонно возрастающая аналитическая функция z и $f(0) = 1$. Интегрирование проводится по любому замкнутому контуру вокруг начала координат на плоскости комплексной переменной z внутри круга сходимости $f(z)$. По мере удаления от нуля вдоль вещественной оси в положительном направлении фактор $1/z^M$ быстро и монотонно убывает от первоначального бесконечно большого положительного значения. Множитель $f(z)^N$ при $z=0$ имеет значение, равное 1, а затем монотонно возрастает с ростом z .

В интересующих нас здесь задачах можно предположить, что подынтегральное выражение $f(z)^N/z^M$ имеет один минимум на вещественной оси и этот минимум является очень резким, так как N и M — большие числа. Положение минимума обозначим через z_0 . Так как подынтегральное выражение

¹⁾ См., например, [13].

является аналитической функцией, минимум не может быть абсолютным, а представляет собой седловую точку. Значение подынтегрального выражения резко убывает, когда мы отходим от вещественной оси при z_0 .

На положительной части вещественной оси имеем

$$e^{g(z)} = \frac{f(z)^N}{z^M}. \quad (\text{A.2})$$

Минимум при $z = z_0$ определяется соотношением

$$g'(z_0) = -\frac{M}{z_0} + N \frac{f'(z_0)}{f(z_0)} = 0. \quad (\text{A.3})$$

В этой точке имеем

$$g''(z_0) = \frac{M}{z_0^2} + N \left(\frac{f''(z_0)}{f(z_0)} - \frac{f'(z_0)^2}{f(z_0)^2} \right). \quad (\text{A.4})$$

При очень малом приращении z вдоль мнимой оси, равном iy , вблизи точки $z = z_0$, подынтегральное выражение имеет вид

$$z_0^{-M} f(z_0)^N \exp \left\{ -\frac{1}{2} y^2 g''(z_0) \right\}. \quad (\text{A.5})$$

Если $g''(z_0)$ достаточно велико, то

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &\approx \frac{1}{2\pi i} z_0^{-M} f(z_0)^N \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} y^2 g''(z_0) \right\} i dy = \\ &= z_0^{-M} f(z_0)^N [2\pi g''(z_0)]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Это и есть требуемый результат, хотя количественного исследования применимости этого метода не проводилось.

Рассмотрим теперь задачу с распределением Ферми — Дирака. Из соотношений (19.1) — (19.6) следует, что обычная статистическая сумма для канонического ансамбля, состоящего из N частиц, определяется величиной

$$Z' = \prod_i (1 + z_i), \quad z_i = e^{-\epsilon_i/\tau}. \quad (\text{A.7})$$

Члены этого произведения однородны и имеют один и тот же порядок N для всех z_i . Это указывает, что занято N состояний. Нужный член получается методом вычетов. Положим

$$f(\zeta) = \prod_i (1 + \zeta z_i); \quad (\text{A.8})$$

тогда корректная статистическая сумма будет равна

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(\zeta)}{\zeta^{N+1}} d\zeta, \quad (\text{A.9})$$

где контур интегрирования включает лишь одну особенность в начале координат.

Оценим интеграл (A.9), используя метод перевала. Положим

$$e^{g(\zeta)} = \frac{f(\zeta)}{\zeta^{N+1}}. \quad (\text{A.10})$$

Используя соотношение (A.6), получаем

$$\ln Z = -(N+1) \ln \zeta + \ln f(\zeta) - \frac{1}{2} \ln [2\pi g''(\zeta)].$$

Член с $\ln(2\pi g''(\zeta))$ можно опустить, если N достаточно велико; можно также пренебречь единицей по сравнению с N . Определим ζ в соответствии с (A.3), находя непосредственно

$$-\frac{N}{\zeta} + \sum_i \frac{z_i}{1 + \zeta z_i} = 0,$$

или

$$N = \sum_i \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{z_i/\tau} + 1},$$

так что $1/\zeta$ играет точно ту же роль, что и $e^{-\mu/\tau}$ при выводе в § 19 распределения Ферми—Дирака с использованием большой статистической суммы.

Б. Разрывный множитель Дирихле¹⁾

Разрывный множитель Дирихле широко используется как математический прием в задачах, включающих распределения вероятностей. Множитель Дирихле является основой успешного применения метода Маркова к общим задачам теории случайных блужданий, разработанного Чандрасекаром. Здесь будет рассмотрен более простой пример о влиянии давления на спектральные линии (Маргенау). Определим прежде всего множитель Дирихле.

¹⁾ См., например, [17, 88].

Найдем интегральное представление для функции

$$\begin{aligned} f(x) &= 1, & x_0 - \delta < x < x_0 + \delta, \\ f(x) &= 0, & \text{вне этой области.} \end{aligned} \quad (\text{Б.1})$$

Используя интеграл Фурье (27.1), получаем

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{iu(t-x)} dt. \quad (\text{Б.2})$$

Подставив в (Б.2) вместо $f(t)$ ее значение по (Б.1) и проинтегрировав по t . Найдем

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{\sin u\delta}{u} e^{iu(x_0-x)}. \quad (\text{Б.3})$$

Это и есть разрывный множитель Дирихле.

Приведем теперь конкретный пример применения этого метода. Рассмотрим оптически активный атом, который находится в газе, состоящем из атомов другого сорта. Эти атомы газа рассматриваются как источники стационарных возмущений. Предположим, что стационарный возбудитель i , находясь на расстоянии r_i от оптически активного атома, сдвигает спектроскопическую частоту последнего на величину

$$\Delta\nu_i = \frac{\alpha}{r_i^6}. \quad (\text{Б.4})$$

Предположим также, что n посторонних атомов беспорядочно распределены в объеме V . Если все частоты измерять от положения линии при давлении, равном нулю, то интенсивность в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ с точностью до коэффициента пропорциональности равна вероятности того, что величина

$$\sum_{i=1}^n \Delta\nu_i = \alpha \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{r_i}\right)^6 \quad (\text{Б.5})$$

попадает в интересующий нас интервал частот. Это означает, что

$$I(\nu) d\nu = \left(\frac{4\pi}{V}\right)^n \int dr_1 \dots dr_n r_1^2 r_2^2 \dots r_n^2, \quad (\text{Б.6})$$

где интеграл берется по интервалам переменных r , определенных неравенствами

$$v - \frac{dv}{2} < \sum_{i=1}^n \frac{\alpha}{r_i^6} < v + \frac{dv}{2}. \quad (\text{Б.7})$$

Непосредственно учесть эти ограничения на область интегрирования представляется весьма затруднительным. Однако если ввести разрывный множитель Дирихле, который равен единице в интервале (Б.7) и нулю вне этого интервала, то можно производить интегрирование по всем значениям r . Тогда (Б.6) принимает вид

$$I(v) dv = \frac{1}{\pi} \left(\frac{4\pi}{V} \right)^n \int dr_1 \dots dr_n r_1^2 \dots r_n^2 \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{\sin\left(\frac{1}{2} u dv\right)}{u} e^{-i\nu u + i\alpha u \sum (1/r_i^6)}, \quad (\text{Б.8})$$

где интегрирование по всем r проводится по объему V . Таким образом, все интегрирования по r можно существенно упростить. Пусть $dv \rightarrow 0$, так что $\sin\left(\frac{1}{2} u dv\right)/u \rightarrow dv/2$. Тогда

$$I(v) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4\pi}{V} \right)^n \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-i\nu u} \left\{ \int e^{i\alpha u/r^6} r^2 dr \right\}^n. \quad (\text{Б.9})$$

Заметим, что можно записать

$$V' = \int_0^R (1 - e^{i\alpha u/r^6}) r^2 dr, \quad (\text{Б.10})$$

где $4\pi R^3/3 = V$. Если ввести обозначение $n_1 = n/V$ и взять предел для V , возрастающего с ростом n , при условии постоянства n_1 , то получим

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{4\pi n_1 V'}{n} \right)^n = e^{-4\pi n_1 V'}, \quad (\text{Б.11})$$

так что

$$I(v) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-i\nu u} e^{-4\pi n_1 V'(u)}. \quad (\text{Б.12})$$

Отсюда путем непосредственного интегрирования находим

$$V'(u) = \frac{(2\pi\alpha u)^{1/2}}{6} (1 - i), \quad (\text{Б.13})$$

и, наконец,

$$I(\nu) = \xi \nu^{-3/2} e^{-\pi \xi^2 / \nu}, \quad \xi = 2\pi\alpha^{1/2} \frac{n_1}{3}. \quad (\text{Б.14})$$

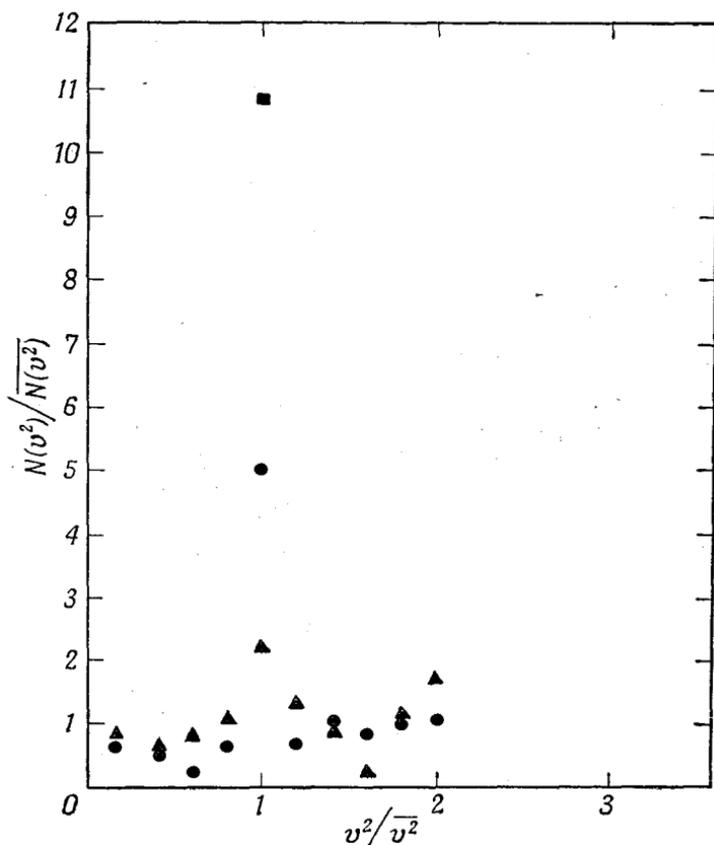
В. Решения задач молекулярной динамики с помощью электронных счетных машин

Недавно было показано, что быстродействующие электронные счетные машины можно использовать для получения интересной и полезной информации о движении большого количества взаимодействующих частиц. Обсудим здесь только работу Альдера и Уэйнрайта [89]. Их результаты показывают в наиболее наглядной форме процесс достижения равновесия.

В большинстве их работ точно рассматривалось движение 100 твердых сферических частиц в кубическом ящике. Использовались периодические граничные условия; система в кубическом ящике окружена со всех сторон другими подобными ящиками, так что когда одна частица покидает центральный ящик, другая — входит в него с противоположной стороны. Здесь мы будем ссылаться лишь на некоторые уже рассмотренные выше задачи. Следует ожидать, что очень многие задачи из теории неравновесных процессов, явлений переноса, а также равновесных процессов будут рассмотрены подобным образом в будущем.

Чаще всего используется начальное условие, согласно которому все молекулы имеют скорости, одинаковые по величине, но со случайными направлениями. На фиг. 26 показано, как такое распределение скоростей переходит в распределение Максвелла — Больцмана для 100 твердых сферических частиц в объеме, в 14,14 раза большем, чем объем наиболее плотно упакованных твердых сферических частиц. На этом графике приведена зависимость отношения числа частиц с заданной энергией (или квадратом скорости) к равновесному числу частиц при той же энергии от отношения энергии к средней энергии. Это означает, что величины, отложенные на рассматриваемом графике, нормированы таким образом, чтобы при равновесии систему опи-

сывала горизонтальная линия с ординатой, равной 1. Первоначально все частицы имеют одинаковую энергию (на графике показано квадратиком). Распределение после 60

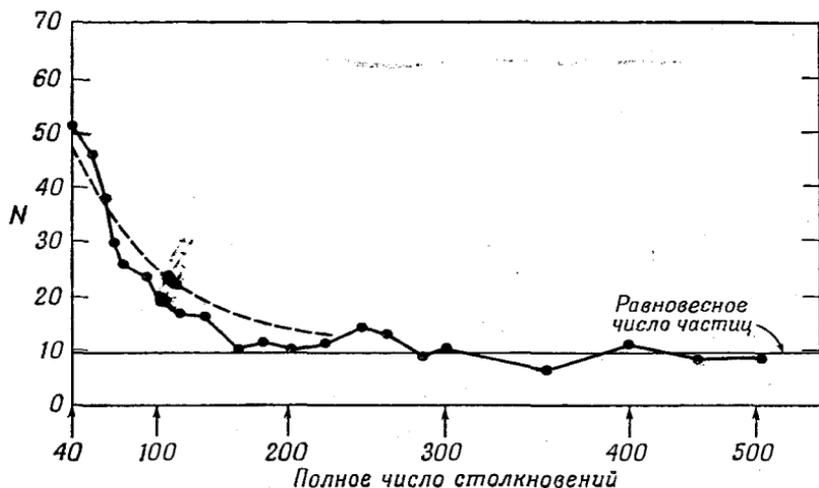


Фиг. 26. Переход от начального однородного распределения скоростей к распределению Максвелла—Больцмана для системы из 100 твердых сферических частиц.

■ — начальное состояние; ● — после 60 столкновений; ▲ — после 150 столкновений.

столкновений показано кружками, а после 150 столкновений — треугольниками. Мы видим, что когда все частицы системы претерпели в совокупности 150 столкновений, каждая сферическая частица испытала в среднем лишь три столкновения. Вскоре после 150 столкновений

устанавливается приближенное равновесие по кинетической энергии, хотя все еще имеют место большие флуктуации. Как будет показано, H -функция не испытывает столь больших флуктуаций, и после примерно 150 столкновений она уже достигает равновесного значения. Следовательно, для твердых сферических частиц в среднем нужно всего лишь около трех столкновений, чтобы было достигнуто равновесное

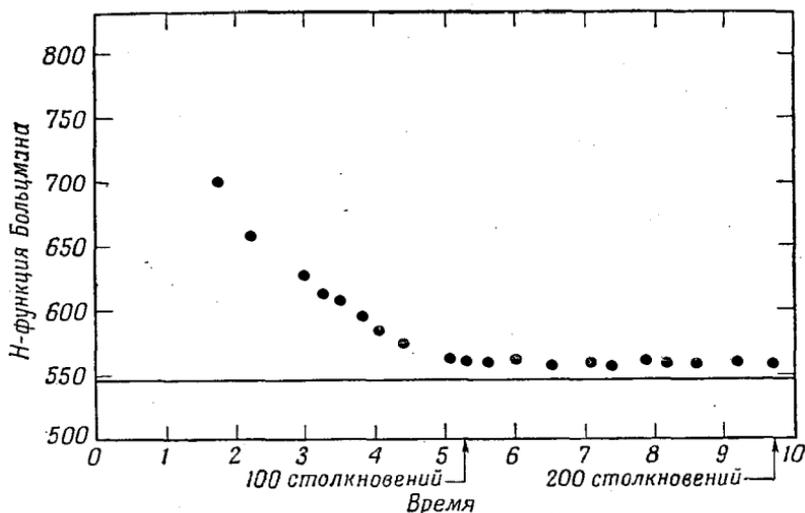


Фиг. 27. Число частиц в некотором интервале вблизи начальной скорости для системы из 100 частиц как функция от полного числа столкновений.

распределение скоростей, т. е. это равновесие устанавливается чрезвычайно быстро. Этот вывод находится в хорошем согласии с аналитическим решением уравнения Больцмана.

На фиг. 27 проводится прямое сравнение численных расчетов для системы из 100 частиц (точки, соединенные отрезками прямых) и решения уравнения Больцмана (штриховая кривая) для рассасывания центрального энергетического пика при объеме, в 32 раза большем, чем объем при наиболее плотной упаковке сферических частиц. Начальным состоянием системы из 100 частиц выбрано состояние, в которое приходит система, претерпев 40 столкновений, когда пик распределения имеет примерно ту же высоту,

что и первоначальный пик для случая, когда решается уравнение Больцмана. Кривые, соответствующие приближению к состоянию равновесия, достаточно хорошо согласуются между собой.



Фиг. 28. Приближение H -функции Больцмана к равновесному значению.

Когда распределение скоростей определено, легко рассчитать и H -функцию по формуле

$$H = \int f(v) \ln f(v) dv = \sum_{i=1}^N n_i(v^2) \ln \frac{n_i(v^2)}{4\pi v_i^2 \Delta v_i}, \quad (\text{B.1})$$

где $n_i(v^2)$ — число частиц, квадраты скоростей которых отличаются в пределах интервала Δv_i . На фиг. 28 показано быстрое монотонное убывание этой H -функции для системы из 100 твердых сферических частиц от ее начального значения, когда все квадраты скоростей были одинаковыми; при этом объем системы в 14,14 раза больше объема частиц при наиболее плотной упаковке. Горизонтальная линия на фиг. 28 представляет собой равновесное значение H -функции (544,6) в произвольно выбранных единицах, т. е. значение H , которое получается, если в формулу (B.1)

подставить максвелловское распределение скоростей. Как можно показать, причиной того, что значение N , рассчитанное для системы из 100 частиц, несколько выше равновесного значения, является отсутствие частиц с высокими энергиями. Так, если предположить, что равновесным распределением является распределение Масквелла — Больцмана, из которого исключены энергии, примерно в 4 — 5 раз большие средней, то соответствующее ему равновесное значение N -функции будет находиться по соседству со значениями, показанными на графике точками. Из фиг. 28 видно, что N -функция принимает равновесное значение весьма быстро, за время, равное примерно удвоенному времени столкновения.

Г. Теорема вириала

Теорема вириала представляет интерес главным образом в связи с более элементарными методами рассмотрения свойств реальных газов. В качестве литературы по новейшим более совершенным методам рекомендуется книга Тер-Хаара [6].

Пусть x, y, z — координаты центра молекулы, а X, Y, Z — компоненты силы F , действующей на молекулу. Тогда

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X, \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = Y, \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = Z. \quad (\Gamma.1)$$

Производя те же математические выкладки, что и в § 31, получаем

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{4} m \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - \frac{1}{2} Xx. \quad (\Gamma.2)$$

Аналогичным путем можно получить соотношения и для других компонент. Объединяя эти соотношения, получаем для кинетической энергии молекулы

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{4} m \frac{d^2}{dt^2} (r^2) - \frac{1}{2} F \cdot r. \quad (\Gamma.3)$$

Проведем теперь суммирование по всем молекулам газа и усредним полученную величину по промежутку времени T , который принимается достаточно большим. Член $d^2(r^2)/dt^2$

при усреднении обращается в нуль, поскольку интегрирование дает

$$\frac{1}{T} \int_0^T \sum \frac{d^2}{dt^2} (r^2) dt = \frac{1}{T} \left[\sum \frac{d}{dt} r^2 \right]_0^T, \quad (\Gamma.4)$$

и выражение в скобках будет одного и того же порядка при $t=T$ и при $t=0$. Тогда

$$\frac{1}{2} \overline{\sum m \dot{v}^2} = -\frac{1}{2} \overline{\sum \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}}. \quad (\Gamma.5)$$

Выражение в правой части (Г.5) называется *вириалом*; само же это соотношение называется теоремой вириала.

Вириал состоит из двух частей; вклад в вириал вносят, с одной стороны, стенки сосуда и, с другой — межмолекулярные силы. Вклад в вириал, возникающий от стенок сосуда, легко рассчитать. Представим себе газ, заключенный в ящик, который имеет форму куба со стороной L и объемом $V=L^3$. Если давление равно p , то величина $\sum X$ на грани сосуда $x=L$ равна $-pL^2$, а величина $\sum Xx$ равна $-pV$; при $x=0$ величина $\sum Xx$ равна нулю. Другие пары сил внесут такую же долю, так что член, зависящий только от стенок сосуда, равен

$$-\frac{1}{2} \overline{\sum \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}} = \frac{3}{2} pV. \quad (\Gamma.6)$$

Тогда для идеального газа из N молекул на основании (Г.5) получаем обычный результат

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2}. \quad (\Gamma.7)$$

Предположим теперь, что две молекулы отталкиваются друг от друга с силой $f(r)$. Рассчитав вириал, связанный с этой силой, найдем величину $-\frac{1}{2} \sum f(r)r$, где суммирование проводится по всем парам молекул. Теорему вириала можно теперь записать в виде

$$\frac{1}{2} Nm \overline{v^2} = \frac{3}{2} pV - \frac{1}{2} \sum r f(r). \quad (\Gamma.8)$$

Проведем теперь суммирование по всем парам молекул. Число таких пар равно $\frac{1}{2}N(N-1) \approx \frac{1}{2}N^2$. Полное число пар, расстояния между молекулами в которых лежат в интервале от r до $r + dr$, равно $\frac{1}{2}N^2 4\pi r^2 dr/V$, если молекулы распределены совершенно беспорядочно. Но мы примем, что молекулы распределены в соответствии с каноническим распределением $e^{-E(r)/\tau}$, где

$$E(r) = \int_r^{\infty} f(r) dr.$$

Тогда число пар молекул, расстояние между которыми равно r , будет

$$\frac{2\pi N^2 r^2}{V} e^{-E(r)/\tau} dr,$$

если мы имеем дело с силами, радиус действия которых мал по сравнению со средним расстоянием между молекулами, так что в первом приближении относительно объема можно пренебречь нормировкой. Таким образом, имеем

$$-\frac{1}{2} \sum r f(r) \approx - \int_0^{\infty} \frac{\pi N^2 r^3}{V} f(r) e^{-E(r)/\tau} dr. \quad (\Gamma.9)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Becker R., Theorie der Wärme, Berlin, 1955.
2. Boltzmann L., Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig, vol. 2, 1896—1898.‡
3. Fowler R. H., Statistical mechanics (2nd ed.), Cambridge, 1936.
4. Fowler R. H., Guggenheim E. A., Statistical thermodynamics, New York, 1939. (См. перевод: Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.)
5. Gibbs J. W., Elementary principles in statistical mechanics (Collected works of J. Willard Gibbs, vol. 2, pt. 1), New York, 1931. (См. перевод: Гиббс Дж. В., Основные принципы статистической механики, М., 1946.)
6. ter Haar D., Elements of statistical mechanics, New York, 1954.
7. Хинчин А. Я., Математические основы статистической механики, М., 1951.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1951.
9. Lorentz H. A., Thermodynamics (Lectures on theoretical physics, vol. II), London, 1927—1931. (См. перевод: Лоренц Г. А., Лекции по термодинамике, М., 1947.)
10. Mayer J. E., Goepfert Mayer M., Statistical mechanics, New York, 1940. (См. перевод: Майер Дж., Гепперт-Майер М., Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
11. Rushbrooke G., Introduction to statistical mechanics, Oxford, 1949.
12. Schiff L. I., Quantum mechanics, New York, 1949. (См. перевод: Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1957.)
13. Schrödinger E., Statistical thermodynamics (2nd ed.), Cambridge, 1952. (См. перевод с 1-го издания: Шредингер Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, 1948.)
14. Tolman R. C., The principles of statistical mechanics, Oxford, 1938.

15. Zemansky M. W., Heat and thermodynamics, New York, 1957.
16. Fermi E., Thermodynamics, New York, 1937.
17. Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). (См. перевод: Чандрасекар С., Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.)
18. Pauli W., Rev. Mod. Phys., 13, 203 (1941). (См. перевод: Паули В., Релятивистская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947.)
19. Pauli W., Progr. Theor. Phys., 5, 526 (1950).
20. Overhauser A. W., Phys. Rev., 92, 411 (1953).
21. Kittel C., Phys. Rev., 95, 589 (1954).
22. Carver T., Slichter C. P., Phys. Rev., 92, 212 (1953).
23. Kittel C., Introduction to solid state physics, 2nd. ed., New York, 1956. (См. перевод: Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, М., 1957.)
24. Heine V., Proc. Cambr. Phil. Soc., 52, 546 (1956).
25. Guggenheim E. A., Proc. Roy. Soc., A155, 49, 70 (1936).
26. Van Vleck J. H., The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932, Sec. 24.
27. Price P. J., Phys. Rev., 97, 259 (1955).
28. Blankenbecler R., Am. Journ. Phys., 25, 279 (1957).
29. Keesom W. H., Helium, Amsterdam, 1942. (См. перевод: Кеезом У., Гелий, ИЛ, 1949.)
30. London F., Superfluids, vol. II, New York, 1954.
31. Progress in low temperature physics, I, ed. by Gorter C. J Interscience, 1955.
32. Wigner E. P., Rev. Mod. Phys., 29, 255 (1957). [См. перевод в журнале УФН, 65, 257 (1958).]
33. Fermi E., Elementary particles, New Haven, 1951. (См. перевод: Ферми Э., Элементарные частицы, ИЛ, 1952.)
34. Fermi E., Progr. Theor. Phys., 5, 570 (1950).
35. Lepore J. V., Stuart R. N., Phys. Rev., 94, 1724 (1954).
36. Lepore J. V., Neuman M., Phys. Rev., 98, 1484 (1955).
37. Dirac P. A. M., Principles of Quantum Mechanics, 2nd. ed., Oxford, 1935. (См. перевод: Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, М. — Л., 1937.)
38. Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., 81, 279 (1951).
39. Ramsey N. F., Phys. Rev., 103, 20 (1956).
40. Klein M. J., Phys. Rev., 104, 589 (1956).
41. Abragam A., Proctor W. G., Phys. Rev., 106, 160 (1957).
42. Abragam A., Proctor W. G., Phys. Rev., 109, 1441 (1958). [См. перевод в сборнике ПСФ, № 1 (1959).]

43. Bloch F., Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
44. Klein M., Tisza L., Phys. Rev., **76**, 1861 (1949).
45. Einstein A., Berlin. Berichte, S. 261 (1924); S. 3 (1925).
46. Heisenberg W., Physical principles of the quantum theory, New York, 1930. (См. перевод: Гейзенберг В., Физические основы квантовой теории, ОНТИ, 1933.)
47. Brown R. H., Twiss R. Q., Nature, **177**, 27 (1956).
48. Uspensky J. V., Introduction to mathematical probability, New York, 1937.
49. Wang Ming Chen, Uhlenbeck G. E., Rev. Mod. Phys., **17**, 323 (1945).
50. Rice S. O., Bell System Techn. Journ., **23**, 282 (1944); **24**, 46 (1945).
51. Moyal J. E., Journ. Royal Statist. Soc., **B11**, 150 (1949).²
52. Morse P. M., Feshbach H., Methods of theoretical physics, New York., 1953. (См. перевод: Морс П., Фешбах Г., Методы теоретической физики, т. I, ИЛ, 1958.)
53. Lawson J., Uhlenbeck G. E., Threshold noise signals, New York, 1950.
54. Nyquist H., Phys. Rev., **32**, 110 (1928).
55. Johnson J. B., Phys. Rev., **32**, 97 (1928).
56. McCombie C. W., Rep. Progr. Phys., **16**, 266 (1953).
57. De Haan B., Nouvelles tables d'integrales définies, Leyden 1867.
58. Milatz J. M. W., Van Zolingen J. J., Physica, **19**, 181 (1953).
59. Uhlenbeck G. E., Ornstein L. S., Phys. Rev., **36**, 823 (1930)
60. Westgren A., Zs. phys. Chem. **92**, 750 (1918).
61. Casimir H., Rev. Mod. Phys., **17**, 343 (1945).
62. Onsager H., Phys. Rev., **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
63. Callen H., Phys. Rev., **73**, 1349 (1948).
64. Prigogine I., Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Liège, 1947.
65. de Groot S. R., Thermodynamics of irreversible processes, New York, 1951. (См. перевод: Де-Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)
66. Klein M. J., Meijr P. H. E., Phys. Rev., **96**, 250 (1954).
67. Klein M. J., A Note on the Domain of Validity of the Principle, of Minimum Production, Brussels Colloquium, 1956, не опубликовано.
68. Van Hove L., Physica, **21**, 517 (1955).
69. Coester F., Phys. Rev., **84**, 1259 (1951).

70. Stückelberg E. C. G., *Helv. Phys. Acta*, **25**, 577 (1952).
71. Durbin, Loar, Steinberger, *Phys. Rev.*, **83**, 646 (1951).
72. Einstein A., *Phys. Zs.*, **18**, 121 (1917).
73. Stobbe M., *Ann. d. Phys.*, **7**, 661 (1930).
74. van Roosbroeck W., Shockley W., *Phys. Rev.*, **94**, 1558 (1954). -
75. Weisskopf V., *Phys. Rev.*, **52**, 295 (1937).
76. Blatt J. M., Weisskopf V. F., *Theoretical nuclear physics*, New York—London, 1952. (См. перевод: «Блатт Дж., Вайскопф В., Теоретическая ядерная физика, ИЛ, 1954.)
77. Koringa J., *Physica*, **16**, 601 (1950).
78. Heitler W., Teller E., *Proc. Roy. Soc.*, **A155**, 637 (1936).
79. Chapman S., Cowling T. G., *Mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge, 1939.
80. Chambers R. G., *Proc. Phys. Soc.*, **A65**, 458 (1952).
81. Shockley W., *Phys. Rev.*, **79**, 191 (1950).
82. Heine V., *Phys. Rev.*, **107**, 431 (1957).
83. Kramers H. A., *Atti congr. intern. fis. Como*, **2**, 545 (1927).
84. Kronig R. L., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **12**, 547 (1926).
85. MacDonald J. R., Brachman M. K., *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 393 (1956).
86. Knudsen M., *Kinetic theory of gases*, London, 1946.
87. Loeb L., *Kinetic theory of gases*, New York, 1934.
88. Margenau H., *Phys. Rev.*, **48**, 755 (1935).
89. Alder B., Wainwright T., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957); Wainwright T., Alder B., *Nuovo Cimento* **9**, Suppl. № 1, 116 (1958).
90. Goldstein H., *Classical mechanics*, Cambridge, Mass., 1953.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора перевода	5
Предисловие автора	7

Часть I

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Сведения из классической механики	9
§ 2. Системы и ансамбли	14
§ 3. Теорема Лиувилля	19
§ 4. Микроканонический ансамбль	23
§ 5. Понятие энтропии в статистической механике	28
§ 6. Элементарный пример функции распределения вероятности и энтропии	34
§ 7. Условия равновесия	40
§ 8. Связь между статистическими и термодинамическими величинами	46
§ 9. Вычисление энтропии идеального газа с помощью микроканонического распределения	51
§ 10. Некоторые сведения из квантовой механики	56
§ 11. Канонический ансамбль	63
§ 12. Термодинамические функции для канонического распределения	69
§ 13. Максвелловское распределение скоростей и закон равномерного распределения энергии по степеням свободы	77
§ 14. Большой канонический ансамбль	82
§ 15. Химический потенциал системы во внешнем поле	88
§ 16. Химические реакции	90
§ 17. Термодинамические свойства двухатомных молекул	93
§ 18. Термодинамическая и статистическая теория процессов намагничивания	100
§ 19. Распределение Ферми — Дирака	109
§ 20. Теплоемкость свободного электронного газа при низких температурах	115
§ 21. Распределение Бозе — Эйнштейна и конденсация бозе-газа	121
§ 22. Излучение абсолютно черного тела и закон излучения Планка	128
§ 23. Матрица плотности и квантовая статистическая механика	133
§ 24. Отрицательные температуры	141

Часть II

**ФЛУКТУАЦИИ, ШУМЫ И ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**

§ 25.	Флуктуации	145
§ 26.	Квазитермодинамическая теория флуктуаций	154
§ 27.	Краткая сводка результатов теории интеграла Фурье и теории случайных процессов	156
§ 28.	Теорема Винера — Хицчина	164
§ 29.	Теорема Найквиста	173
§ 30.	Применения теоремы Найквиста	181
§ 31.	Броуновское движение	189
§ 32.	Уравнение Фоккера — Планка	193
§ 33.	Термодинамика необратимых процессов и соотношения взаимности Онзагера	196
§ 34.	Применение соотношений Онзагера к процессам пере- носа заряда и энергии в однородном проводнике	201
§ 35.	Принцип минимального возникновения энтропии	203

Часть III

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

§ 36.	Детальное равновесие и H -теорема	208
§ 37.	Применения принципа детального равновесия	212
§ 38.	Статистическая механика и модель составного ядра	224
§ 39.	Применение кинетического уравнения к релаксационным проблемам	227
§ 40.	Кинетическое уравнение Больцмана	235
§ 41.	Электро- и теплопроводность электронного газа	239
§ 42.	Изменение электрического сопротивления в магнитном поле	245
§ 43.	Вычисление вязкости с помощью кинетического уравне- ния Больцмана	249
§ 44.	Дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига	251
§ 45.	Свойства сильно разреженных газов	256

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А.	Метод перевала	261
Приложение Б.	Разрывный множитель Дирихле	263
Приложение В.	Решения задач молекулярной динамики с по- мощью электронных счетных машин	266
Приложение Г.	Теорема вириала	270
Литература		273